



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Facultad de Ingeniería Mecánica

División de Estudios de Posgrado

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica

Diseño y Propiedades de los Materiales

Síntesis y caracterización de materiales compuestos nanoestructurados polímero-óxido metálico

TESIS

Que para obtener el grado de
Doctora en Ciencias en Ingeniería Mecánica

Presenta:

M. en C. Nancy Nelly Zurita Méndez

Directores de Tesis:

Doctor en Ciencia de los Materiales
Marco Antonio Espinosa Medina

Doctora en Ciencia de los Materiales
Georgina Carbajal de la Torre



Morelia, Michoacán; enero de 2019

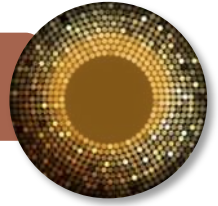
“We can only see a short distance ahead, but we can see plenty there that needs to be done”

Alan Turing
Mathematician (1912-1954)

“Sólo podemos ver poco del futuro, pero lo suficiente para darnos cuenta de que hay mucho por hacer”



Agradecimientos



La riqueza de la vida es rodearse de personas que te hagan sentir bien, que te inspiren, que construyan y te ayuden a ser mejor que ayer. Gracias a mis asesores de tesis: **Dr. Marco Antonio Espinosa Medina y Dra. Georgina Carbajal De la Torre**, he aprendido que la ciencia nunca resuelve un problema sin crear otras interrogantes más y lo divertido que puede ser pasar horas interpretando datos, resultados y razonando soluciones. Siempre les estaré agradecida por su invaluable apoyo y por la confianza que han depositado en mí. Una vez más les ofrezco mi amistad incondicional y reitero la profunda admiración que tengo hacia ustedes.

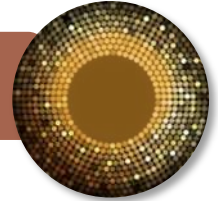
A los miembros de la mesa sinodal: **Dra. Lada Domratcheva Lvova, Dra. Lucía Márquez Pérez, Dra. Miriam Rocío Estévez González**, por todas las aportaciones, sugerencias y observaciones realizadas, lo que enriqueció de forma significativa este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por la beca de manutención otorgada, lo que coadyuvó a realizar este proyecto.

La realización y ejecución de esta investigación se realizó con el apoyo CONACYT de número: CB-2014-01-243236, fondo I0017, en las instalaciones de los laboratorios de Degradación de Materiales y de Química y Físicoquímica de Materiales, ubicados en el laboratorio de Materiales. Edif. J. UMSNH.

Al proyecto de la Red de Bioingeniería.

Dedicatoria



A Dios

Porque día a día descubro tu presencia en todas mis reflexiones, en la armonía del universo y en el amor que solo se describe con tu grandeza como creador de la vida.

A mi esposo Juan Carlos

Porque eres mi apoyo y mi fuerza, porque juntos sumamos y multiplicamos resaltando la mejor parte de nosotros, porque aceptamos nuestros errores y defectos haciéndolos un objetivo de mejora que nos impulsan hacia arriba. Eres mi mejor amigo, un amoroso padre y un ser humano extremadamente valioso. Me siento muy orgullosa y agradecida de ser tu compañera de vida. ¡Te amo!

A mis hijos: Carlos Adrián y Nelly Yunuén

Porque han inundado de luz mi vida con su tierna mirada, son mi presente, mi futuro y lo mejor que me ha pasado; sus risas le dan alegría a nuestro hogar. ¡Verlos crecer es el regalo más bello que Dios me ha dado!

A mis papás: Yolanda Méndez y Trinidad Zurita

Porque con amor e insistencia me enseñaron que los valores son una forma de vida con la que te comprometes para hacer bien las cosas; que el trabajo, sea cual sea, siempre enaltece a las personas y que cada uno define el límite de sus sueños. Me dieron alas y la confianza de que sabría volar y; ¡Heme aquí, sintiéndome plena, satisfecha y feliz! Gracias siempre, por todo.

A mis hermanos: Alex, Lupita y Ricardo

Porque compartimos tantos recuerdos de infancia y tantos sueños de adultos. Con su respaldo y amor me hacen fuerte, victoriosa y me motivan a luchar por mis ideales. Son mis rivales, mis aliados y mis cómplices.

A mis suegros: Teresa Mendoza y Francisco Coyotzi

Por haber forjado al hombre que hoy es mi esposo y al que amo con todo mí ser. Por el apoyo que siempre nos brindan y la seguridad de saber que siempre contaremos con ustedes. Gracias.



Índice

Tema	Página
Glosario	xiii
Abreviaturas empleadas	xv
Resumen	xviii
Abstract	xix
Prefacio	xx
Planteamiento del problema	xxi
Justificación	xxi
Hipótesis	xxii
Objetivos	xxii
Capítulo I. Marco Teórico	1
1.1. Nanomateriales y nanotecnología	1
1.2. Óxidos metálicos	3
1.2.1. Alúmina	5
1.3. Óxidos de metales de transición	7
1.3.1. Hematita	8
1.3.2. Titania	9
1.3.3. Monóxido de níquel	10
1.4. Óxidos metálicos mixtos	11
1.4.1. Aluminato de níquel	11
1.5. Magnetismo	12
1.5.1. Curva de histéresis magnética	14
1.6. Policaprolactona (PCL)	16
1.7. Poliestireno (GPPS)	17
1.8. Materiales compuestos	18
1.8.1. Materiales compuestos óxidos metálicos-poliméricos	22
Capítulo II. Técnicas experimentales	23
2.1. Control de atmósfera en la síntesis química	23
2.1.1. Atmósfera abierta	23
2.1.2. Atmósfera de vacío relativa de -300 mm de Hg	24
2.1.3. Atmósfera inerte	24
2.2. Método sol-gel	25



Tema	Página
2.2.1. Diseño y arreglo experimental	26
2.3. Método de oxidación-reducción (redox)	29
2.3.1. Diseño y arreglo experimental	30
2.4. Preparación de materiales compuestos	31
2.4.1. Método de dispersión en solución	32
2.5. Formación de películas	33
2.5.1. Tratamiento del sustrato	34
2.5.2. Técnica de inmersión Dip Coating	34
2.6. Técnicas de análisis y caracterización	35
2.6.1. Análisis termo-gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)	35
2.6.2. Difracción de rayos X (XRD)	36
2.6.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
2.6.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	37
2.6.5. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	37
2.6.6. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	38
2.6.7. Técnicas de caracterización electroquímica	38
2.6.7.1. Evaluación potenciodinámica (Curvas de Tafel)	39
2.6.7.2. Resistencia a la polarización lineal (LPR)	41
2.6.7.3. Espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)	41
2.7. Evaluaciones generales para control de resultados	42
2.7.1. Papel aluminio comercial empleado	42
2.7.2. Espesor de la película depositada	43
2.7.3. Evaluaciones del sustrato de acero inoxidable 316L	43
2.7.4. Evaluaciones de la PCL	44
2.7.5. Morfología del GPPS	44
Capítulo III. Sistema de partículas Fe₂O₃-Al₂O₃	46
3.1. Sistema de partículas Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ por método sol-gel	46
3.1.1. Análisis FTIR	46
3.1.2. Análisis TGA/DSC	47
3.1.3. Caracterización XRD	49
3.1.4. Caracterización SEM	50
3.1.5. Caracterización TEM	53



Tema	Página
3.1.6. Análisis VSM	54
3.1.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos	56
3.1.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)	56
3.1.7.2. Matriz poliestireno (GPPS)	58
3.1.8. Estudio de los mecanismos de corrosión de los recubrimientos compuestos S-1/PCL, S-2/PCL y S-3/PCL	59
3.2. Sistema de partículas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ por método oxidación-reducción	66
3.2.1. Análisis FTIR	67
3.2.2. Análisis TGA/DSC	68
3.2.3. Caracterización XRD	69
3.2.4. Caracterización SEM	72
3.2.5. Caracterización TEM	77
3.2.6. Análisis VSM	77
3.2.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos	79
3.2.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)	79
3.2.7.2. Matriz poliestireno (GPPS)	81
Capítulo IV. Sistema de partículas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	82
4.1. Sistema de partículas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por método sol-gel	82
4.1.1. Análisis FTIR	82
4.1.2. Análisis TGA/DSC	83
4.1.3. Caracterización XRD	85
4.1.4. Caracterización SEM	88
4.1.5. Caracterización TEM	91
4.1.6. Análisis VSM	92
4.1.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos	93
4.1.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)	94
4.1.7.2. Estudio de los mecanismos de corrosión de los recubrimientos compuestos G-2/PCL	100
4.1.7.3. Matriz poliestireno (GPPS)	101
4.2. Sistema de partículas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por método oxidación-reducción	102
4.2.1. Análisis FTIR	102
4.2.2. Análisis TGA/DSC	103
4.2.3. Caracterización XRD	104



Tema	Página
4.2.4. Caracterización SEM	105
4.2.5. Caracterización TEM	108
4.2.6. Obtención y caracterización de los materiales compuestos	109
4.2.6.1. Matriz policaprolactona (PCL)	109
4.2.6.2. Matriz poliestireno (GPPS)	111
Capítulo V. Sistema de partículas NiO-Al₂O₃	112
5.1. Sistema de partículas NiO-Al ₂ O ₃ por método sol-gel	112
5.1.1. Análisis FTIR	112
5.1.2. Análisis TGA/DSC	113
5.1.3. Caracterización XRD	114
5.1.4. Caracterización SEM	116
5.1.5. Caracterización TEM	119
5.1.6. Análisis VSM	120
5.1.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos	121
5.1.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)	122
5.1.7.2. Matriz poliestireno (GPPS)	122
5.2. Sistema de partículas NiO-Al ₂ O ₃ por método oxidación-reducción	123
5.2.1. Análisis FTIR	124
5.2.2. Análisis TGA/DSC	125
5.2.3. Caracterización XRD	126
5.2.4. Caracterización SEM	127
5.2.5. Análisis XPS	131
5.2.6. Caracterización TEM	132
5.2.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos	133
5.2.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)	133
Capítulo VI. Conclusiones, aplicaciones y trabajo futuro	135
6.1. Conclusiones	135
6.2. Posibles aplicaciones	137
6.2.1. Biomedicina	137
6.2.2. Catálisis	138
6.3. Trabajos futuros	138
Publicaciones	139
Referencias	139



Índice de figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Representación esquemática de la escala nanométrica	1
1.2	Arquitecturas más comunes de las nanoestructuras	2
1.3	Obtención de nanoestructuras por métodos Top Down y Bottom Up	3
1.4	Representación de la banda de conducción y su relación con la banda de valencia en los materiales semiconductores	5
1.5	Estructura de la alúmina en su fase corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6
1.6	Estructura atómica de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8
1.7	Estructuras atómicas de la titania en su fase anatasa y rutilo	9
1.8	Estructura atómica del monóxido de níquel NiO	10
1.9	Estructura atómica del aluminato de níquel NiAl_2O_4	12
1.10	Comportamiento magnético de un material	13
1.11	Curva de histéresis magnética	15
1.12	Curva de histéresis magnética representativa para materiales superparamagnéticos	15
1.13	Clasificación de los polímeros de acuerdo a su degradabilidad	17
1.14	Clasificación de los materiales compuestos	19
1.15	Materiales compuestos reforzados con partículas	20
1.16	Materiales compuestos reforzados con fibras	20
1.17	Materiales compuestos estructurales	20
1.18	Métodos de formación de materiales nanoestructurados	21
2.1	Descripción gráfica de la colocación de gas inerte en las reacciones de síntesis química para obtener los sistemas de óxidos binarios	24
2.2	Representación de las vías de obtención del gel químico por el método sol-gel	26
2.3	Montaje de equipo para la síntesis química de las partículas de óxidos	27
2.4	Diagrama de los procesos sol-gel para la obtención de los tres sistemas de óxidos de óxidos binarios base alúmina	29
2.5	Diagrama de los procesos óxido-reducción para la obtención de los tres sistemas de óxidos de óxidos binarios base alúmina	31
2.6	Ilustración del método por dispersión en solución empleado para la formación de composites	33
2.7	Sustrato metálico de acero inoxidable 316 L	34
2.8	Esquema del proceso de inmersión Dip Coating para obtención de materiales compuestos	35



Figura	Descripción	Página
2.9	Arreglo y conexión de la celda electroquímica utilizada en las caracterizaciones	39
2.10	Gráfico donde se muestran las dos corrientes, catódica (CD) y anódica (AB) para determinar pendientes de Tafel	40
2.11	Difractograma de rayos X obtenido para el papel aluminio utilizado como precursor en la síntesis redox	42
2.12	Espesor aproximado de las películas adheridas al sustrato metálico	43
2.13	Morfología y composición elemental por EDS del sustrato de acero inoxidable	43
2.14	Representación del daño que sufre el acero inoxidable 316L durante la evaluación electroquímica por LPR	44
2.15	Morfología de la PCL en bulto, en película y su degradación electroquímica	45
2.16	Microfotografía SEM del GPPS	45
3.1	Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos sistema S	47
3.2	Curvas TGA/DSC para material S-1, S-2 y S-3	48
3.3	Difractograma de rayos X obtenido para las muestras S-1, S-2 y S-3 a sus diferentes temperaturas de tratamiento térmico	50
3.4	Morfología de las partículas sintetizadas S-1	51
3.5	Morfología de las partículas S-2	52
3.6	Morfología de las partículas sintetizadas S-3	53
3.7	Análisis TEM para sistemas S-1, S-2 y S-3	54
3.8	Curvas de histéresis para los materiales sintetizados por sol-gel (S-1, S-2 y S-3) con temperaturas de calcinación de 1100 °C	55
3.9	Microfotografías SEM del material compuesto S-1/PCL	56
3.10	Análisis EDS del material compuesto S-1/PCL	57
3.11	Microfotografías SEM del material compuesto S-2/PCL	58
3.12	Microfotografías SEM del material compuesto S-1 (800 °C)/GPPS, y S-2 (1100 °C)/GPPS	59
3.13	Comportamiento potenciodinámico de los recubrimientos híbridos de matriz de PCL reforzado con polvos de $Fe_2O_3-Al_2O_3$	61
3.14	Cinéticas de potencial de los recubrimientos híbridos de matriz de PCL reforzado con polvos de $Fe_2O_3-Al_2O_3$	62
3.15	Cinéticas de la resistencia de corrosión de los recubrimientos híbridos de matriz de PCL reforzado con polvos de $Fe_2O_3-Al_2O_3$	63



Figura	Descripción	Página
3.16	Cinéticas de la corriente de corrosión de los recubrimientos híbridos de matriz de PCL reforzado con polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	64
3.17	Resultados de EIS de los recubrimientos compositos en solución de Hank a 37 °C	65
3.18	Resultados de EIS de los recubrimientos compositos en solución de Hank a 37 °C	65
3.19	Resultados EIS de los recubrimientos compositos	66
3.20	Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos mediante síntesis redox	67
3.21	Curvas TGA/DSC para material R-1, R-2 y R-3	68
3.22	Termograma TGA comparativo de las muestras S-3 y R-3	69
3.23	Difractogramas de rayos X de las muestras R-1	70
3.24	Difractogramas de rayos X de las muestras R-2	71
3.25	Difractogramas de rayos X de las muestras R-3	71
3.26	Morfología del sistema de óxidos hematita-alúmina R-1 y sinterizadas a 400 °C	72
3.27	Morfología del sistema de óxidos hematita-alúmina R-1 y sinterizadas a 800 °C	73
3.28	Morfología del sistema de óxidos hematita-alúmina R-1 y sinterizadas a 1100 °C	74
3.29	Vista general de la muestra R-1 sinterizada a 1100°C, y mapeo químico elemental	74
3.30	Morfología para R-2 con tratamientos térmicos	75
3.31	Mapeo químico elemental la composición y homogeneidad de la muestra R-2 sinterizada a 1100 °C	76
3.32	Morfología para R-3 con tratamientos térmicos	76
3.33	Análisis TEM para sistemas R-1, R-2 y R-3	77
3.34	Curvas de histéresis para los materiales R-1, R-2 y R-3	78
3.35	Microestructura del material compuesto con el sistema de óxidos R-1 /PCL.	80
3.36	Microestructura del material compuesto con el sistema de óxidos R-2 (1100 °C)/PCL	80
3.37	Material compuesto formado con refuerzo R-1(800 °C)/GPPS	81
3.38	Material compuesto R-2 (700 °C y 1100 °C)/GPPS	81
4.1	Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos G-1, G-2 y G-3	83

Figura	Descripción	Página
4.2	Curvas obtenidas del análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis sol-gel a condiciones de vacío (G-2) y a condiciones de gas inerte (G-3)	84
4.3	Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis G-1 (600 °C y 1100 °C)	85
4.4	Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis G-2 (350 °C y 1100 °C)	86
4.5	Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis G-3 (650 °C y 1100 °C)	87
4.6	Morfología del sistema de óxidos G-1 (600 °C y 1100 °C)	88
4.7	Morfología del sistema de óxidos G-2 (350 °C y 1100 °C)	89
4.8	Morfología del sistema de óxidos G-3 (650 °C y 1100 °C)	90
4.9	Análisis TEM de los sistemas de óxidos G-1, G-2 y G-3	91
4.10	Curva de histéresis para el material G-3 sinterizado a 1100 °C	92
4.11	Morfología del material compuesto con adición del sistema G-2 en proporción 1.5% y 3.0% y sinterizados a 350 °C y 1100 °C	93
4.12	Comportamiento potenciodinámico del material compuesto PCL/G-2	94
4.13	Resultados EIS del recubrimiento del material compuesto PCL/1.5wt% TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (350 °C)	96
4.14	Resultados EIS del recubrimiento del material compuesto PCL/1.5 wt.% TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (1100 °C)	96
4.15	Resultados EIS del recubrimiento del material compuesto PCL/3.0 wt.% TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (350 °C)	97
4.16	Resultados EIS del recubrimiento del material compuesto PCL/3.0 wt.% TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (1100 °C)	97
4.17	Modelo de circuito equivalente de los mecanismos de corrosión	98
4.18	Imágenes SEM de las muestras corroídas por 48 horas en solución de Hank a 37 °C para los recubrimientos	100
4.19	Morfología del material compuesto con adición del sistema G-3 embebido en matriz de poliestireno	101
4.20	Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos de TiO ₂ -Al ₂ O ₃ obtenidos mediante síntesis oxido-reducción	103
4.21	Curvas obtenidas del análisis termo-gravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis redox a condiciones de vacío (O-2) y a condiciones de gas inerte (O-3)	104
4.22	Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis por oxidación-reducción para el sistema TiO ₂ -Al ₂ O ₃	105



Figura	Descripción	Página
4.23	Morfología del sistema O-1 y sinterizado a 600 °C y 1100 ° C	106
4.24	Morfología del sistema O-2 y sinterizado a 500 °C y 1100 ° C	107
4.25	Morfología del sistema O-3 y sinterizadas a 550 °C y 1100 °C	108
4.26	Análisis TEM de los sistemas de óxidos O-1, O-2 y O-3	109
4.27	Morfología del material compuesto O-2 (1100 °C)/PCL	110
4.28	Morfología del material compuesto O-2 (1100 °C)/GPPS	111
5.1	Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos de NiO-Al ₂ O ₃ obtenidos mediante síntesis sol-gel	113
5.2	Curvas obtenidas del análisis termo-gravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis sol-gel a condiciones de vacío (E-2) y a condiciones de gas inerte (E-3)	114
5.3	Difractogramas de rayos X de los materiales E-1, E-2 y E-3 y sus respectivos tratamientos térmicos	115
5.4	Morfología del sistema de óxidos E-1	116
5.5	Morfología del sistema de óxidos E-2	117
5.6	Morfología del sistema de óxidos E-2 y sinterizada a 1100 °C	118
5.7	Morfología del sistema de óxidos E-3	119
5.8	Análisis TEM de los sistemas de óxidos E-1, E-2 y E-3	120
5.9	Curva de histéresis para el material E-2 sinterizado a 1100 °C	121
5.10	Material compuesto E-2 (600 °C y 1100 °C)/PCL	122
5.11	Material compuesto E-2 (600 °C y 800 °C)/GPPS	123
5.12	Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos de NiO-Al ₂ O ₃ obtenidos mediante síntesis oxido-reducción	124
5.13	Curvas obtenidas del análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis redox a condiciones de vacío (D-2) y a condiciones de gas inerte (D-3)	125
5.14	Difractogramas de rayos X de los sistemas D-1, D-2 y D-3 y sus respectivos tratamientos térmicos	127
5.15	Morfología del sistema de óxidos D-1 (1100 °C)	128
5.16	Morfología del sistema de óxidos D-2	129
5.17	Morfología del sistema de óxidos D-3 (550 °C)	130
5.18	Morfología del sistema de óxidos D-3 (700 °C)	130
5.19	Morfología del sistema de óxidos D-3 (1100 °C)	130
5.20	Mapeo elemental de la muestra D-3 (1100 °C)	131



Figura	Descripción	Página
5.21	Curvas XPS en tres regiones de la muestra D-3 sinterizada a 1100 °C	132
5.22	Curvas XPS para las especies Ni 3p – Al 2p asociada a la formación de la fase NiAl_2O_4 , y enlaces de carbono asociadas a las especies carbonosas	132
5.23	Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los sistemas de óxidos D-1, D-2 y D-3	133
5.24	Material compuesto D-2 (1100 °C)/PCL	134



Índice de tablas

Tabla	Descripción	Página
1	Propiedades generales de la α - Al_2O_3 con una pureza del 99.5% y un densificado al 98% de la densidad teórica	7
2	Parámetros instrumentales asignados en la caracterización de óxidos por FTIR	37
3	Descripción de las muestras de recubrimientos compuestos PCL/ Fe_2O_3 - Al_2O_3 evaluados mediante técnicas electroquímicas	60
4	Parámetros de polarización obtenidos de las mediciones potenciodinámicas mediante el método de los interceptos	61
5	Ángulos 2θ en donde se expresa la similitud entre los óxidos binarios y los óxidos individuales del sistema $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	87
6	Valores del análisis por EDS para la síntesis G-2 sinterizada a 350 °C y 1100 °C	90
7	Nomenclatura descriptiva de los recubrimientos evaluados por técnicas electroquímicas	94
8	Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas	95
9	Parámetros EIS de los ajustes del ECM	99
10	Valores del análisis por EDS para la síntesis E-2 sinterizada a 1100 °C	118
11	Comparativa de los sistemas de óxidos obtenidos por método sol-gel y óxido-reducción y sus respectivos tratamientos térmicos	136



Índice de ecuaciones

Ecuación	Descripción	Página
1	Ecuación de superplasticidad	5
2	Ecuación descriptiva de la preparación de la policaprolactona a partir de su monómero	17
3	Ecuación termodinámica para determinar el calor intercambiado en procesos a presión constante	23
4	Ecuación termodinámica para determinar el calor intercambiado en procesos a volumen constante	23
5	Reacciones de hidrólisis y polimerización en síntesis sol-gel	25
6	Reacciones propuestas para la obtención de los óxidos para la síntesis de (a) alúmina, (b) hematita, (c) titania y (d) óxido de níquel	28
7	Reacción inicial que produce el catalizador HCl en la síntesis de óxido-reducción	30
8	Conjunto de reacciones propuestas para la síntesis por método óxido-reducción para la obtención de los sistemas de óxidos metálicos binarios	30
9	Ecuación de la ley de Bragg aplicable en la técnica de caracterización de materiales por XRD	36
10	Ecuación de Tafel	40
11	Ecuación para el cálculo de la constante de Tafel	40
12	Ecuación de Stern y Geary	41
13	Ecuación que relaciona las pendientes de Tafel	41
14	Ecuación para obtener la impedancia de transferencia electroquímica	41
15	Reacción del aluminio metálico con ácido clorhídrico	42
16	Ecuación de Stern y Geary	63
17	Transformación de la alúmina amorfa a fase corindón	84
18	Elemento (CPE _i) del ECM	98
19	Elemento (R _s) del ECM	99
20	Elemento (W _s) del ECM	99
21	Ecuación que define la obtención del aluminato de níquel (NiAl ₂ O ₄) por oxidación-reducción	123



Glosario

Alcóxido metálico: también llamados alcoholatos ya que se obtienen a partir de los alcoholes a partir de su desprotonación. Son compuestos del tipo ROM donde R es un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un átomo metálico.

Alúmina: u óxido de aluminio. Junto con la sílice, es el componente más importante en la constitución de las arcillas y los esmaltes, confiriéndoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. También recibe el nombre de corindón.

Aluminato de níquel: óxido ternario cuya fórmula química general es AB_2O_4 , donde A representa un catión de metal divalente que normalmente ocupa una posición tetraédrica y B representa cationes trivalentes de metales, que normalmente ocupan los sitios octaédricos de una red cúbica.

Anfótero: sustancia que pueden actuar como ácidos o como bases de acuerdo al medio en el que se encuentre.

Biocompatibilidad: ausencia de reacciones alérgicas, inmunitarias, etc., en el contacto entre los tejidos del organismo y algunos materiales.

Biomateriales: materiales tolerados por el organismo, utilizados para prótesis y otros fines.

Campo Magnético: espacio donde se ejerce la fuerza como consecuencia de los movimientos de cargas eléctricas.

Catalizador: cuerpo capaz de producir la transformación catalítica.

Compósitos: o materiales compuestos son materiales sintéticos de diferente fase (química o microestructural) que están mezclados heterogéneamente y que forman un material compuesto, como su nombre indica.

Corriente de corrosión: La corriente en el potencial de corrosión.

Difracción de rayos X: caracterización empleada para la identificación de las fases cristalinas y la determinación de la cristalinidad de polvos calcinados y muestras sinterizadas.

Electrolito: sustancia que contiene en su composición iones libres, comportándose como un conductor eléctrico.

Electroquímica: parte de la química que estudia los fenómenos químicos que provocan generación de electricidad y los cambios que produce la corriente eléctrica.

Hematita: Mineral compuesto de óxido férrico Fe_2O_3 . Tiene varios usos como pigmento y abrasivo fino. Su estructura puede encontrarse como corindón o como tipo espinela.

Histéresis: tendencia de un material a conservar sus propiedades en ausencia del estímulo que lo ha generado.

Materiales Ferromagnéticos: materiales que pueden ser magnetizados permanentemente al aplicarle un campo magnético externo.



Micrómetro: medida de longitud que equivale a la millonésima parte del metro (10^{-6}).

Microscopía Electrónica de Barrido: Microscopio que produce imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra puedan ser examinadas con gran amplificación.

Nanómetro: medida de longitud que equivale a la milmillonésima del metro (10^{-9}).

Oxidación: reacción química donde un metal o un no metal cede electrones.

Paramagnético: tendencia de los momentos magnéticos libres (espín u orbitales) a alinearse paralelamente a un campo magnético. Los materiales paramagnéticos sufren el mismo tipo de atracción y repulsión que los imanes normales, cuando están sujetos a un campo magnético. Sin embargo, al retirar el campo magnético, la entropía destruye el alineamiento magnético.

Policaprolactona: poliéster alifático biodegradable, no tóxico, con temperatura de transición vítrea alrededor de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y punto de fusión de aproximadamente $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Poliéster: categoría de los elastómeros que contiene el grupo funcional éster ($-\text{CO}-\text{O}-$) en su cadena principal.

Poliestireno: polímero termoplástico, existen cuatro tipos principales: PS cristal, PS de alto impacto, PS expandido y PS extrusionado. En este proyecto se hace referencia al PS cristal; rígido, quebradizo y con características vítreas.

Potencial de corrosión: Potencial al cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica.

Precursor: sustancia que precede las reacciones químicas.

Oxidación-reducción: toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación. También referida como reacción redox.

Reducción: reacción química en la que una sustancia se reduce al combinarse con otra, de tal forma que gana electrones y disminuye su número de oxidación.

Síntesis química: proceso de obtención de un compuesto a partir de sustancias más sencillas.

Sol-gel: técnica química por vía húmeda ampliamente utilizada en ciencia de los materiales e ingeniería cerámica. El método sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel).

THF: tetrahidrofurano, compuesto orgánico heterocíclico, empleado ampliamente como solvente dipolar aprótico protófilico.

Titania: nombre que recibe el óxido de titanio (TiO_2), existen tres fases de ella; anatasa, rutilo y brookita.



Tolueno: hidrocarburo aromático, utilizado como solvente. También llamado metil-benceno o metil-benzol.

Abreviaturas empleadas

Abreviatura	Significado
SEM	Scanning Electronic Microscopy (<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>)
XRD	X-Ray Diffraction (<i>Difracción de Rayos X</i>)
FTIR	Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (<i>Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier</i>)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (<i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i>)
TGA	Thermal Gravimetric Analysis (<i>Análisis termogravimétrico</i>)
EDS	Energy Dispersion Spectroscopy (<i>Espectroscopía por Dispersión de Energía</i>)
VSM	Vibrating Sample Magnetometer (<i>Magnetómetro de Muestra Vibrante</i>)
mm Hg	Milímetros de mercurio
PCL	Policaprolactona
GPSS	General Purpose Polystyrene (<i>Poliestireno Cristal o Poliestireno de Uso General</i>)
LPR	Linear Polarization Resistance (<i>Resistencia a la Polarización lineal</i>)
Ecorr	Potencial de Corrosión
Icorr	Corriente de Corrosión
THF	Tetrahidrofurano
DMF	Dimetilformamida
M	Molar
mL	Mililitros
nm	Nanómetros (1×10^{-9} metros)
µm	Micrómetros (1×10^{-6} metros)
FRC	Fiber-reinforced composites (<i>Materiales compuestos reforzados con fibras</i>)
PRC	Particle-reinforced composites (<i>Materiales compuestos reforzados con partículas</i>)
NPs	Nanopartículas
MO	Metallic oxide (<i>Óxido metálico</i>)



Abreviatura	Significado
MMO	Mixed Metallic Oxides (<i>Óxido metálico mixto</i>)
TMO	Transition Metallic Oxides (<i>Óxidos metálicos de transición</i>)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i>)
S-1	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera abierta experimentada para el sistema de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
S-2	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera con vacío relativo de -300 mm Hg, experimentada para el sistema de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
S-3	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera con gas helio, para el sistema de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
R-1	Síntesis química por método de óxido-reducción con condiciones de atmósfera abierta experimentada para el sistema de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
R-2	Síntesis química por método óxido-reducción con condiciones de atmósfera con vacío relativo de -300 mm Hg, experimentada para el sistema de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
R-3	Síntesis química por método óxido-reducción con condiciones de atmósfera con gas helio, para el sistema de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
G-1	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera abierta experimentada para el sistema de óxidos $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
G-2	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera con vacío relativo de -300 mm Hg, experimentada para el sistema de óxidos $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
G-3	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera con gas helio, para el sistema de óxidos $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
O-1	Síntesis química por método óxido-reducción con condiciones de atmósfera abierta experimentada para el sistema de óxidos $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
O-2	Síntesis química por método óxido-reducción con condiciones de atmósfera con vacío relativo de -300 mm Hg, experimentada para el sistema de óxidos $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
O-3	Síntesis química por método óxido-reducción con condiciones de atmósfera con gas helio, para el sistema de óxidos $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
E-1	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera abierta experimentada para el sistema de óxidos $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.
E-2	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera con vacío relativo de -300 mm Hg, experimentada para el sistema de óxidos $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.
E-3	Síntesis química por método sol-gel con condiciones de atmósfera con gas helio, para el sistema de óxidos $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.



Abreviatura	Significado
D-1	Síntesis química por método óxido-reducción con condiciones de atmósfera abierta experimentada para el sistema de óxidos NiO - Al ₂ O ₃
D-2	Síntesis química por método óxido-reducción con condiciones de atmósfera con vacío relativo de -300 mm Hg, experimentada para el sistema de óxidos NiO – Al ₂ O ₃
D-3	Síntesis química por método óxido-reducción con condiciones de atmósfera con gas helio, para el sistema de óxidos NiO – Al ₂ O ₃ .
ECM	Equivalent Circuit Model (<i>Modelo de circuito equivalente</i>)
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy (<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>)



Resumen

Este proyecto presenta la síntesis química de partículas de óxidos metálicos (MOs) mediante las técnicas de sol-gel y oxidación-reducción. Los sistemas investigados están conformados por partículas de: hematita-alumina ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), titania-alumina ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y aluminato de níquel (NiAl_2O_4). Las síntesis se experimentaron bajo tres condiciones diferentes: atmosféricas, con vacío de 300 milímetros de mercurio (mm Hg) y con una inyección de 1.39 g de gas inerte helio (He). Las partículas obtenidas se analizaron mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido y análisis termo-gravimétrico (DSC/TGA) para establecer las relaciones másicas con la temperatura y con el tiempo. Posteriormente se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y sus propiedades magnéticas se evaluaron con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

El material compuesto se formó por dispersión en solución con 1.5% en peso de las nanopartículas embebidas en dos matrices poliméricas: policaprolactona (PCL) y poliestireno cristal (GPPS). Los materiales compuestos obtenidos se emplearon como recubrimiento sobre láminas de acero inoxidable austenítico 316 mediante la técnica de inmersión por dip coating para obtener películas delgadas de aproximadamente 1.43 μm de espesor sobre el sustrato; el comportamiento corrosivo de la película depositada se evaluó mediante tres técnicas electroquímicas: evaluación potenciodinámica de -500 a 1500 mV con un potencial de corrosión (OCP) de 1 mV/s; resistencia a la polarización lineal (LPR) en un rango de ± 15 mV con OCP de 1 mV/s cada 15 minutos por 48 horas y espectroscopía de impedancia (EIS) en una frecuencia de 30 kHz a 0.01 Hz con una amplitud voltaica de 30 mV, utilizando como electrolito solución salina de Hank a 37 °C y con el objetivo de observar la degradación ocurrida, se llevaron a microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados muestran la obtención de materiales compuestos nanoestructurados con características útiles para aplicaciones tecnológicas y biomédicas.

Palabras clave: síntesis sol-gel, reducción química, óxidos metálicos, alúmina, hematita, titania, aluminato de níquel.



Abstract

This project presents the chemical synthesis of metal oxides (MO) particles by sol-gel and oxidation-reduction techniques. The systems obtained were: hematite-alumina ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), titania-alumina ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) and nickel aluminate (NiAl_2O_4). Three different atmospheres were performed: atmospheric conditions, with a vacuum of 300 millimeters of mercury (mm Hg) and with an injection of 1.39 g of inert gas Helium (He). The particles obtained were analyzed by differential scanning calorimetry techniques and thermogravimetric analysis (DSC/TGA) to establish the mass relationships with temperature and time. Later they were characterized structurally by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and their magnetic properties were evaluated with a vibrating sample magnetometer (VSM).

The composite material was formed by dispersion in solution with 1.5% by weight of the nanoparticles embedded in two polymer matrices: polycaprolactone (PCL) and crystal polystyrene (GPPS). The obtained composite materials were used as a coating on 316 austenitic stainless steel sheets by the dip coating technique to obtain thin films about 1.43 μm thick on the substrate; the corrosive behavior of the deposited film was evaluated by three electrochemical techniques: potentiodynamic evaluation of -500 to 1500 mV with a corrosion potential (OCP) of 1 mV / s; linear polarization resistance (LPR) in a range of ± 15 mV with OCP of 1 mV / s every 15 minutes for 48 hours and impedance spectroscopy (EIS) at a frequency of 30 kHz to 0.01 Hz with a voltaic amplitude of 30 mV. Hank's saline solution at 37 °C was used as the electrolyte. In order to observe the degradation, they were taken to scanning electron microscopy (SEM). The results show the obtaining of nanostructured composite materials with useful characteristics for technological and biomedical applications.

Keywords: sol-gel synthesis, chemical reduction, metallic oxides, alumina, hematite, titania, nickel aluminate.



Prefacio

En los inicios de este proyecto, la idea de aprovechar las vastas propiedades de la alúmina (Al_2O_3) conjugadas con las de óxidos de metales de transición como la hematita Fe_2O_3 , el rutilo TiO_2 y el óxido de níquel NiO dio origen a la búsqueda de métodos de obtención que permitieran obtener en dimensiones nanométricas estos sistemas conjugados para maximizar su potencial en las aplicaciones relacionadas a ellas. De esta forma fue como se eligió la metodología sol-gel y la síntesis de reducción química que son conocidos por ser rutas versátiles, de bajo costo, que emplea temperaturas bajas y con excelentes resultados en la obtención de estructuras de óxidos altamente ordenadas al ser posible controlar su estequiometría. Estas síntesis se exploraron variando sus condiciones de atmósfera para observar su impacto en la morfología, tamaño y pureza de las partículas obtenidas. El proyecto además, se enriquece con la formación de materiales compuestos al incorporar los sistemas de óxidos metálicos de transición (Fe, Ti, Ni) base alúmina en matrices poliméricas de policaprolactona (PCL) y poliestireno cristal (GPPS) y analizar su comportamiento corrosivo en películas depositada sobre sustratos de acero inoxidable 316L mediante evaluaciones electroquímicas.

El orden en el cual se ha organizado el proyecto sigue un simple esquema cronológico, iniciando con las partes de la metodología científica que dio origen a esta investigación y siguiendo con el marco teórico en el primer capítulo que permite hacer un pasaje por la historia del arte a través de los antecedentes preliminares de los nanomateriales, la nanotecnología, el entendimiento de las características generales de los óxidos metálicos sintetizados y las generalidades de los polímeros utilizados. En el segundo capítulo, se describen las técnicas experimentales de los métodos de síntesis química que se emplearon, así como los principios de las técnicas de caracterización realizadas a los óxidos metálicos (MOs) y a sus respectivos materiales compuestos poliméricos.

Los capítulos tercero, cuarto y quinto están referidos al análisis y a la discusión de resultados obtenidos para los MOs, así como su elección para la elaboración de los materiales compuestos nanoestructurados formados con partículas de MOs embebidas en las matrices de los materiales poliméricos.

En el sexto y último capítulo, se presentan las conclusiones, las posibles aplicaciones de los materiales obtenidos en cuanto a su funcionalidad y las posibles rutas que darían continuidad de esta investigación.



Planteamiento del problema

Las propiedades de los óxidos metálicos de transición son tan variadas e interesantes que siguen siendo de interés actual en la ciencia. Potencializar sus características y combinarlas para obtener materiales con estructuras singulares ha impulsado el surgimiento de los materiales compuestos con amplias gamas de aplicaciones en la ingeniería por lo que su obtención, diseño y caracterización generan un fuerte impacto, siendo un área de desafío y oportunidad en la investigación.

Formar materiales híbridos nanoestructurados óxido metálico-polímero por medio de síntesis química por los métodos sol-gel y oxidación-reducción.

En términos generales, los materiales nanoestructurados MO-polímero, estarán formados por matrices poliméricas de policaprolactona (PCL) y poliestireno (GPPS) con adiciones de partículas de óxidos de metales de transición (Fe, Ti, Ni) base alúmina de escala nanométrica.

Justificación

Las necesidades humanas actuales conllevan a la búsqueda de la fabricación y selección de materiales que tengan las propiedades necesarias que satisfagan y den solución a necesidades específicas en nuestro entorno y sociedad. Para ello, es necesario comprender que las propiedades fisicoquímicas de cualquier material son resultado del orden que adquieren sus átomos constituyentes, por lo que el diseño, la síntesis y la caracterización de nuevos materiales constituyen el proceso inicial al que los nuevos materiales deben someterse.

El estudio de las nanopartículas ha generado gran interés especialmente en la optimización de propiedades como tamaño, estructura cristalina, funcionalización, momento magnético y los procesos generación de calor. Los óxidos de hierro como la magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son sin duda alguna los óxidos más comunes, sin embargo, la alúmina (Al_2O_3) y la titania (TiO_2) presentan cualidades interesantes en el área biomédica relacionada con su biocompatibilidad y a sus propiedades bioinertes, lo que los hace óxidos interesantes para su estudio; por otra parte, el monóxido de níquel (NiO) tiene aplicaciones en catálisis y junto con la alúmina es capaz de formar aluminatos de níquel, los cuales son utilizados en la reformación catalítica del petróleo.

Este proyecto plantea la investigación básica para la obtención de nanopartículas de óxidos de metales de transición (Fe, Ti, Ni) base alúmina en los sistemas: ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y (NiAl_2O_4) comparando los métodos de obtención por sol-gel y por reducción química en ambientes diferentes, y analizando las propiedades cuando se incorporan como refuerzos a matrices poliméricas de policaprolactona (PCL) y poliestireno cristal (GPPS). Los materiales que se proyecten en aplicaciones biomédicas, deben ser sintetizados mediante rutas que requieran de entornos que disminuyan el uso de disolventes tóxicos y promuevan la biocompatibilidad de los MOs.



El método sol-gel permite obtener óxidos metálicos controlando su composición, homogeneidad y estructura de una forma económica, fácil y a bajas temperaturas, mientras que las reacciones de reducción-oxidación tiene los beneficios de la alta disponibilidad de los reactivos y bajos costos de producción; estos métodos son los que se han perfilado para la obtención de las nanopartículas de los óxidos metálicos que han de formar el refuerzo de las matrices poliméricas para formar materiales compuestos. Sus propiedades se enriquecerán y potencializarán como consecuencia de la interacción interfacial entre las macromoléculas y la superficie inorgánica tomando propiedades intrínsecas de los polímeros y por otro lado de los refuerzos.

El uso de polímeros como la policaprolactona que es un poliéster biodegradable y biocompatible; y el poliestireno que presenta tasas de degradación biológica muy bajas, en conjunto con las nanopartículas de MOs potencializan su empleo en diversos campos de estudio.

Hipótesis

Es posible producir mediante síntesis química, un biomaterial compuesto nanoestructurado de matriz polimérica y fase de base alúmina con óxidos de metales de transición ($Fe_2O_3-Al_2O_3$), ($TiO_2-Al_2O_3$) y ($NiAl_2O_4$), con propiedades fisicoquímicas funcionalizadas.

Objetivos

Objetivo General

Realizar la síntesis y caracterización fisicoquímica y estructural de biomateriales compuestos nanoestructurados de matriz polimérica y refuerzo de base alúmina con óxidos de metales de transición ($Fe_2O_3-Al_2O_3$), ($TiO_2-Al_2O_3$) y ($NiAl_2O_4$) mediante síntesis sol-gel y oxido-reducción.

Objetivos Específicos

1. Realizar el diseño y síntesis de nanopartículas de base alúmina con óxidos metálicos de transición ($Fe_2O_3-Al_2O_3$), ($TiO_2-Al_2O_3$) y ($NiAl_2O_4$) mediante ruta sol-gel y oxidación-reducción.
2. Obtener los materiales compuestos nanoestructurados incorporando las partículas de óxidos de metales de transición ($Fe_2O_3-Al_2O_3$), ($TiO_2-Al_2O_3$) y ($NiAl_2O_4$) en las matrices poliméricas de PCL y GPPS.
3. Caracterizar las fases mediante técnicas DSC/TGA, XRD, SEM, FTIR y VSM.
4. Identificar la mejor condición de unión para su aplicación como recubrimiento sobre sustratos metálicos.
5. Evaluar los fenómenos de corrosión mediante técnicas electroquímicas: polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia (EIS).



Capítulo I. Marco Teórico

1.1. Nanomateriales y nanotecnología

El progreso científico y tecnológico se identifica con un avance dinámico en la investigación científica desarrollando nanomateriales y perfeccionando la nanotecnología requerida para crear estructuras, dispositivos y sistemas con propiedades inherentes a su pequeño tamaño.

Los nanomateriales se describen como aquellos que presentan al menos una dimensión menor de 100 nm (figura 1.1). En este rango, las características físicas, químicas y propiedades biológicas de las nanopartículas cambian de manera fundamental respecto a las propiedades másicas individuales. La manipulación de estos materiales está orientada a lograr una funcionalidad distinta a la que presenta el material tradicional debido sobre todo al aumento de superficie relativa (lo que incrementa su reactividad química) y a un dominio mayor de los efectos cuánticos (lo que afecta las propiedades magnéticas o eléctricas) [1-2].

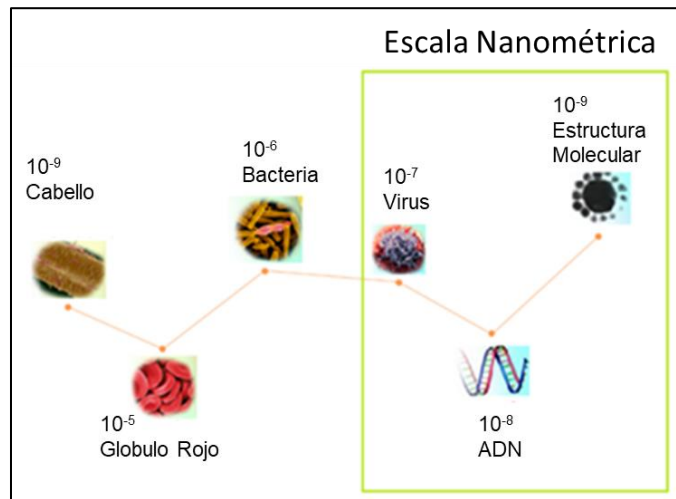


Figura 1.1. Representación esquemática de la escala nanométrica. Un nanómetro equivale a una millonésima parte de un milímetro.

Los nanomateriales pueden ser de materiales de diversa naturaleza química, como lo son metales, óxidos metálicos, silicatos, cerámicos, polímeros, sustancias orgánicas, carbono y biomoléculas y sus arquitecturas pueden agruparse en dos grandes divisiones:

- a) Nanoestructuras cero dimensionales (**0D**): nanopartículas, nanoclústers y nanocristales
- b) Nanoestructuras unidimensionales (**1D**): nanotubos, nanofibras, nanocables y nanobarras.

El término nanopartícula generalmente incluye todas las nanoestructuras 0D (independientemente del tamaño o de la morfología), sin embargo, para una definición más



exacta de los términos empleados; se puede definir una nanopartícula como una nanoestructura amorfa o semicristalina 0D con dimensiones mayores a 10 nm, si el tamaño se encuentra en un rango de 1-10 nm, el término nanoclúster es más apropiado; cuando se refiere a una aglomeración de subunidades nanoestructurales no cristalinas, se debe denominar como nanopolvo. Cuando el nanomaterial tiene una estructura cristalina 0D su nomenclatura apropiada debe ser nanocristal. Figura 1.2, [3].

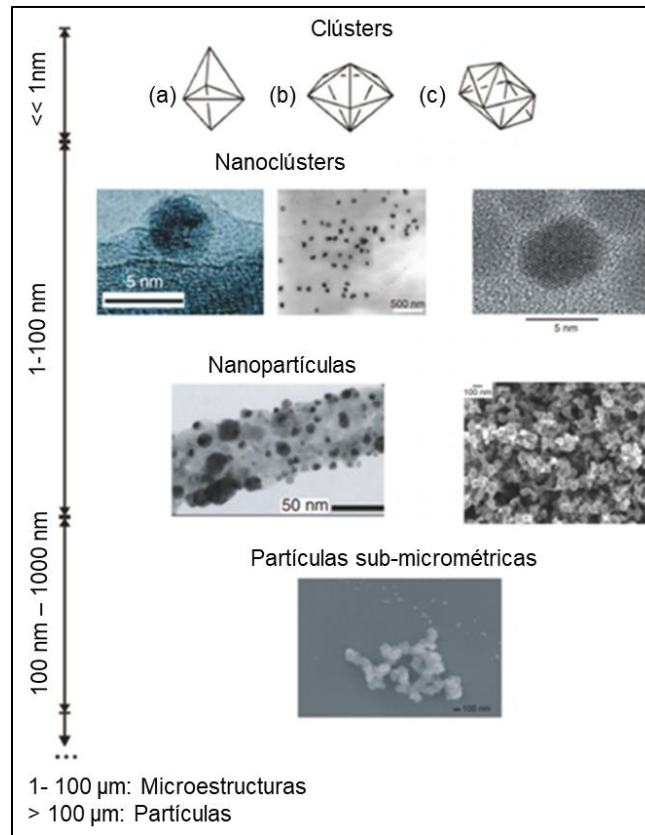
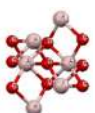


Figura 1.2. Arquitecturas más comunes de las nanoestructuras. Fahlman, B. 2007.

Las nanoestructuras unidimensionales 1D, son aquellas que tienen dimensiones nanométricas en una dirección. Sus diámetros se encuentran en el rango de 1-100 nm y sus longitudes pueden ser más grandes que una micra. El nanotubo se distingue por poseer un núcleo hueco, las nanofibras son amorfas y generalmente no conductivas como el caso de los polímeros mientras que se denomina nanocable a la estructura cristalina metálica, semiconductor o con propiedades eléctricas. Los nanorods o nanobarras se distinguen al ser estructuras 1D cristalinas con una longitud total comparable con su ancho (ambas dimensiones son $<100\text{ nm}$) y son capaces de apilarse entre sí para producir matrices estructurales.

La nanotecnología por su parte se enfoca en el uso de estas estructuras y su potencial para la solventar los desafíos actuales a los que se enfrenta nuestra sociedad en áreas como la salud, el medio ambiente, la energía, el transporte y el almacén de información [4-6]. Las estrategias de investigación utilizadas para el desarrollo en este tema se enfocan en los métodos “Top Down” (de macroestructuras a nanoestructuras) y “Bottom Up” (ensamble a partir de átomos o moléculas





a nanoestructuras), tal como lo esquematiza la figura 1.3. Actualmente se considera a la nanotecnología una mega tendencia y una tecnología disruptiva, permitiendo incrementar la eficiencia en la industria tradicional y desarrollando nuevas aplicaciones radicales.

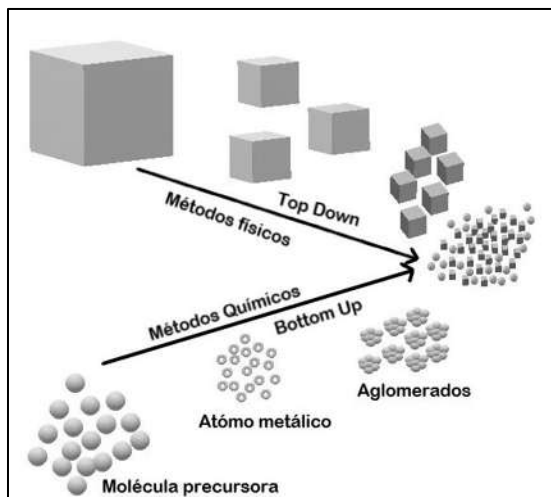


Figura 1.3. Obtención de nanoestructuras por métodos Top Down y Bottom Up.

Las tendencias tecnológicas hacia el año 2020 en el mundo apuntan a la transición de nanomateriales a los nanosistemas mediante la construcción de sistemas nanoescalares que requerirán el uso combinado de las leyes de la nanoescala, principios biológicos, tecnología de la información e integración de sistemas. México se ubica en el segundo lugar de los países de América Latina con mayores iniciativas y proyectos académicos y de investigación en nanotecnología, sin embargo, a nivel mundial, México se encuentra muy por debajo en términos de publicaciones y patentes relacionados con la nanotecnología, por lo que el impulso en este rubro da a nuestro país la oportunidad de mejorar su posición competitiva y disminuir la brecha tecnológica con respecto a otros países, así como mejorar las condiciones de vida de su población [7].

1.2. Óxidos metálicos (MOs)

Los óxidos metálicos son materiales compuestos por átomos de al menos un elemento metálico combinado con oxígeno. Generalmente tienen un estado de agregación sólido y son muy abundantes en la corteza terrestre.

Los óxidos metálicos son ampliamente conocidos por poseer funcionalidades únicas que otros materiales sólidos no presentan o las exhiben en menor proporción. Los elementos metálicos pueden formar un gran número de óxidos que son capaces de adoptar un vasto número de geometrías estructurales y con propiedades electrónicas que pueden exhibir características conductivas, semiconductoras e incluso aislantes. A nivel macroscópico, los óxidos metálicos





constituyen generalmente sistemas robustos y estables con estructuras cristalográficas bien definidas, sin embargo, a escala nanométrica, presentan cambios en su estabilidad termodinámica que pueden inducir modificaciones en los parámetros de celda y en su estructura cristalina [8]. Sus nanoestructuras representan una amplia gama de posibles aplicaciones en dispositivos como electrodos, transistores, sensores y almacenamiento de energía entre otros, así como su incursión en áreas como catálisis, medicina y bioingeniería. Los efectos de tamaño finito pueden producir cambios significativos en un número de propiedades intrínsecas sobre el band-gap, la coercitividad magnética, el módulo elástico y sus propiedades ópticas, de igual forma, debido a una mayor relación superficie/volumen, la concentración de defectos en las nanoestructuras de los óxidos metálicos aumenta lo que impacta sustancialmente en las propiedades físicas de los nanomateriales [9].

El conocimiento de las propiedades de los MOs da inicio a sus aplicaciones, por lo que de forma general se describen las principales características de los óxidos metálicos nanoparticulados que surgen de la influencia del tamaño cuántico estructural/electrónico o de los efectos no estequiométricos que presentan [10].

Propiedades químicas: Los óxidos metálicos se emplean en catálisis y absorción, de forma general, los óxidos que presentan sus orbitales s o p como los de valencia son efectivos en catálisis ácido/base, mientras que los que presentan sus números de oxidación en los orbitales d o f encuentran un rango de usos mucho más amplios.

Propiedades ópticas: La conductividad óptica es una de las propiedades fundamentales de los MOs y puede obtenerse de forma experimental mediante mediciones de absorción y transmitancia. Debido al confinamiento de tamaño cuántico, la absorción es discreta y dependiente del tamaño. Los defectos puntuales en los óxidos nanoestructurados están relacionados con vacantes de átomos de oxígeno o a la presencia de contaminantes. La caracterización mediante espectroscopía de Raman permite producir una ampliación en los picos debido a los defectos puntuales. Cuando los átomos se unen formando una estructura cristalina, los niveles energéticos de cada uno de ellos se desdoblán, se desplazan ligeramente de su posición en un átomo aislado. Al tener una gran cantidad de átomos, el desdoblamiento origina la formación de bandas de energía. La distribución de los electrones en las bandas ocupadas de mayor energía determina las propiedades electrónicas del material. En los materiales semiconductores, la última banda con electrones (denominada banda de valencia, BV) está completamente llena, mientras que la banda inmediatamente superior (denominada banda de conducción, BC) se encuentra vacía (figura 1.4). La posibilidad de introducir ciertos tipos de defectos, principalmente impurezas, que crean niveles electrónicos dentro del intervalo prohibido de energías y cercanos a los bordes de las bandas permite que la conducción se deba a portadores negativos (electrones) o positivos (huecos).

Propiedades de transporte: Los MOs pueden presentar conductividades iónicas y iónicas/electrónicas, y ambas pueden estar influenciadas por la nanoestructura del sólido. De acuerdo a las estadísticas de Boltzmann, el número de carga electrónica es función de la energía de band gap. La conducción se divide en P o N; el tipo P lleva una carga positiva, mientras que el tipo N lleva una carga negativa. Las cargas dependen de la cantidad de huecos y de electrones respectivamente, por lo que los conductores tipo P representan materiales con gran





concentración de portadores positivos (huecos) y los conductores tipo N tienen una concentración mayor de electrones.

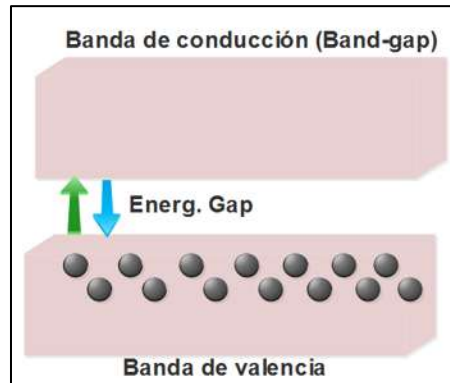


Figura 1.4. Representación de la banda de conducción y su relación con la banda de valencia en los materiales semiconductores.¹

Propiedades mecánicas: Generalmente, los óxidos metálicos presentan un bajo límite de fluencia, poca dureza y una alta superplasticidad. La superplasticidad se refiere a la capacidad de los MOs a someterse a una amplia deformación sin fractura alguna y su relación está definida en la ecuación 1:

$$\varepsilon = A \frac{D G b}{k T} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (1)$$

En donde ε es la tasa de deformación, D es el coeficiente de difusión, G es el modelo de corte, b el vector de Burguer, σ el límite elástico, p el tamaño de partícula y n el esfuerzo de campo aplicado. En esta ecuación es posible identificar que la reducción del tamaño de partícula conduce a un aumento en la velocidad de deformación debido a superplasticidad a temperatura ambiente, sin embargo, los estudios presentados al respecto, indican ejemplos de óxidos que no siguen esta relación [10].

1.2.1. Alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

El óxido de aluminio es un óxido anfótero conocido también como alúmina. En gran volumen se obtiene por medio del proceso Bayer a partir de la bauxita y se utiliza en aplicaciones como materiales abrasivos y refractarios debido a su alta dureza y su alto punto de fusión. Puede presentar muy diversas estructuras cristalinas, grado de hidratación e impurezas, siendo las de mayor uso cerámico la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La forma natural de alúmina se denomina coloquialmente como “corindón”, y termodinámicamente es la forma cristalina más estable; es un aislante eléctrico, pero tiene una conductividad térmica relativamente alta (40 W/m K), su sistema cristalino pertenece al grupo espacial R-3c con una estructura hexagonal compacta (figura 1.5),

¹https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Howard_University/General_Chemistry%3A_An_Atoms_First_Approach/Unit_5%3A_States_of_Matter/Chapter_12%3A_Solids/Chapter_12.06%3A_Metals_and_Semiconductors



en donde los aniones ocupan las posiciones de una red hexagonal compacta y dos tercios de los huecos octaédricos están ocupados por los cationes aluminio [11].

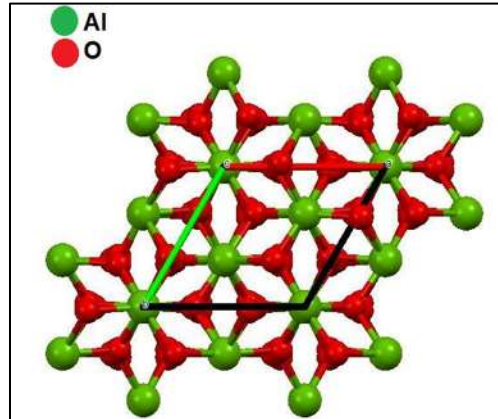


Figura 1.5. Estructura atómica de la alúmina en su fase corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

El resto de las fases se denominan en general alúminas de transición (de naturaleza metaestable) y pueden clasificarse en:

- Alúminas de transición de bajas temperaturas: (ρ, χ, η , y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) deshidratan por debajo de 600 °C y contienen hasta un 0.6% de H_2O .
- Alúminas de transición de altas temperaturas: (κ, δ , y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), prácticamente anhidras, obtenidas entre 900 y 1000 °C.

Entre las múltiples aplicaciones de la alúmina se encuentran los reemplazos de cadera, ya que se considera un cerámico inerte y biocompatible [12], en filtros de agua [13], en catálisis [14], ampliamente usado como abrasivo y en la fabricación de dispositivos superconductores como transistores de un solo electrón y dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID), en donde se emplea para formar barreras resistivas de túneles cuánticos [15].

En la tabla 1 [16], se proporcionan las propiedades generales de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una pureza del 99.5% y un densificado al 98% de la densidad teórica, con un tamaño de grano nominal de 5 μm . Actualmente, la obtención de nanopolvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y materiales cerámicos basados en ellos, incluye a metodologías como precipitación, descomposición química, electroquímica, microemulsión, oxidación a alta temperatura y por supuesto, los procesos sol-gel y óxido-reducción.





Tabla 1. Propiedades generales de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una pureza del 99.5% y un densificado al 98% de la densidad teórica.

Propiedad	500 °C	1000 °C	1200 °C
Esfuerzo a la compresión (GPa)	1.6	0.7	0.4
Densidad (g/cm^3)	3.943	3.891	3.868
Modulo elástico (GPa)	390	364	354
Esfuerzo a la flexión (MPa)	375	345	300
Tenacidad a la fractura ($\text{MPa m}^{1/2}$) por longitud de grieta de 300 μm	3.0	2.7	2.6
Coefficiente de fricción a 2 GPa	0.8	0.4	-
Dureza (GPa)	8.5	4.6	3.7
Calor específico ($\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1165	1255	1285
Esfuerzo a la tensión (MPa)	267	243	140
Conductividad térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	11.4	7.22	6.67
Difusión térmica ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	0.0251	0.0150	0.0136

1.3. Óxidos de metales de transición (MTOs)

Los metales de transición son elementos que tienen su subcapa d o f parcialmente llena. Los electrones de las subcapas abiertas son capaces de combinarse con átomos de oxígeno formando óxidos de metales de transición. Los metales de transición son aquellos situados en la parte central de sistema periódico y se caracterizan por la posibilidad de actuar con varios números de oxidación debido a los numerosos huecos en los orbitales d . El número de oxidación 2 es el más frecuente: pierden los dos electrones de la capa s_2 y pasan al anterior periodo. Hacia el centro del periodo hay mayor multiplicidad. El salto electrónico en estos iones es de energías bajas, por lo que cae dentro del espectro visible. Estos estados de oxidación múltiple dan lugar a que los elementos sean paramagnéticos, debido a la existencia de electrones desapareados.

La mayoría de los metales de transición, incluso en su forma ultra pura, generalmente tienen una fina capa de óxido en su superficie, que se forma debido al contacto con la atmósfera. De hecho, el grosor de esta capa depende del metal específico y de las condiciones externas, como la temperatura, el tiempo de exposición y la presión del gas oxidante al que está expuesto. La capa de óxido a veces protege, al menos parcialmente, el interior del material de una oxidación adicional o de ataques químicos. Los óxidos son típicamente mucho más inertes; tienen una mejor estabilidad térmica y una conductividad eléctrica menor que el metal correspondiente.

Los compuestos que incorporan metales de transición constantemente se investigan debido a que presentan propiedades interesantes en áreas de catálisis, electrónica y magnética, por ejemplo; las películas de MTOs se usan, como capas protectoras para piezas metálicas contra la corrosión, como capas aislantes en dispositivos electrónicos de estado sólido, como revestimientos que confieren propiedades ópticas específicas, como por ejemplo transmisión o reflexión de longitudes de onda específicas, o como capas con propiedades magnéticas Taylor en dispositivos magneto-electrónicos [17].



Muchas de las propiedades fundamentales de los MTOs se rigen por las especies catiónicas y su flexibilidad para cambiar el estado de oxidación debido a que los cationes adoptan diferentes estados de carga y configuraciones de unión. Los MTOs pueden presentar diferentes band-gaps, que ofrecen la posibilidad de diseñar características ópticas y eléctricas en casi cualquier longitud de onda deseada. Sus propiedades redox son distintivas y muchas de ellas muestran tendencias reversibles, así como muestran excelentes estabilidades químicas y térmicas. Las vacantes de oxígeno en los óxidos de metales de transición nanoestructurados se pueden alterar utilizando una variedad de procedimientos bien establecidos, y la energía de formación de vacantes de oxígeno puede disminuir significativamente mientras aumenta la reducibilidad de los cationes metálicos, lo que resulta en propiedades químicas de la superficie significativamente diferentes en comparación con la estructura a granel [18].

1.3.1. Hematita (Fe_2O_3)

Los óxidos de hierro se encuentran entre los óxidos de metales de transición que tienen más atención por sus propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y químicas. Existen múltiples fases de óxido de hierro las cuales dependen del estado de oxidación del hierro (Fe^{2+} o Fe^{3+}) tales como la magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), wüstita (FeO) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), esta última es muy común en la naturaleza y puede obtenerse fácilmente en forma sintética en laboratorio.

La hematita (Fe_2O_3) es el óxido más estable de los óxidos de hierro, es paramagnética a temperaturas mayores de su temperatura de Curie (956 °K) y a temperatura ambiente es débilmente ferromagnética y bajo la temperatura de Morin (260 °K) adquiere un estado anti-ferromagnético [19]; es respetuosa con el medio ambiente y su banda prohibida es de 2.2 eV (tipo n y semiconductor indirecto), puede utilizarse para diversas aplicaciones que incluyen tratamiento de aguas residuales, actividad antimicrobiana, material de electrodo para baterías de iones de litio, degradación fotocatalítica y detección electroquímica y como material de almacenamiento de energía; su sistema cristalino pertenece al grupo espacial R-3c con una estructura hexagonal compacta (figura 1.6).

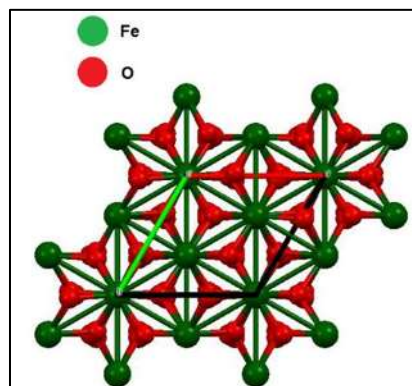


Figura 1.6. Estructura atómica de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$





La hematita se estudia en forma de nanotubos, microesferas huecas de múltiples capas, nanoestructuras mesoporosas, nanoflakes y nanofibras. Recientemente, la hematita ha encontrado aplicación en la detección electroquímica de ácido fólico, etanol y dopamina debido a su bajo costo, pequeña dimensión y operación conveniente además de considerarse biológica y químicamente inerte [20], y dentro de los métodos de obtención más empleados se encuentra la síntesis hidrotérmal, pirolisis ultrasónica, anodización electroquímica, proceso sol-gel y sputtering magnético [21].

1.3.2. Titania (TiO_2)

El dióxido de titanio o titania es un óxido metálico semiconductor de fórmula TiO_2 , presenta propiedades de dureza, estabilidad térmica y resistencia química y su producción comercial está dirigida principalmente a su uso como pigmento y blanqueador. En principios del siglo XX, la producción industrial del dióxido de titanio comenzó a explotarse con el objetivo de reemplazar a los óxidos de plomo tóxicos que se utilizaban como pigmentos de pinturas blancas.

El dióxido de titanio existe en tres fases polimórficas: rutilo, anatasa y brookita (en la figura 1.7 se muestran las estructuras del rutilo y la anatasa). La fase rutilo es la forma más común, termodinámicamente más estable con amplio “band-gap” de 3.0 eV lo que ocasiona un comportamiento eficiente como conductor [9]. Por otra parte, la anatasa es metaestable hasta una temperatura de 600 a 1000 °C y su band gap es de 3.2 eV [22]. Por lo general, si la estructura anatasa recibe un tratamiento térmico superior a 915 °C se obtiene la estructura cristalográfica rutilo. La superficie preferencialmente expuesta en la anatasa es el plano (001) y para el rutilo es el plano (110). La celda unitaria de ambas estructuras puede describirse en cadenas de octaedros de TiO_6 , donde cada ion Ti^{4+} está unido a seis átomos de oxígeno coordinado por una configuración octaédrica (seis iones O^{2-}).

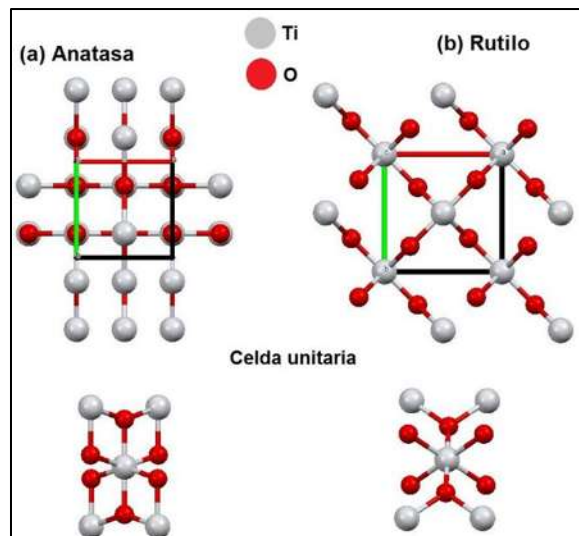


Figura 1.7. Estructuras atómicas de la titania en su fase a) anatasa y b) rutilo.



Las nanopartículas de TiO_2 son ampliamente utilizados como fotocatalizadores y en degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, celdas solares, transformaciones orgánicas, obtención de hidrógeno por división de la molécula de agua, prevención y tratamiento de cáncer, aplicaciones antibacteriales y de autolimpieza, etc. [23, 24].

1.3.3. Monóxido de níquel (NiO)

Los óxidos de níquel atraen la atención debido a que es un material electrocrómico prometedor debido a su alta eficiencia de coloración, es un material de bajo costo y alta disponibilidad. El NiO es un típico óxido metálico de transición binaria, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) (figura 1.8) y con propiedades anti-ferromagnéticas, actualmente al NiO se le clasifica como un aislante de transferencia de carga. El NiO puro es un buen conductor de acuerdo a la teoría de bandas, ya que la formación de cristales de NiO estequiométricos no es posible, pues siempre hay una deficiencia de metal o exceso de oxígeno en la estructura del óxido. El oxígeno extra no puede ser situado dentro de la estructura cúbica del NiO, esto favorece la formación de vacancias de Ni^{2+} , lo cual le da propiedades de conductor tipo p .

Las propiedades más importantes del NiO están directamente o indirectamente relacionadas a la presencia de defectos en la estructura. Estos determinan las propiedades ópticas, electrónicas y de transporte del material. El óxido de níquel tiene una coordinación de seis octaedros, a esta estructura se le llama comúnmente sal rocosa, esta es la geometría más común en los óxidos. La estructura cristalina de la sal rocosa es la estructura más simple de los óxidos no solo desde el punto de vista del arreglo de los átomos, también porque la energía superficial es mucho menor para la superficie que para algunos otros [25-27].

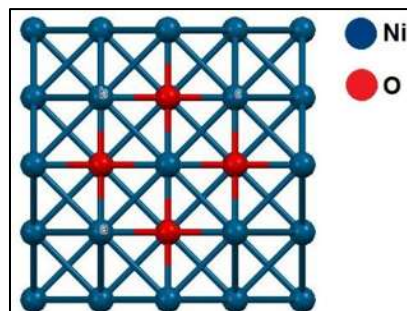


Figura 1.8. Estructura atómica del monóxido de níquel NiO.

En la actualidad están siendo estudiados para aplicaciones de ventanas inteligentes, supercapacitores electroquímicos, baterías de ion de litio, películas electrocrómicas, sensores de gas, sensores de radiación gamma y catálisis.





1.4. Óxidos metálicos mixtos

La síntesis de óxidos metálicos mixtos es atractiva en la actualidad ya que se ha encontrado que poseen una amplia gama de aplicaciones, sobre todo en áreas críticas de la tecnología actual como la catálisis, los procesos de conversión de energía solar, la recuperación de petróleo y síntesis orgánica por mencionar algunos [28]. Cuando se combinan los óxidos de dos metales distintos se originan sustancias que desde un punto de vista formal podrían ser consideradas como sales del metal menos electropositivo.

Los óxidos formados por dos o más cationes metálicos se conocen como óxidos metálicos mixtos (OMMs), pueden ser cristalinos o amorfos y dependiendo del número de cationes pueden ser binarios, ternarios y cuaternarios. Cuando son óxidos cristalinos, la estructura determina su composición, por ejemplo, las perovskitas tienen fórmula general ABO_3 ; las scheelitas ABO_4 , las espinelas AB_2O_4 y las palmeritas $A_3B_2O_8$. Los cationes metálicos se identifican como poliedros $M_1^{n+}-O_x$ y $M_2^{n+}-O_x$, y pueden unirse en las esquinas, en los bordes o formando cadenas M_1-O-M_2-O , M_1-O-M_1-O ó M_2-O-M_2-O [28].

Los óxidos mixtos formados por dos o más cationes metálicos diferentes se conocen como óxidos mixtos metálicos (MMOs) y han sido empleados en varias reacciones importantes desde el punto de vista industrial. La formación de MMOs modifica la estructura electrónica del sistema, por lo que el volumen y las propiedades de la superficie se ven afectados; la investigación en la obtención de MMOs es extremadamente variada e históricamente se ha basado principalmente en procesos por las técnicas de pirolisis por pulverización, sol-gel, hidrólisis, precipitación y métodos hidrotérmicos.

1.4.1. Aluminato de níquel ($NiAl_2O_3$)

Hoy en día los óxidos metálicos mixtos tipo espinela han llamado la atención en diversas áreas de interés por sus amplios usos en cerámica, semiconductores, materiales refractarios y magnéticos, pigmentación y catálisis. El aluminato de níquel, ($NiAl_2O_4$) es una espinela de metal de transición y está representada por la fórmula general AB_2O_4 , en donde A y B son elementos divalentes y trivalentes respectivamente. En la espinela normal, los cationes divalentes ocupan 8 intersticios tetraédricos y los cationes trivalentes ocupan 16 sitios tetraédricos. En la espinela inversa los 8 cationes divalentes en conjunto con los 8 cationes trivalentes ocupan 16 posiciones octaédricas mientras que los 8 cationes trivalentes restantes, ocupan 8 sitios tetraédricos. Los iones de oxígeno están dispuestos en una forma cúbica compacta, en donde la celda unidad contiene 8 unidades de fórmula y pertenece al grupo espacial $Fd3m$ [29] (figura 1.9).

El $NiAl_2O_4$ actúa como un soporte catalítico, que puede proporcionar un efecto estabilizador, manteniendo un alto grado de inercia química. La gran superficie, el alto punto de fusión y su resistencia a la corrosión hacen que el $NiAl_2O_4$ sea de importancia para fines catalíticos y en celdas de combustible a altas temperaturas. En general, los materiales de tamaño nanométrico



tendrán una alta área superficial, por lo que la síntesis de las nanopartículas del aluminato de níquel constituye un gran interés para la ciencia [30]. La estructura inversa de la espinela muestra un comportamiento ferromagnético por lo que su uso puede ampliarse a la grabación magnética de alta densidad, dispositivos de microondas y fluidos magnéticos [31].

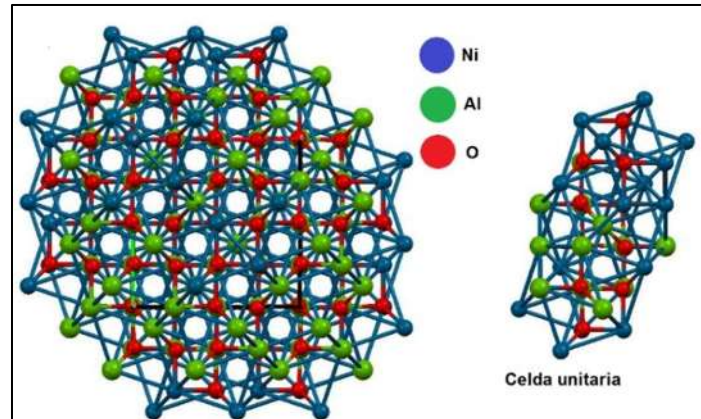


Figura 1.9. Estructura atómica del aluminato de níquel NiAl_2O_4 .

1.5. Magnetismo

El magnetismo es un fenómeno físico por el que los materiales ejercen fuerzas de atracción o repulsión sobre otros materiales. Hay algunos materiales conocidos que han presentado propiedades magnéticas detectables fácilmente, como el níquel, hierro, cobalto y sus aleaciones, sin embargo, todos los materiales son influenciados de mayor o menor forma por la presencia de un campo magnético. En la actualidad, las aplicaciones del magnetismo se encuentran en plena expansión y permiten que sea uno de los pilares más importantes de la ciencia y la tecnología modernas.

El magnetismo surge como consecuencia del giro de los electrones en donde se generan dipolos magnéticos, los electrones girando en torno al núcleo son equivalentes a corrientes circulares elípticas dentro de las moléculas que generan sus propios campos magnéticos. El campo exterior alinea los dipolos magnéticos según su dirección en función de las características electrónicas de los átomos produciéndose los diferentes comportamientos magnéticos de un material: diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo (figura 1.10) [32, 33].

a) *Diamagnetismo*

Los materiales diamagnéticos son aquellos que, al ser colocados en un campo magnético, sus dipolos se orientan en sentido contrario al del campo aplicado, es decir, se oponen obteniendo un campo final de menor valor que el inicial.

Estos materiales resultan de los momentos magnéticos negativos inducidos en todas las sustancias por la aplicación de un campo magnético externo. Se caracteriza por presentar





susceptibilidad magnética negativa del orden de 10^{-5} y es independiente de la temperatura. El sentido opuesto de la magnetización al campo aplicado hace que los materiales diamagnéticos sean repelidos por los imanes, siendo ésta la característica principal que los identifica. En los materiales diamagnéticos los electrones de los átomos están apareados, lo que produce un momento magnético neto igual a cero. Sin embargo, existen átomos (moléculas, defectos de la red cristalina) con un número impar de electrones. Así, el espín total no puede ser cero, lo cual provoca un momento magnético permanente neto. El diamagnetismo implica momentos magnéticos inducidos que son independientes de la orientación de los átomos. Para los materiales diamagnéticos la susceptibilidad magnética permanece constante al variar la temperatura, por lo que se deduce que todos los materiales se hacen diamagnéticos por encima de una temperatura límite, conocida como temperatura de Curie [33].

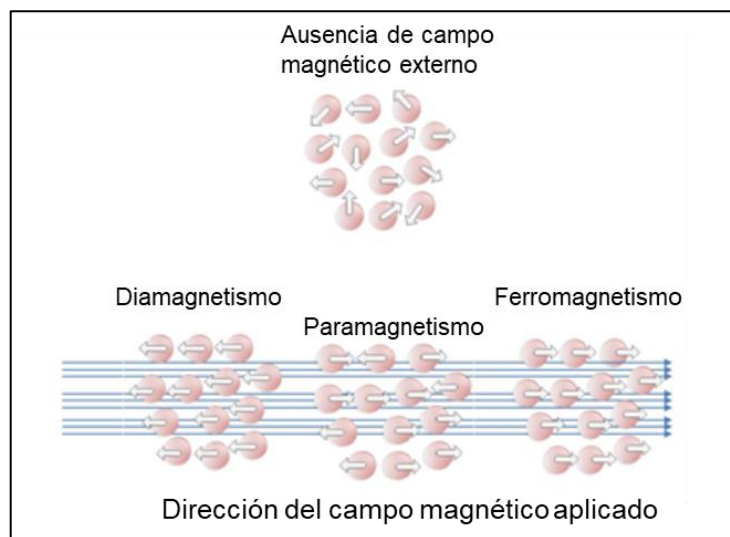


Figura 1.10. Comportamiento magnético de un material (Adaptación de Callister & Rethwisch [34]).

b) Paramagnetismo

En los materiales paramagnéticos los dipolos magnéticos permanentes son capaces de ordenarse bajo la influencia de un campo externo, sin embargo, debido a que los dipolos no interactúan o están débilmente acoplados, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para llevar a cabo dicha alineación. Algunos dipolos se alinean en posiciones paralelas y otros en posiciones anti-paralelas con respecto al campo, entre más grande sea el campo magnético aplicado los dipolos tienden a alinearse con mayor precisión, provocando un mayor momento magnético neto por unidad de volumen, que es precisamente la magnetización. Sin embargo, en ausencia de campo externo los dipolos se orientan al azar. Es decir, los materiales paramagnéticos son materiales atraídos por imanes, pero no se convierten en materiales permanentemente magnetizados [33].





c) Ferromagnetismo

El ferromagnetismo está presente en aquellos materiales que se imantan fuertemente al ser colocados en un campo magnético, se caracterizan por retener su magnetización aun en ausencia de un campo externo, a temperaturas ordinarias los pares orientadores son tan grandes que las vibraciones térmicas no pueden destruir esta alineación por lo que la magnetización en los materiales ferromagnéticos es máxima. Estos materiales, presentan un comportamiento magnético cooperativo, sus spines atómicos se alinean paralelamente en secciones denominadas dominios magnéticos, que están separadas por regiones denominadas paredes de Bloch. Los dominios cuentan con un tamaño concreto, entre uno y cientos de micrómetros. Los dominios cuentan con un tamaño concreto, entre uno y cientos de micrómetros. Si se reduce el tamaño de un material ferromagnético hasta alcanzar este tamaño crítico menor que un dominio, se estará generando un sistema monodominio. Este cambio es fundamental, ya que aparece un nuevo comportamiento magnético, el *superparamagnetismo*. El comportamiento superparamagnético se define por poseer una susceptibilidad magnética elevada, propia de materiales ferro y ferrimagnéticos, pero con la característica de poder voltear los spines de forma aleatoria bajo la influencia de la temperatura, propia del paramagnetismo. Estos materiales presentan coercividad nula, es decir que el campo magnético necesario que habría que aplicarles para lograr desmagnetizarlas una vez alcanzada la magnetización de saturación (estado en el que todos los dominios del material están orientados al mismo sentido), es cero. La consecuencia es que una vez que se retire el campo magnético aplicado no presentan ninguna magnetización [32].

Cuando se calienta la sustancia ferromagnética a una temperatura muy elevada los movimientos térmicos son capaces de destruir la alineación haciendo que el material cambie su comportamiento al de una sustancia paramagnética. Además del efecto de la temperatura, los materiales ferromagnéticos pueden presentarse en un estado no-magnetizado, debido a que la sustancia presenta una gran tendencia a desdoblarse en dominios (regiones en que todos los dipolos están alineados), cada uno con una dirección de magnetización distinta, lo cual resulta en una magnetización neta igual a cero, conocida como *antiferromagnetismo*, en donde los momentos magnéticos producidos en los dipolos circundantes se alinean oponiéndose unos a otros en el campo magnético, teniendo una magnetización nula. La diferencia entre el antiferromagnetismo y el ferromagnetismo es la interacción entre los dipolos circundantes, ya sea que se refuercen o se opongan entre sí.

1.5.1. Curva de histéresis magnética

Cuando a un material ferromagnético se le aplica un campo magnético creciente B , su imantación crecerá desde cero hasta la saturación M_s , ya que todos los dominios magnéticos están alineados, obteniendo la curva de primera imantación, al decrecer gradualmente el campo B hasta su anulación, la imantación no decrece del mismo modo, ya que la reorientación de los dominios no es completamente reversible, provocando que exista una imantación remanente M_r en donde el material se ha convertido en un imán permanente; al invertir el campo B se logra anular la





imantación conociéndolo como campo coercitivo intrínseco H_c . El ciclo se completa al aumentar nuevamente el campo magnético aplicado. Este efecto de no reversibilidad se denomina ciclo de histéresis (figura 1.11a).

El área que incluye la curva de histéresis es proporcional a la energía disipada en forma de calor en el proceso irreversible de imantación y desimantación. Si esta área es pequeña, las pérdidas de energía en cada uno de los ciclos serán pequeñas, el campo coercitivo por lo tanto se encontrará dentro del rango de $10^{-4} - 10^{-7} T$, y el material se denominará "suave" (figura 11b) y si el área es grande, es considerado un material "duro" (figura 1.11c) encontrando un campo coercitivo entre los valores de $10^{-1} - 10 T$ [35].

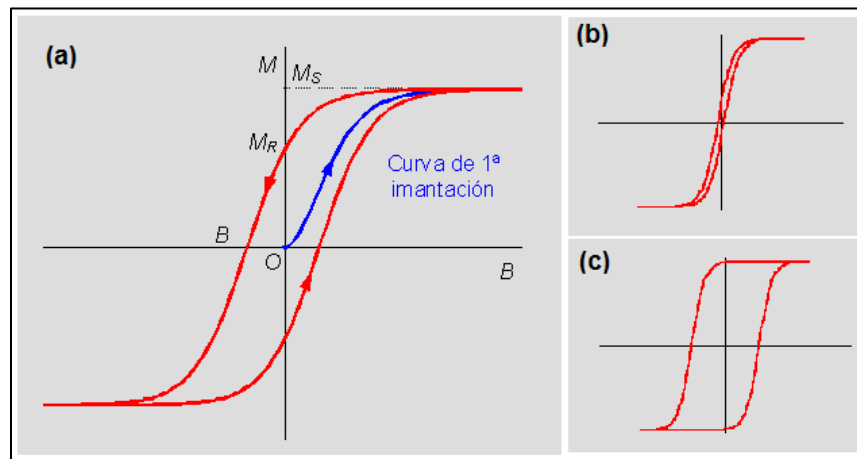


Figura 1.11. Curva de histéresis magnética a). Esquemización de los procesos que forman la curva de histéresis magnética; b) curva representativa para un material magnético "suave" y c) curva de histéresis para materiales magnéticos "duros"².

Los materiales que presentan el fenómeno del superparamagnetismo generan una curva de magnetización sin histéresis (figura 1.12).

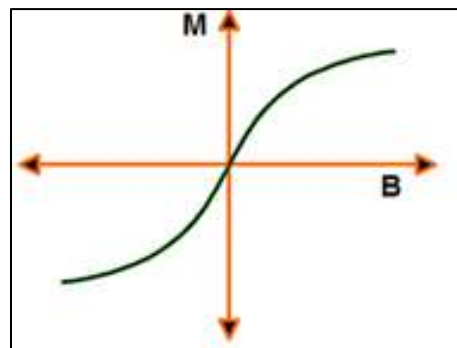


Figura 1.12. Curva de histéresis magnética representativa para materiales superparamagnéticos [36].

² <http://personales.upv.es/jquiles/prfi/magnetismo/ayuda/hlphisteresis.htm>





En este caso los espines de los electrones se encuentran inicialmente desordenados, a medida que se aplica un campo magnético H se orientan en la misma dirección del campo y cuando éste se retira la magnetización se pierde como una consecuencia de la orientación estocástica de los momentos magnéticos de los electrones en la muestra. Aunque este comportamiento es análogo al de los materiales paramagnéticos, es posible diferenciar un material paramagnético de uno superparamagnético por la forma de la curva de magnetización. En los materiales superparamagnéticos la magnetización de saturación se alcanza a intensidades de campo moderadas mientras que en los materiales paramagnéticos ésta se alcanza a intensidades de campo muy elevadas.

El valor de magnetización de saturación es una característica intrínseca del material en estudio que depende de la clase de átomos que lo constituyen y del número de éstos por unidad de volumen. Por ejemplo, si se trabaja con partículas de hierro elemental, el valor de saturación magnética será de 1710 emu/cm^3 , mientras que para las partículas de cobalto este valor será de 1420 emu/cm^3 y para el níquel será de 480 emu/cm^3 . En cambio, la coercitividad depende en gran medida de las condiciones de la muestra y se ve afectada por factores como el tratamiento térmico, la deformación, el tamaño de partícula, defectos en la estructura cristalina, etc. [36].

1.6. Policaprolactona (PCL)

Los polímeros son macromoléculas las cuales están compuestas por un gran número de unidades de repetición, poseyendo por consiguiente un alto peso molecular y se caracterizan por presentar una gran inercia química, es decir no sufren procesos de oxidación por la humedad y oxígeno del medio ambiente ni sufren ataques de muchos productos químicos. Los polímeros se han usado en numerosas actividades industriales y domésticas debido a la diversidad de sus aplicaciones, con el paso de los años; el reto de la ciencia de los materiales se ha dirigido a solventar problemas enfocados en áreas de la salud, medicina y medio ambiente; por lo que la biodegradabilidad y biocompatibilidad son aspectos indispensables en la fabricación de estos materiales. Los polímeros pueden clasificarse de acuerdo a su degradabilidad según se muestra en la figura 1.13 [37, 38].

La policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático biodegradable sintético que ha llamado la atención en los últimos años especialmente en las áreas biomédicas de sistemas de administración de fármacos de liberación controlada, empleada como suturas quirúrgicas reabsorbibles y en ingeniería de tejidos como guías nerviosas y andamios tridimensionales (3-D), es un polímero semicristalino con una temperatura de transición vítrea de alrededor de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, presenta baja viscosidad y es fácil de procesar. Este material presenta una alta biocompatibilidad además de estar aprobado por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) y ser ampliamente compatible con una gama amplia de otros polímeros [39, 40]. Su biodegradación se atribuye a la hidrólisis no-enzimática de los enlaces del grupo éster en las cadenas poliméricas en el medio ambiente fisiológico [41], además de presentar una alta permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono. Debido a su carácter hidrofóbico, se degrada lentamente y, por tanto, puede ser utilizada en dispositivos que deban ser activados luego de un año. Se ha reportado su





uso como un material apropiado para implantes ya que su alta biocompatibilidad con los osteoblastos hace que sea sustitutivo de huesos en cirugía reconstructiva [42].

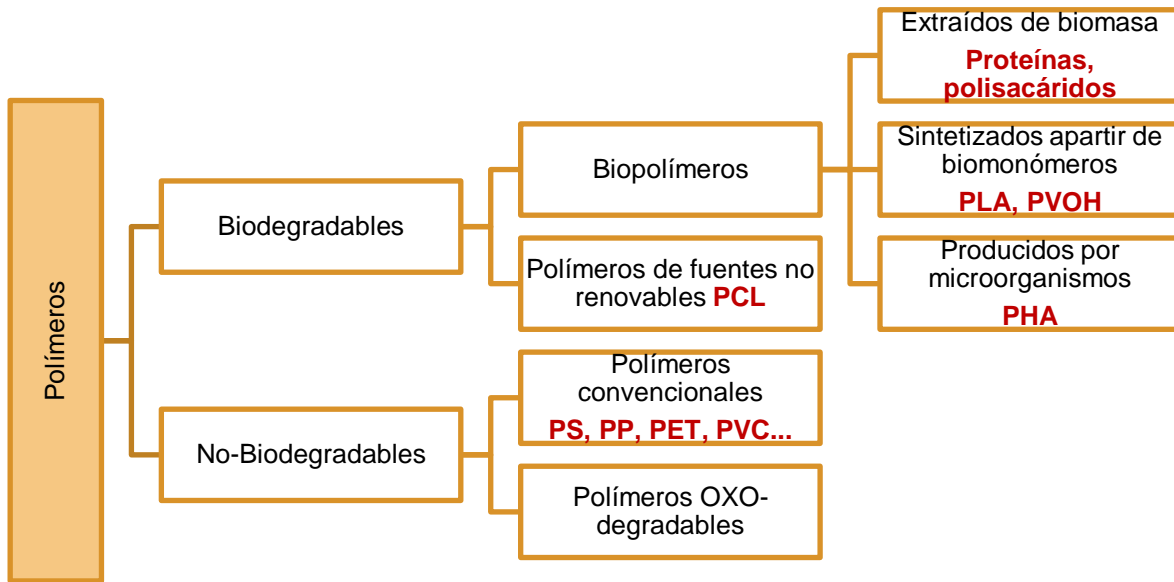
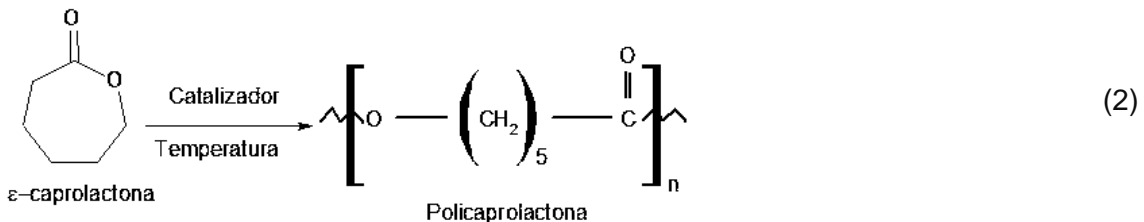


Figura 1.13. Clasificación de los polímeros de acuerdo a su degradabilidad. PCL-Policaprolactona, PS-Poliestireno, PP-Polipropileno, PET-Tereftalato de polietileno, PVC-Policloruro de vinilo, PLA-Ácido poliláctico, PVOH-Alcohol polivinílico y PHA-polihidroxialcanoato.

Su preparación se realiza mediante la polimerización por apertura del anillo de la ε-caprolactona (ecuación 2) lo que la hace disponible comercialmente en varios pesos moleculares y de accesibilidad económica.



1.7. Poliestireno (PS)

El poliestireno (PS), es un plástico versátil usado para fabricar una amplia variedad de productos de consumo, estructuralmente es una cadena larga de carbono e hidrógeno, con un grupo fenilo unido cada dos átomos de carbono. Es producido por una polimerización vinílica de radicales libres a partir del monómero de estireno.





A temperatura ambiente, el poliestireno es un sólido termoplástico que puede ser derretido a altas temperaturas para moldearlo por extrusión y después resolidificarlo. Debido a las diferentes propiedades que presentan los poliestirenos y que permiten la producción de diversidad de artículos para varios usos, se distinguen dos tipos básicos de resinas de poliestireno.

1. Poliestireno de uso general o Poliestireno cristal (GPPS)
2. Poliestireno de alto impacto (HIPS)

El poliestireno de uso general o cristal (GPPS) se puede obtener por medio de tres procesos: polimerización en masa, suspensión y solución. El más utilizado es la polimerización en masa ya que presenta una aparente simplicidad y proporciona un polímero de alta calidad. En términos generales el GPPS es apropiado para aplicaciones finales que requieren principalmente alta rigidez, buena elongación y estabilidad dimensional con excelente transparencia. A partir de este polímero se obtienen otras variedades de poliestireno, como el expansible, que es obtenido por polimerización en suspensión del estireno en presencia de agentes soplantes y a partir de él se obtienen las espumas aislantes [43].

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un poliestireno modificado con un elastómero, generalmente butadieno. Este se puede obtener por reacción o mezcla física entre poliestireno y polibutadieno. Es más fuerte, no quebradizo y capaz de soportar impactos más violentos sin romperse. El grado de resistencia al impacto está en función del contenido de polibutadieno. Puede ser procesado por los métodos de inyección, soplado y termoformado.

Dado que es un plástico duro y sólido, se usa frecuentemente en productos que requieren transparencia, tales como envases de alimentos y equipos de laboratorio.

Si se requiere mayor resistencia al impacto y la transparencia no es indispensable, el HIPS es una muy buena opción. Entre estas aplicaciones se encuentran los artículos para empaque, vasos, platos y cubiertos desechables, televisores, computadoras, muebles, sanitarios, etc.

1.8. Materiales compuestos

La mayoría de las tecnologías modernas requieren materiales con una combinación inusual de propiedades que son imposibles de conseguir con los metales, cerámicos y polímeros convencionales por lo que se deben ampliar las gamas de sus valores mediante la combinación de propiedades desarrollando así materiales compuestos.

Los materiales compuestos pueden seleccionarse para lograr materiales con combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad [44]. Las propiedades netas de los materiales compuestos dependen de las propiedades de los constituyentes, la fracción de volumen de los componentes, la forma y la disposición del refuerzo, así como de las interacciones interfaciales entre la matriz y la fase dispersa.

Un material compuesto es un material multifase en donde las fases constituyentes son químicamente distintas y se encuentran separadas por una interfaz. La fase continua y que rodea





a la fase dispersa se llama matriz y su propósito es transferir esfuerzo a otras fases y proteger del efecto del ambiente; la matriz debe ser dúctil para evitar la propagación de grietas ocasionadas por la fase dispersa. Es importante la adherencia de la unión entre fibra y matriz para minimizar el arrancado de la fase dispersa.

A su vez la fase dispersa aumenta las propiedades de la matriz y puede clasificarse en tres tipos (figura 1.14).

- **MCRP (Materiales Compuestos Reforzados con Partículas):** Las partículas pueden ser consolidados con partículas de tamaños mayores con las que las interacciones matriz-partícula deben describirse mediante la mecánica continua o por dispersión con partículas de diámetros de 10 a 100 nm [45]. Un esquema de estos materiales puede observarse en la figura 1.15.
- **MCRF (Materiales Compuestos Reforzados con Fibras):** Las fibras en un material compuesto pueden proveer una alta resistencia y rigidez a una baja densidad; los materiales compuestos reforzados con fibras se sub-clasifican acorde a las características de la fibra (figura 1.16). Los materiales disponibles con más refuerzo para aplicaciones estructurales comprenden fibras con diámetros de 5-40 μm [46].
- **MCE (Materiales Compuestos Estructurales):** Están formados tanto por materiales compuestos como por materiales homogéneos y sus propiedades no dependen tanto de los constituyentes como de la geometría con la que se diseñen. Ejemplos de estos materiales son los compuestos laminares y los paneles sándwich (figura 1.17).

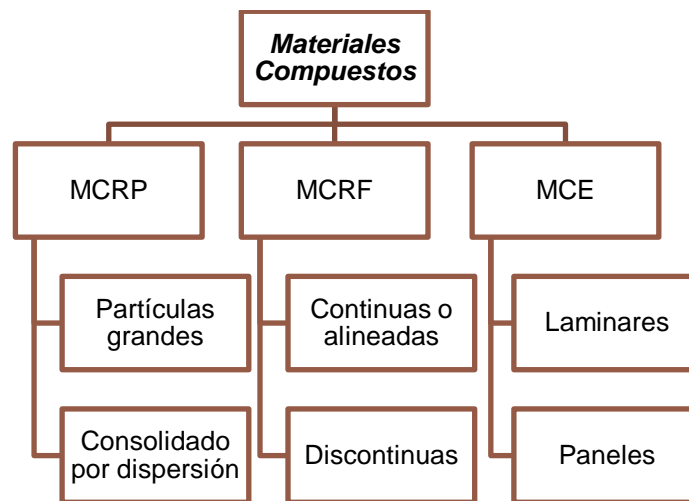


Figura 1.14. Clasificación de los materiales compuestos.



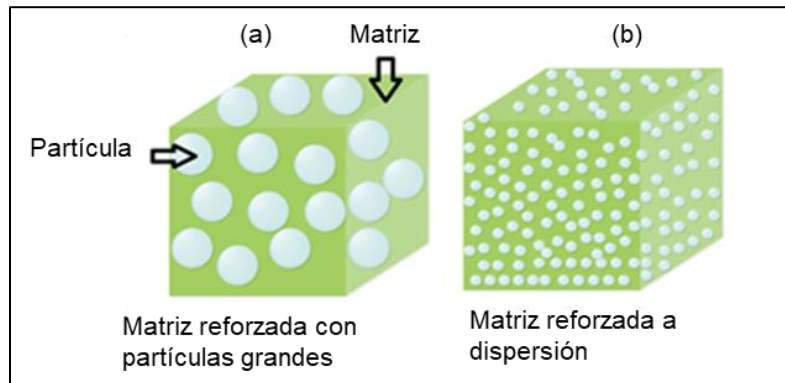


Figura 1.15. Materiales compuestos reforzados con partículas.

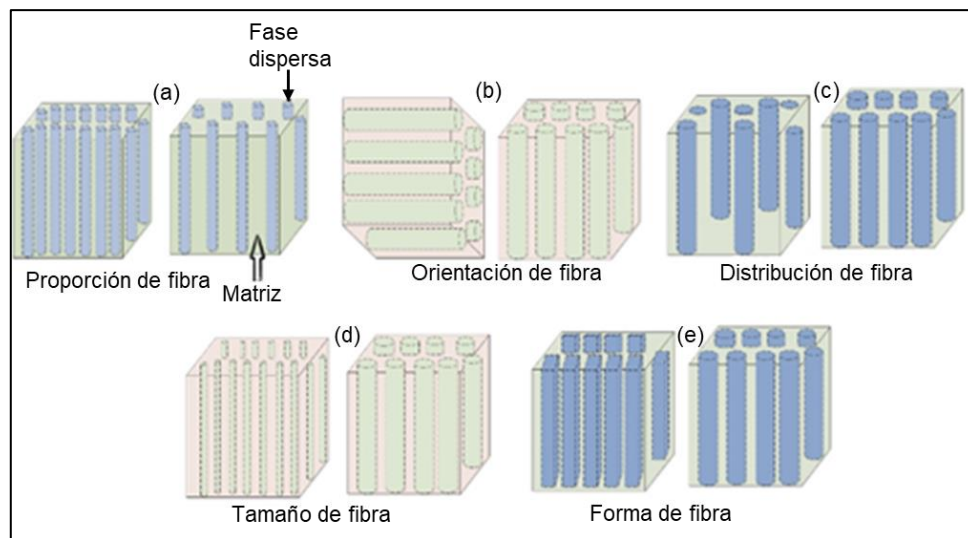


Figura 1.16. Materiales compuestos reforzados con fibras.

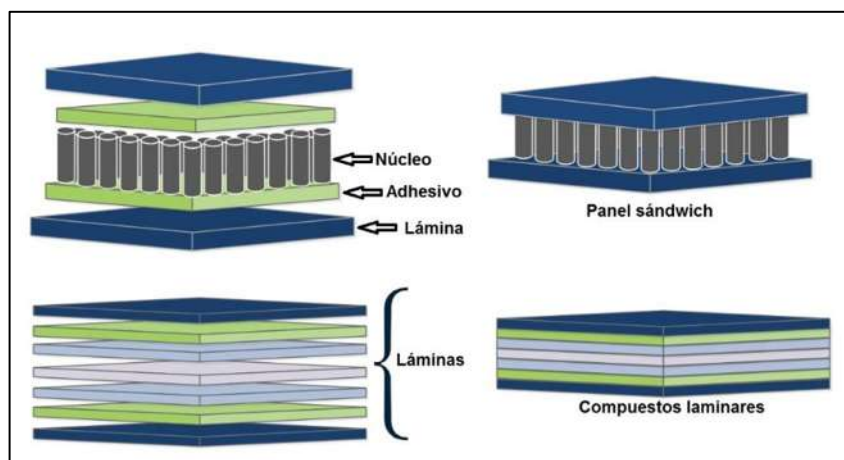


Figura 1.17. Materiales compuestos estructurales.





En los últimos tiempos, los materiales compuestos con matrices poliméricas se han presentado como candidatos interesantes en diversas aplicaciones debido a sus propiedades como bajo peso, economía, resistencia a la corrosión y facilidad de manejo.

A escalas macrométricas, los materiales compuestos presentan una pobre unión entre las fases, lo que conlleva a materiales con propiedades no isotrópicas y de resistencia mecánica relativamente pobre, lo cual limita sus aplicaciones por lo que el uso de nanopartículas como fase dispersa es atractiva por la cantidad de átomos en sus superficies lo que permite una interacción superior con la matriz en la que estén embebidas proveyendo una combinación sinérgica de dos componentes en el que uno solo se encuentra en escala nanométrica y que proporciona nuevas propiedades para el desarrollo de materiales multifunción.

En general, para producir estos materiales en escala nanométrica se utilizan dos métodos esenciales: auto-agregación y dispersión (figura 1.18). El método de auto-agregación permite obtener materiales compuestos altamente ordenados, con dominios bien definidos y un arreglo controlado en ambos constituyentes. El método de dispersión es un método sencillo para preparar materiales compuestos con propiedades mejoradas incorporando el refuerzo de dimensiones nanométricas en una matriz polimérica mediante agitación continua y la aplicación de dispersantes [47]. Los nanocompuestos permiten obtener una amplia gama de aplicaciones en los campos energéticos, de biomedicina, óptica, electrónica, remediación de aguas, entre otros.

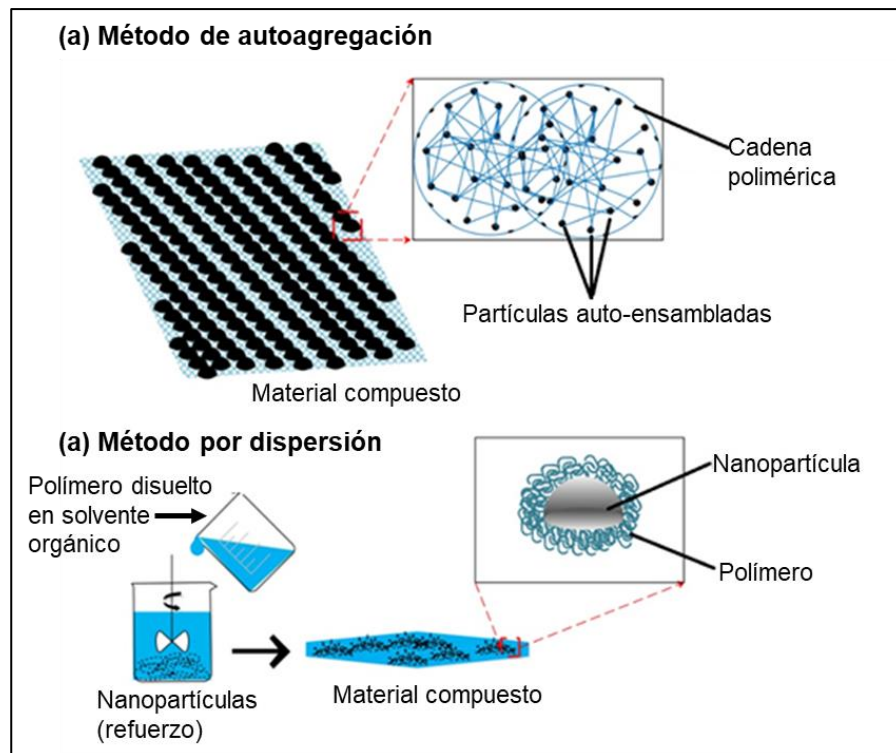


Figura 1.18. Métodos de formación de materiales nanoestructurados: a) autoagregación y b) dispersión.





1.8.1. Materiales compuestos óxidos metálicos-poliméricos

Las investigaciones de estos compuestos poliméricos han despertado interés por sus numerosas aplicaciones como es su uso en ventanas inteligentes, tinta de fotocopiado, pinturas conductoras, baterías recargables, liberación de fármacos, etc. [48]. En aplicaciones médicas se ha reportado el desarrollo de stents³ magnéticos biodegradables mediante la extrusión de fibras compuestas de ácido poliláctico-coglicólico (PLGA) y nanopartículas de óxido de hierro [49] mientras que Randall et al., [50] reportaron el desarrollo de compuestos poliméricos, cuyos refuerzos convencionales de alúmina (Al_2O_3) fueron previamente tratados mediante recubrimientos con nanopartículas de magnetita mejorando sus propiedades mecánicas hasta en un 120% respecto a la matriz no reforzada. El óxido de molibdeno embebido en nanofibras de policaprolactona se utilizó en andamios que facilitan la apoptosis selectiva de las células tumorales sobre células normales con efectos secundarios mitigados en cáncer de piel [51] y Ahmed et al., [52] desarrollaron un compuesto híbrido biodegradable formado por nanopartículas de óxido de hierro y policaprolactona cuyo uso como un agente de contraste in vitro queda demostrado en diagnósticos que emplean imagenología por resonancia magnética (MRI). Autores han demostrado además que uso de nanotubos de óxido de titanio en una matriz de policaprolactona promueve la formación de tejido óseo [53-55]. Por otra parte, se destaca el potencial de un material compuesto formado por fibras de la fruta de palma de aceite (OPEFB), policaprolactona y óxido de níquel que se perfilan como ingredientes alternativos o materiales base para la fabricación de antenas, líneas de transmisión y otros componentes de microondas presentando un rango de frecuencia de 0.2 MHz a 20 GHz, lo que lo hace una mejor alternativa al teflón [56]. Mientras que varias investigaciones se han desarrollado en la fabricación de compuestos formados por alúmina-poliestireno en donde las propiedades de luminiscencia se ven promovidas de forma significativa [57], y el material obtenido presenta propiedades de transparencia y alta penetración de laser [58].

El tema de esta investigación está centrado en el desarrollo de materiales compuestos nanoestructurados formados por partículas de óxidos metálicos embebidos en matrices poliméricas, los sistemas desarrollados son tan versátiles que pueden encontrar aplicación en áreas de biomedicina y catálisis.

³ Soporte tubular colocado temporalmente dentro de un vaso sanguíneo para eliminar obstrucciones.





Capítulo II. Técnicas Experimentales

2.1. Control de atmósfera en la síntesis química

Determinadas reacciones químicas necesitan un control atmosférico para evitar oxidaciones o descomposiciones de reactivos y/o productos; la manipulación de esta atmósfera puede realizarse mediante una evacuación del aire con una bomba de vacío o bien por desplazamiento de aire con un gas inerte en el recipiente que contiene la reacción. La síntesis de óxidos metálicos está íntimamente ligada con la presencia del oxígeno del aire, la modificación de este factor importante permite revisar si los métodos de síntesis producen óxidos de características diferentes. Se han desarrollado investigaciones en donde la calcinación de nanocompuestos de óxidos de cobre con condiciones de atmósfera inerte propicia mejoras en el rendimiento catalítico [59], por lo que se intuye que pueden desarrollarse micro y nanoestructuras potencialmente ventajosas mediante la optimización del proceso variando las condiciones atmosféricas de la síntesis química.

En este sentido, la metodología propuesta para la síntesis de los sistemas de óxidos, se experimentó en condiciones de atmósfera diferentes:

1. Atmósfera abierta
2. Atmósfera a vacío de -300 mm Hg (presión relativa a la atmosférica)
3. Atmósfera con gas inerte helio

2.1.1. Atmósfera abierta

La consideración general de atmósfera abierta nos indica las condiciones de presión ($P = 760$ mm Hg) y volumen en las que se realiza la síntesis química; de acuerdo a la termoquímica, en los procesos a presión constante el calor intercambiado en el proceso es equivalente a la variación de entalpía de la reacción (ecuación 3), mientras que, en los procesos a volumen constante, el calor intercambiado equivale a la variación de la energía interna de la reacción (ecuación 4).

$$Q_p = \Delta_r H \quad (3)$$

$$Q_v = \Delta_r U \quad (4)$$

Las reacciones con atmósfera abierta intercambian masa y energía con su entorno, por lo que el producto en estas condiciones de síntesis está relacionado con este intercambio.



2.1.2. Atmósfera de vacío relativa de -300 mm de Hg

Se denomina vacío a la región que tiene una presión gaseosa inferior a la de la presión atmosférica (760 mm Hg); la tecnología de vacío aplicada en las síntesis de materiales, ha permitido obtener compuestos que a condiciones ambientales resultan inestables y difíciles de desarrollar, favorece la obtención de superficies limpias ya que minimiza el contacto con el aire y otros contaminantes, además de que puede ocasionar vacantes de oxígeno en los óxidos, lo que conlleva a la obtención de materiales con efectos eléctricos y magnéticos diferenciados [60]. El control de vacío en el control de síntesis de óxidos en este proyecto, se realizó conectando una bomba que permite un vacío parcial y la extracción de sustancias no deseadas en el producto. La bomba se conectó a un matraz de tres bocas y se mantuvo en operación durante toda la síntesis química a una presión relativa de -300 mm Hg.

2.1.3. Atmósfera inerte

Una atmósfera inerte se refiere a una mezcla gaseosa que contiene poco o nada de oxígeno y consiste principalmente de gases no reactivos que permiten también eliminar la humedad. La nula actividad de los gases nobles los hace ideales para lograr esta atmósfera en las reacciones químicas. El gas helio (He) es un gas monoatómico, incoloro e inodoro que cuenta con el menor punto de ebullición de todos los elementos químicos y solo puede ser licuado bajo presiones muy grandes y no puede ser congelado. El procedimiento se realizó a temperatura ambiente, pasando una corriente másica de 1.39 g de helio gaseoso con pureza del 99% por el matraz de tres bocas para evacuar el aire existente y posteriormente se colocaron los reactivos. La atmósfera inerte se mantuvo durante todo el proceso conectando un globo por medio de una jeringa al matraz de reacción (figura 2.1).

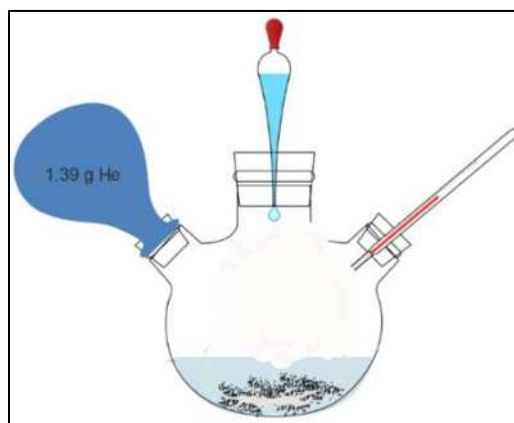


Figura 2.1. Descripción gráfica de la colocación de gas inerte en las reacciones de síntesis química para obtener los sistemas de óxidos binarios.

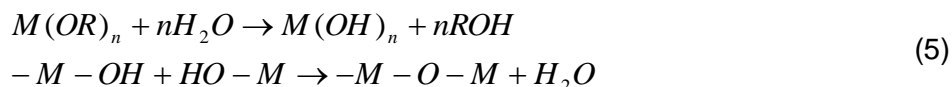




2.2. Método sol-gel

El proceso sol-gel implica la hidrólisis, condensación y descomposición térmica de alcóxidos metálicos o precursores metálicos en solución. En este proceso, los precursores forman una solución estable con todos los reactivos necesarios, el cual se conoce como el sol. Posteriormente, el sol se somete a hidrólisis y condensación para formar una estructura de red (gel), lo que resulta en un incremento en la viscosidad. Para controlar la cinética de las reacciones se puede utilizar agua, alcohol, ácido o base. Mediante el cambio de los valores de la concentración, la temperatura y el pH de los precursores puede ajustarse el tamaño de las partículas. Después de la formación de gel, se requiere una etapa de envejecimiento para permitir la formación de una masa sólida. La etapa de envejecimiento puede llevar varios días en los que se expulsa el disolvente. Por último, el gel se somete a un tratamiento térmico para descomponer los precursores orgánicos y eliminar los reactivos volátiles y así producir las nanopartículas deseadas [61].

Los geles óxidos poliméricos se sintetizan casi exclusivamente a partir de alcóxidos metálicos. Estos compuestos responden a la fórmula general $M(OR)_n$, donde M es un catión metálico y R un grupo alquilo. Con la adición de agua los alcóxidos se hidrolizan y controlando adecuadamente las reacciones de hidrólisis y condensación, se pueden obtener redes de óxidos polimerizados [62]. Las reacciones que permiten obtener estos geles son, por tanto, reacciones de hidrólisis y de polimerización-condensación (Reacciones de hidrólisis y polimerización en síntesis sol-gel, ecuación 5).



El estado gel químico se puede alcanzar de dos maneras:

1. Por eliminación del disolvente, ya que, en este caso, las fuerzas de interacción van disminuyendo y las especies poliméricas están más próximas, aumentando la probabilidad de uniones entrecruzadas. Cuando se alcanza un número suficiente de uniones entrecruzadas, la viscosidad de la disolución aumenta rápidamente y se alcanza la gelificación.
2. Por envejecimiento de la disolución, lo que facilita las reacciones de hidrólisis y deshidratación, formándose especies poliméricas cuando colisionan aleatoriamente especies monómeras en la disolución (figura 2.2).

Uno de los factores que más influyen en la obtención de geles es el control adecuado de las velocidades relativas de hidrólisis y condensación. Si la reacción de hidrólisis es lenta comparada con la de polimerización, se favorece la formación de estructuras lineales poliméricas [61].



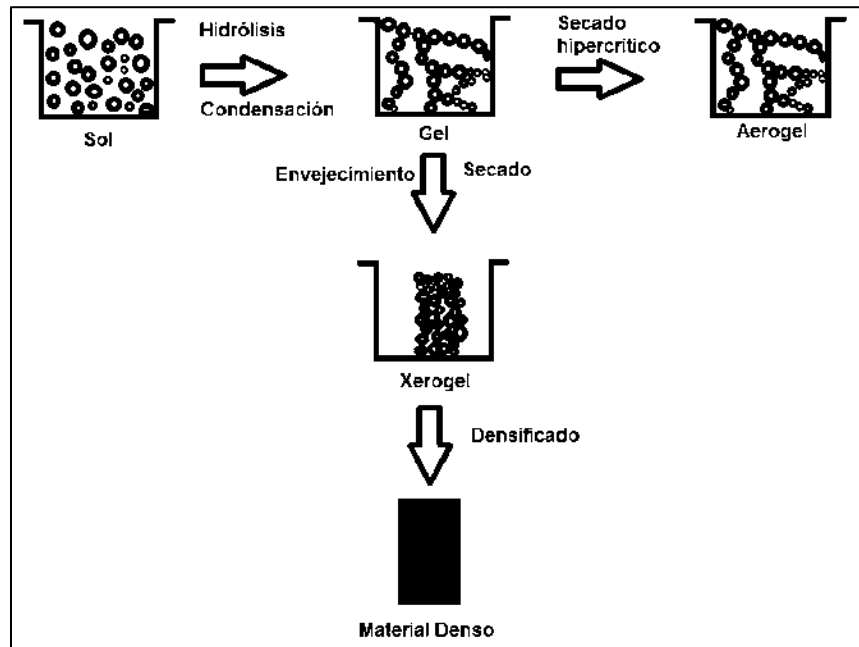


Figura 2.2. Representación de las vías de obtención del gel químico por el método sol-gel. En este proyecto se realizó por envejecimiento de la disolución [63].

Con el fin de asegurar un ajuste entre las velocidades de hidrólisis y condensación, hay que tener en cuenta los siguientes parámetros a la hora de abordar la síntesis del gel: precursores, razón molar agua/alcóxido, selección adecuada del disolvente, catalizador, temperatura [61-64].

Desde finales de 1984, la síntesis sol-gel se ha utilizado para preparar óxidos cristalinos y no cristalinos en más de 50 sistemas químicos. Las ventajas de este método son: control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas), la posibilidad de fabricación de formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas y posibilidad de preparar a temperaturas bajas, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden obtenerse con métodos tradicionales.

El proyecto aquí realizado maneja la síntesis por sol-gel de tres sistemas base alúmina para los cuales se desarrollaron el diseño y montaje experimentales específicos a los productos deseados. Estos sistemas son: hematita-alúmina ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), titania-alúmina ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y óxido de níquel-alúmina ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$).

2.2.1. Diseño y arreglo experimental

El proceso sol-gel utilizado en este proyecto consistió en la hidrólisis y condensación del isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ como precursor de la base alúmina, el uso de 1-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) como solvente y ácido nítrico (HNO_3) 6M como catalizador.





El precursor de los iones de hierro en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue el cloruro férrico (FeCl_3), en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ el precursor de titanio fue el isopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ y para el sistema $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ la sal de cloruro de níquel (NiCl_2) fue la portadora de los iones de níquel. El montaje de equipo para la síntesis química de las partículas de óxidos se muestra en la figura 2.3.

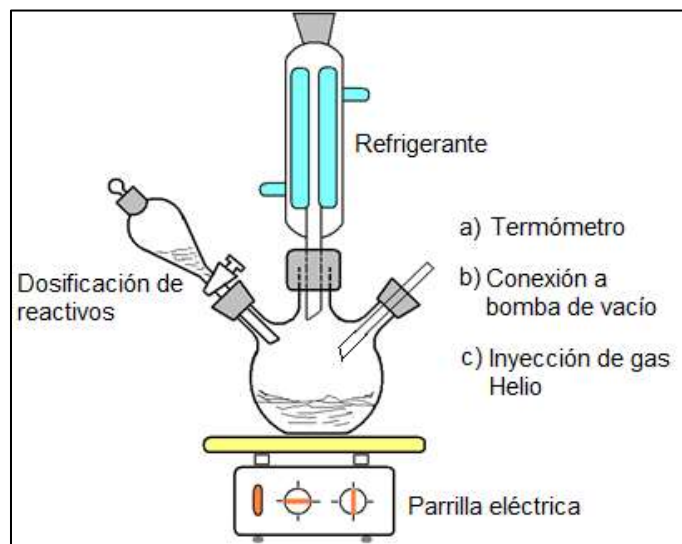


Figura 2.3. Montaje de equipo para la síntesis química de las partículas de óxidos.

El tiempo de reacción experimentado en todos los casos fue de 72 horas a una temperatura de $85\text{ }^\circ\text{C}$ bajo agitación continua, los soles obtenidos se secaron en una mufla convencional FELISA a condiciones abiertas a atmósfera durante 48 horas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y después del análisis calorimétrico diferencial (DSC-TGA) se realizaron los tratamientos térmicos adecuados a cada uno de los sistemas.

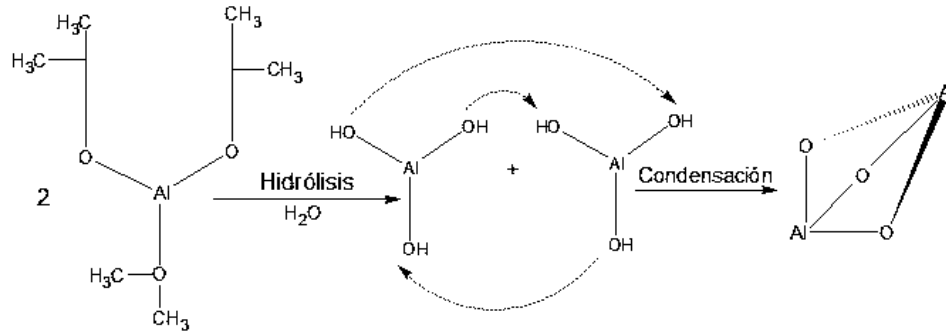
Las reacciones propuestas para la obtención de los óxidos se incorporan en la ecuación 6, para la síntesis de (a) alúmina, (b) hematita, (c) titania y (d) óxido de níquel respectivamente.

El diagrama representativo de los procesos para la obtención de los tres sistemas desarrollados puede analizarse en la figura 2.4.

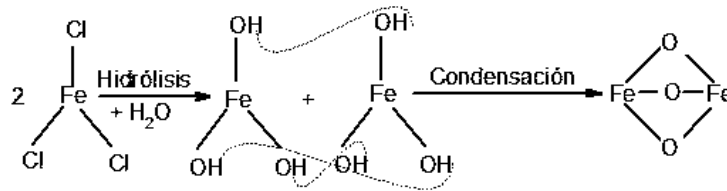


Ecuación (6)

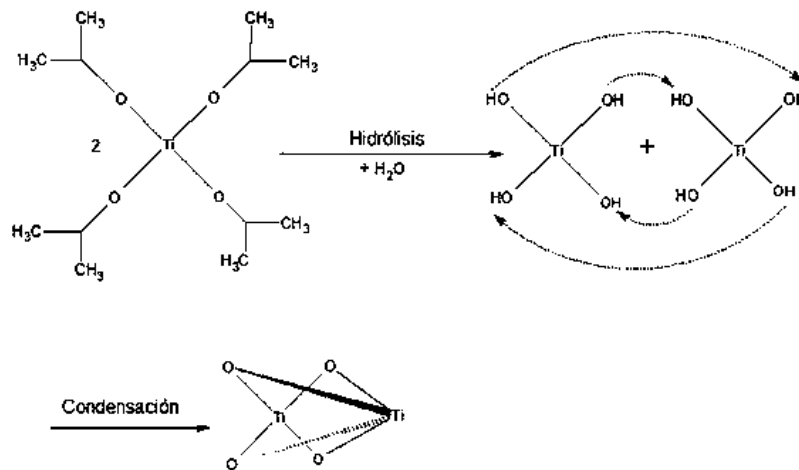
(a)



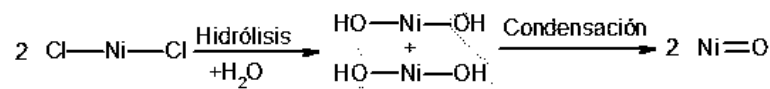
(b)



(c)



(d)



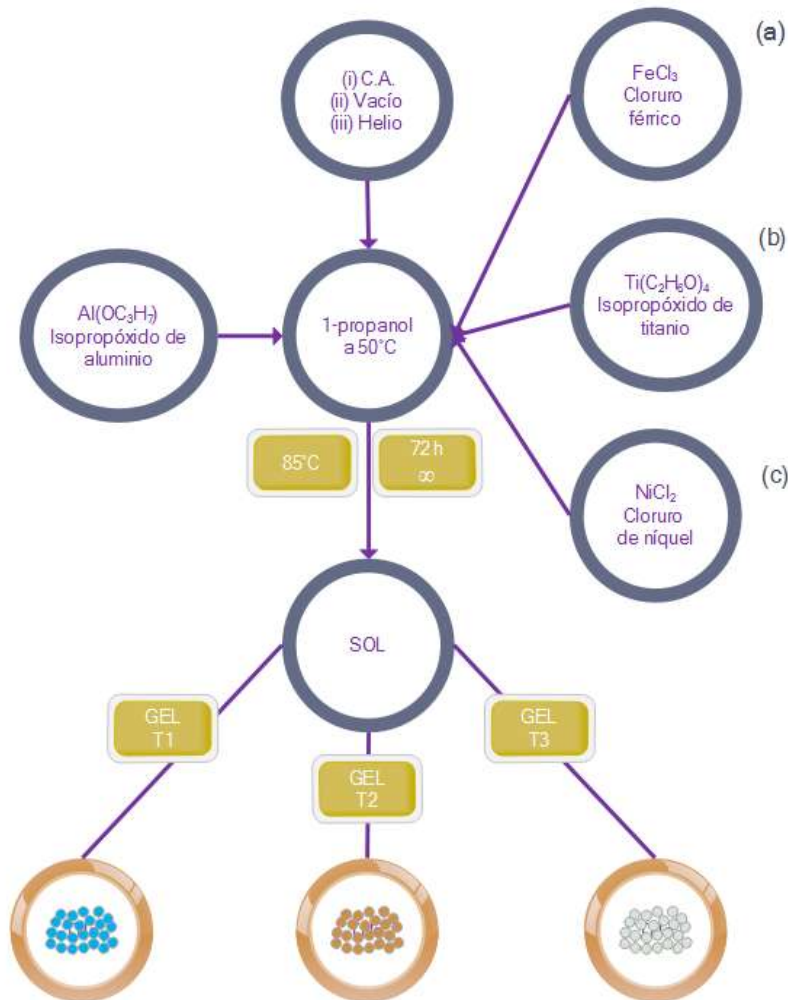


Figura 2.4. Diagrama de los procesos sol-gel para la obtención de los tres sistemas de óxidos de óxidos binarios base alúmina.

2.3. Método de oxidación-reducción (redox)

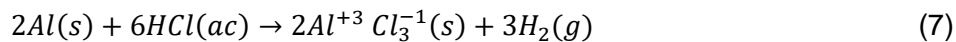
El método químico de oxidación-reducción también se conoce como método redox, ya que las reacciones que lo conforman están relacionadas con la transferencia de electrones. El método redox está constituido por dos semi-reacciones; en la primer semi-reacción se produce la pérdida de electrones de un compuesto (oxidación), mientras que en la otra semi-reacción, el compuesto se reduce; es decir, gana electrones. La reducción química es entonces, un excelente método para la preparación de nanopartículas metálicas [65]. El aluminio presenta una gran afinidad química con el oxígeno, por lo que es comúnmente usado como agente reductor.

El aluminio se ha usado de forma comercial desde hace más de 100 años y en la actualidad en Europa se procesan aproximadamente 860,000 toneladas de papel aluminio al año⁴; su consumo doméstico representa el 0.5% del total de los desechos por lo que su vida útil termina mediante incineración o siendo depositado en vertederos [66].

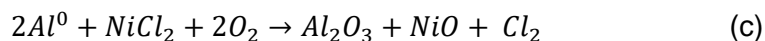
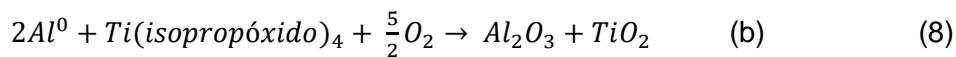
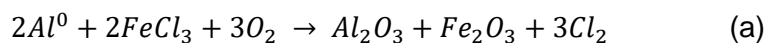
En este proyecto, se ha planteado obtener mediante una sencilla reacción de reducción química los sistemas de base alúmina hematita-alúmina ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), titania-alúmina ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y óxido de níquel-alúmina ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$), empleando papel aluminio como fuente principal para la obtención del α -corindón lo que hace que este método sea una forma de reciclar desechos de papel aluminio comercial y de uso doméstico para obtener materiales nanoparticulados con aplicaciones en diversas áreas del conocimiento, en donde la inversión es económica en comparación con el proceso sol-gel en donde el isopropóxido de aluminio utilizado como precursor es de mayor costo.

2.3.1. Diseño y arreglo experimental

El proceso redox desarrollado se realizó empleando papel aluminio de uso doméstico (Al^0) con una pureza del 98.5%, el cual fue previamente cortado y triturado en pequeños pedazos, como solvente se utilizó una mezcla de tolueno/tetrahidrofurano en una proporción 75/25 %V, y ácido clorhídrico concentrado como catalizador para iniciar la reacción, de acuerdo a la ecuación 7.



Los precursores de hierro, titanio y níquel se mantuvieron idénticos a los empleados en la síntesis por el método de sol-gel, siendo cloruro férrico (FeCl_3), isopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ y cloruro de níquel (NiCl_2). Las reacciones propuestas para la obtención de los óxidos se incorporan en la ecuación 8, para la síntesis de los sistemas (a) hematita-alúmina, (b) titania-alúmina y (c) óxido de níquel-alúmina respectivamente.



El tiempo de reacción experimentado en todos los casos fue de 72 horas a temperatura ambiente con agitación continua, se evaporó el solvente en una campana de extracción y posteriormente se secaron los polvos obtenidos en una mufla convencional FELISA a condiciones abiertas a atmósfera durante 48 horas a 80 °C. Los polvos obtenidos se llevaron a caracterizar mediante análisis termo-gravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido (TGA-DSC) y posteriormente se realizaron los tratamientos térmicos adecuados a cada uno de los sistemas. En la figura 2.5 se muestra el diagrama representativo de los procesos para la obtención de los tres sistemas desarrollados.

⁴ European Aluminium Foil Association. <https://www.alufoil.org/en/facts-about-alufoil.html>



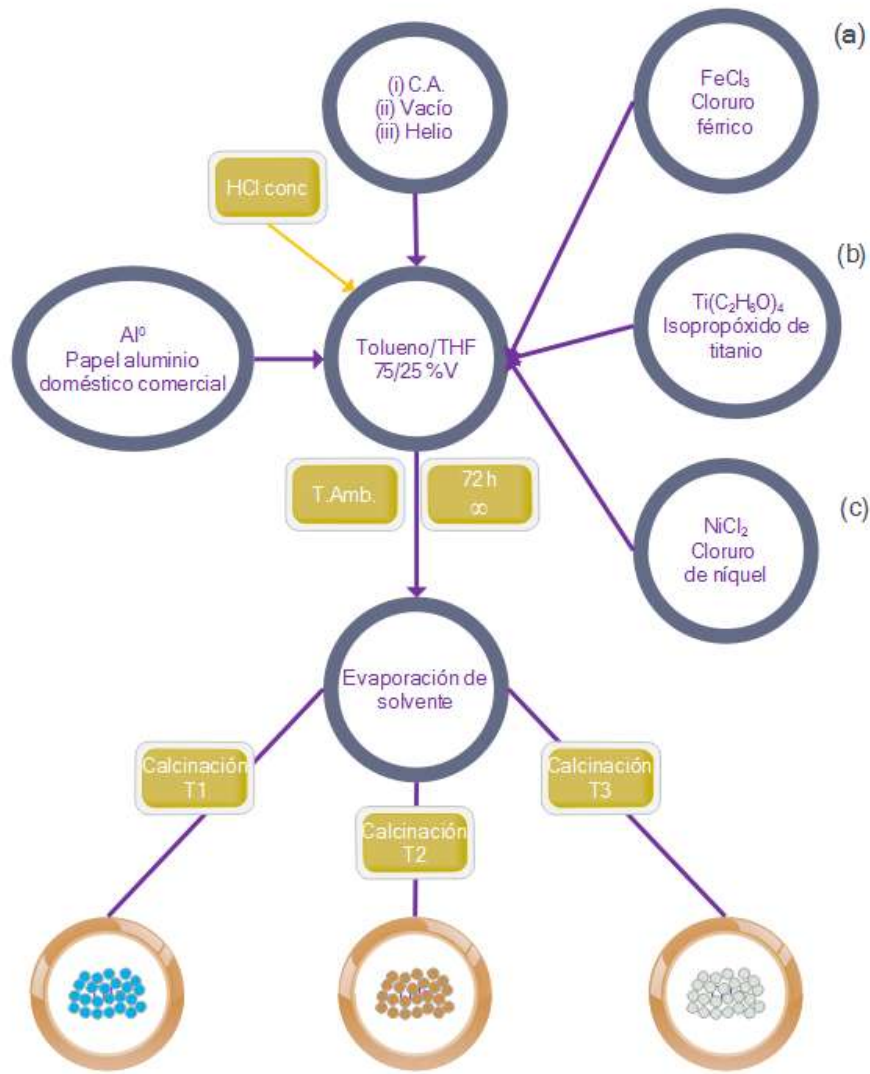


Figura 2.5. Diagrama de los procesos óxido-reducción para la obtención de los tres sistemas de óxidos de óxidos binarios base alúmina.

2.4. Preparación de materiales compuestos

La dispersión de partículas en un material compuesto se considera como el estado de desaglomeración de las partículas, y su distribución en la fase continua, en este caso, el polímero que conforma la matriz. La distribución homogénea se logra mediante procesos de mezcla como turbulencias en donde el objetivo es superar las fuerzas atractivas entre partículas que en esencia son principalmente interacciones de Van Der Waals.





Otro aspecto a considerar en la preparación de materiales nanoestructurados es el de la estabilidad de la distribución de las partículas, en donde la dispersión de las partículas no decaiga en función del tiempo transcurrido [67].

Los materiales compuestos pueden prepararse mediante métodos ex situ, métodos químicos in situ y métodos físicos in situ, lo que conlleva a la obtención de materiales compuestos particulados o compuestos con partículas embebidas en matrices poliméricas.

La síntesis in situ de nanopartículas en una matriz polimérica es una ruta simple y efectiva para preparar nanocompuestos. Este método permite la fabricación en un solo paso generando las partículas de refuerzo y la matriz polimérica en un solo paso. La ventaja de este procedimiento es la prevención de aglomeración de partículas mientras se mantiene una buena distribución espacial en la matriz polimérica. Los inconvenientes principales están asociados a los reactivos que no reaccionen en la síntesis pueden afectar las propiedades del material final.

La obtención de nanocompuestos ex situ, consiste en la dispersión de nanopartículas prefabricadas dentro de la matriz polimérica. Éste método es el más adecuado para aplicaciones industriales en gran escala, sin embargo, el desafío que presenta el método consiste en la adecuada dispersión y estabilidad de las nanopartículas a largo plazo, ya que estas tienden a formar agregados [68]. Dentro de los métodos ex situ se encuentra la dispersión de nanopartículas en un polímero fundido, dispersión en solución polimérica, molienda mecánica y heterocoagulación.

2.4.1. Método de dispersión en solución

La preparación de los materiales compuestos se realizó mediante la incorporación ex-situ por el método de dispersión de cada uno de los sistemas de óxidos binarios en matrices poliméricas de policaprolactona (Aldrich® masa molecular 80,000) y poliestireno (Aldrich® masa molecular 35,000).

El procedimiento utilizado para la dispersión consistió en disolver en DMF las matrices poliméricas y agregar una cantidad de 1.5% en peso de los óxidos binarios sintetizados con agitación mecánica continua hasta una distribución espacial de polvos homogénea en la matriz polimérica. En este método las cadenas poliméricas disueltas en DMF atrapan a las partículas de óxidos agregadas. El procedimiento puede observarse de forma esquemática en la figura 2.6.

La preparación de materiales compuestos por este método es simple y favorece un control de la dispersión de los sistemas de óxidos binarios obtenidos en las matrices poliméricas [68].



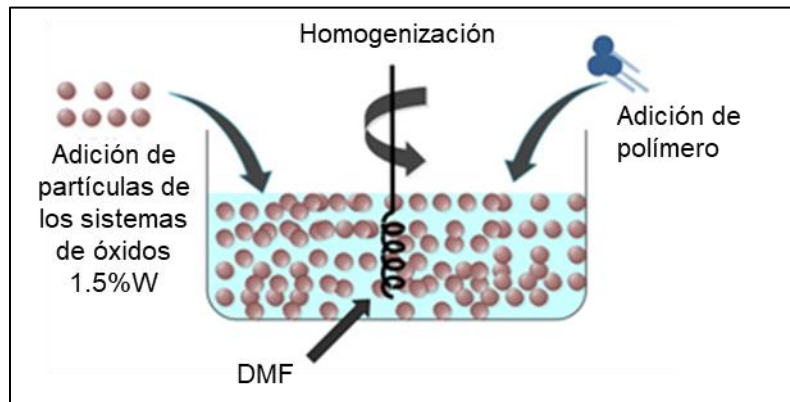


Figura 2.6. Ilustración del método por dispersión en solución empleado para la formación de composites.

2.5. Formación de películas

Los métodos de preparación de películas pueden clasificarse en dos grandes grupos, los que usan suspensiones en fase líquida y los que usan una fase vapor para el transporte de material a depositar, además de que es necesario considerar el rango de espesores de la película que se ha de depositar en el sustrato; como un criterio generalizado, se considera una película delgada cuando el espesor es menor o igual a $1 \mu\text{m}$ aunque este valor límite delgada-gruesa no está establecido como tal en la bibliografía [69].

Dentro de las técnicas de deposición podemos encontrar métodos físicos (evaporación y epitaxia de haces moleculares), métodos fisicoquímicos (sputtering, procesos de plasma y procesos térmicos) métodos químicos en fase gaseosa (deposición química en fase vapor, epitaxia en fase vapor e implantación iónica) y los métodos químicos en fase líquida (electrodeposición, epitaxia en fase líquida o técnicas mecánicas). Los métodos mecánicos engloban una serie de técnicas basadas todas ellas en una solución, en donde se encuentra la pulverización (spraying), inmersión (dipping), centrifugación (spinning), escurrimiento (draining), fluencia (flow), laminado (roller), entre otros [70].

Un parámetro importante en la deposición de películas delgadas es el tratamiento del sustrato antes de la deposición del material, dado que influye enormemente en la calidad y desempeño del recubrimiento. El tratamiento preliminar normalmente consiste en dos etapas: una etapa de pulido superficial y de ataque de la superficie con algún agente químico. En general, sea cual sea la técnica de deposición utilizada el sistema recubrimiento/sustrato permanece constante, la rugosidad, las propiedades del sustrato, orientación cristalina, compatibilidad con el recubrimiento, interdifusión, impactarán en el desempeño de la película depositada [71].

2.5.1. Tratamiento del sustrato

Se cortaron pequeñas láminas de acero inoxidable 316L de 0.2 mm de espesor y de áreas aproximadas de 2 cm², posteriormente se pulieron superficialmente mediante técnica metalográfica con papel abrasivo de granulometría de 230, 300, 500 y 600, se limpiaron con agua desionizada y acetona y mediante soldadura por punto se colocó un vástago de alambre de níquel-cromo que tendrá como función el asegurar la conexión física con los electrodos para el análisis electroquímico.

Posteriormente la superficie de las láminas se ataca con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 6M durante 24 horas para promover una superficie rica en iones hidroxilo lo que promueve la fijación del material compuesto al sustrato metálico, nuevamente se limpia su superficie con agua desionizada y acetona. El sustrato metálico puede observarse en la figura 2.7.

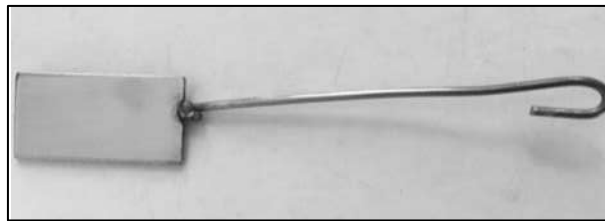


Figura 2.7. Sustrato metálico de acero inoxidable 316 L.

2.5.2. Técnica de inmersión Dip Coating

El sustrato se colocó en un equipo móvil que se introduce por 30 segundos y se extrae de la solución polimérica a una velocidad de 176 mm/min, provocando un arrastre del compuesto líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de deposición en la cual la capa límite se divide en dos; la capa interna se dirige hacia arriba con el sustrato mientras que la capa externa retorna a la solución polimérica.

Este proceso se divide en las etapas: a) inmersión, b) comienzo del proceso, c) deposición, d) drenaje o escurrimiento y e) evaporación; figura 2.8. Se permite el secado por evaporación en atmósfera abierta formando una película transparente con un espesor aproximado de 1.30 µm.

La composición de la solución líquida no debe afectarse por la evaporación, en general, una velocidad menor del sustrato produce películas más delgadas y en ellas, se produce un solapamiento de las etapas de deposición y secado, este factor unido a las fuerzas de Van Der Waals y a la presión capilar influyen en el secado de las películas [72].

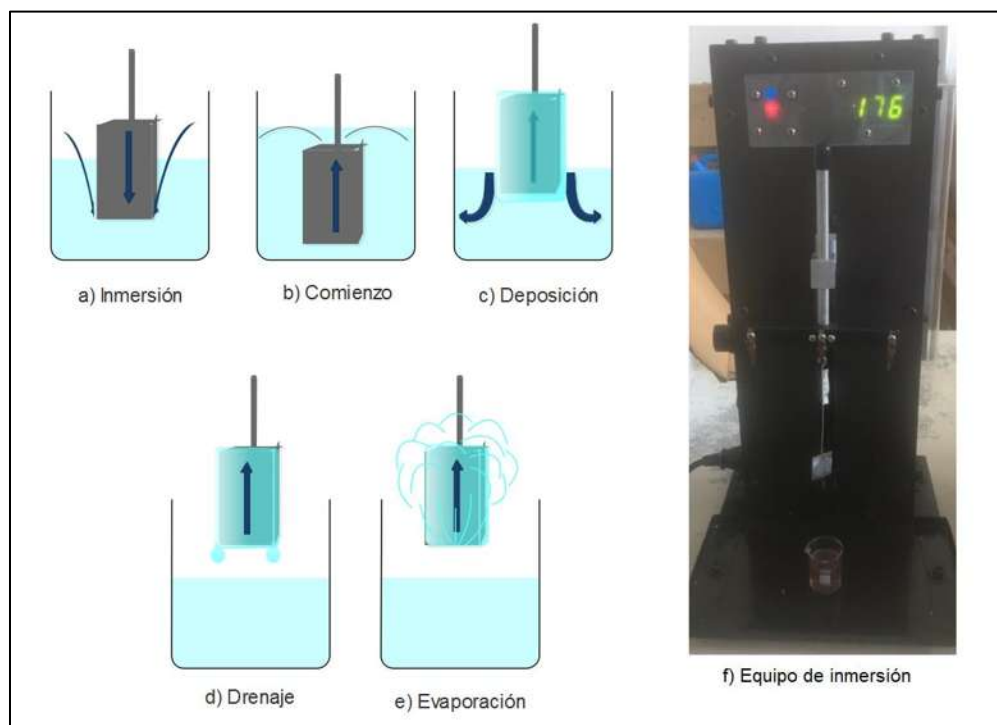


Figura 2.8. Esquema del proceso de inmersión Dip Coating para obtención de materiales compuestos. a, b, c, d y e) Partes del proceso de la técnica; f) equipo de inmersión utilizado.

2.6. Técnicas de análisis y caracterización

Las técnicas para el análisis de estructuras y la composición de materiales constituyen una herramienta básica para determinar las características cualitativas y cuantitativas presentes en los materiales compuestos nanoestructurados desarrollados en este proyecto. A continuación, se presenta una breve descripción de los equipos, las técnicas y las condiciones de trabajo con las que se realizaron las caracterizaciones de los sistemas de óxidos y los materiales compuestos fabricados.

2.6.1. Análisis termo-gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)

Las técnicas de caracterización DSC/TGA proveen información sobre los efectos térmicos en la muestra analizada.

Mediante TGA se mide la masa (perdida o ganancia) de una muestra cuando ésta se somete a un programa controlado de temperatura pudiendo observar el porcentaje en la pérdida de peso por descomposición, deshidratación, eliminación de solvente, etc., mientras que en el DSC se

observan los cambios entálpicos que comprenden los cambios de fusión, cristalización, ebullición, sublimación, transiciones vítreas, transformaciones polimórficas, etc. [73].

Las caracterizaciones aquí presentadas, se realizaron en un calorímetro NETZSCH STA 449F3 Jupiter® en una atmósfera 80/20 nitrógeno/aire, el rango de temperatura analizada es de 100 °C a 1000 °C con un incremento térmico en rampa de 10 °C min⁻¹.

2.6.2. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD) permite identificar cualitativamente la composición de una muestra cristalina. Esta técnica está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas [74]. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

El método analítico de Debye-Scherrer consiste en irradiar con rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg (ecuación 9) en donde “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción [75].

$$n\lambda = 2d (\sin \theta) \quad (9)$$

La identificación de los productos se realizó en un difractómetro Da Vinci D8 Advanced con radiación CuK α en ángulo 2 θ en un rango de 20°- 90° y una velocidad de paso de 0.04 °/min. Las fases identificadas se ajustaron a los perfiles indexados en el software integrado al difractómetro.

2.6.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, con lo que al incidir un barrido sobre la muestra se generan electrones retrodispersados, electrones secundarios y radiación electromagnética (rayos X) lo que, con ayuda de los detectores internos, recogen esta energía transformándola en imágenes y datos, lo que proporciona información morfológica, topográfica y de estructura de los materiales [76].

Su uso requiere de un tratamiento preliminar de las muestras ya que deben de cumplir las condiciones de conductividad y nula humedad; para ello, las muestras en polvo se fijaron en cilindros metálicos mediante cinta doble cara, posteriormente se deshidrataron y se recubrieron con metales conductores mediante la técnica de sputtering.

Los análisis se realizaron en un microscopio de alta resolución Jeol JSM 7600F, equipado con un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary





Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies.

2.6.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se emplea para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras. Esta técnica es sensible a la estructura ya que reflejan las vibraciones características de los grupos de átomos.

La región IR va de 12.800 a 10 cm^{-1} y se puede dividir en la región de IR cercano (NIR) (12.800 - 4000 cm^{-1}), IR medio (4.000-400 cm^{-1}) e IR lejano o FAR-IR (50-400 cm^{-1}). El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ella. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia [77].

El análisis FTIR se realizó con un espectrofotómetro Bruker Tensor 27. Los parámetros instrumentales asignados se especifican en la tabla 2. Para la preparación de la muestra se pesaron 0.0020 g de los polvos obtenidos y 0.20 g de bromuro de potasio (KBr), se mezclaron y comprimieron a 9.9 toneladas de presión en una prensa hidráulica CrushIR PIKE Technologies durante un minuto. Las pastillas obtenidas se insertaron en el equipo para iniciar el análisis respectivo.

Tabla 1. Parámetros instrumentales asignados en la caracterización de óxidos por FTIR.

Parámetros	Condiciones
Rango de medición	4000 a 400 cm^{-1}
Resolución	4 cm^{-1}
Barrido de muestra	32 barridos
Barrido de fondo	32 barridos
Unidades	cm^{-1} número de ondas

2.6.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica usada para observar las características de especímenes muy pequeños, pudiendo observar con muy alta resolución la superficie de una muestra. Esta técnica es fundamental para observar y analizar los fenómenos que ocurren a nanoescala; su funcionamiento está basado en la interacción del material con un haz monocromático según un ángulo de Bragg y su relación con la posición de estos haces difractados con el tamaño y la forma de la celda unidad [78]. Para que la transmisión de electrones





se produzca, es necesario que la muestra sea transparente a ellos por lo que su grosor no debe ser mayor de 100 nm. La calidad de las imágenes está relacionada con el espesor de la muestra; menor espesor-mayor calidad. El tratamiento de muestra se realizó mediante ultrasonificación de los sistemas de óxidos en 1-propanol con la finalidad de dilución de partículas suspendiéndose en una plantilla en forma de películas delgadas.

El equipo utilizado es un microscopio Tecnai supertwin con emisión de campo con modos operativos de campo claro, campo oscuro y difracción electrónica. El tratamiento de imagen se realizó mediante el programa GATAN DigitalMicrograph 3.4.

2.6.6. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

La técnica VSM permite determinar los momentos magnéticos de las muestras con una alta precisión, con ella se obtienen las curvas de histéresis magnética permitiendo la comprensión del comportamiento ferromagnético presentado por los sistemas de óxidos binarios obtenidos. Esta técnica de magnetometría es indiferente a la masa y al tamaño de la muestra. El principio de funcionamiento radica en la aplicación de un campo magnético uniforme externo lo que induce una magnetización en la muestra que a medida en que vibra, introduce perturbaciones en el campo magnético aplicado las cuales son detectadas [79].

El equipo utilizado para estas mediciones es un magnetómetro de muestra vibrante Quantum Design a temperatura ambiente con un campo aplicado de -15 000 Oe a +15 000 Oe.

2.6.7. Técnicas de caracterización electroquímica

La corrosión se define como un proceso destructivo que ocasiona un deterioro en el material como resultado de un ataque químico provocado por el medio al que está expuesto. La forma más común en la que se presenta la corrosión en los metales es por medio de un ataque electroquímico. En la mayor parte de los procesos industriales se ve involucrado el transporte de fluidos de diferente naturaleza, es así como piezas que están expuestas a la acción de estos fluidos pueden presentar procesos de corrosión dinámica disminuyendo de manera acelerada su vida útil [80]. Con las técnicas electroquímicas se introduce una señal eléctrica en el sistema que se estudia y se obtiene información del mismo analizando la respuesta eléctrica que genera dicha señal pudiendo así estudiar el comportamiento frente a la corrosión tanto uniforme como localizada de un material en un electrolito.

El comportamiento corrosivo de la película se evaluó mediante tres técnicas electroquímicas: evaluación potenciodinámica (análisis de curvas de Tafel), resistencia a la polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia (EIS).

Para realizar estas caracterizaciones se empleó un potencioestato Gill AC, un electrodo de referencia (KCl/AgCl sat), un electrodo auxiliar (platino) y un termostato para mantener la





temperatura del electrolito (solución salina de Hank) a 37 - 38 °C. El arreglo del equipo puede observarse en la figura 2.9.

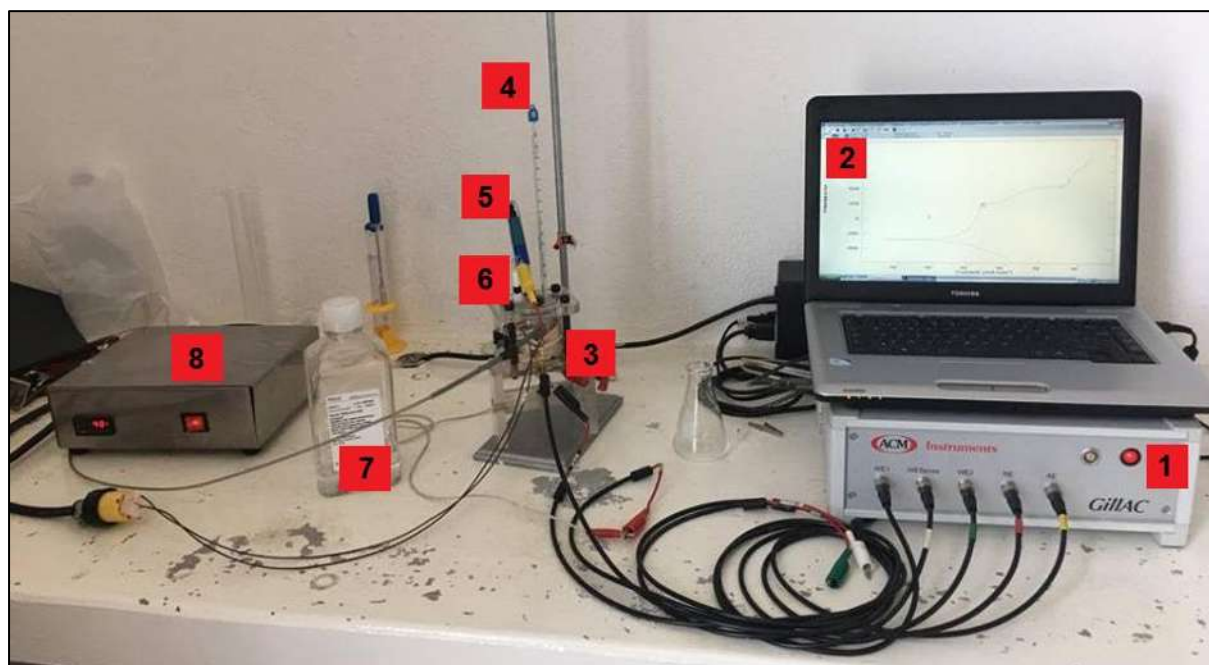


Figura 2.9. Arreglo y conexión de la celda electroquímica utilizada en las caracterizaciones. 1) Potencioestado Gill AC, 2) Software integrado a una computadora, 3) Celda electroquímica, 4) Termómetro, 5) Electrodo de referencia KCl/AgCl sat., 6) Electrodo auxiliar de platino, 7) Solución salina de Hank, 8) Termostato.

2.6.7.1. Evaluación potenciodinámica (Curvas de Tafel)

La corrosión de los materiales en un medio líquido es esencialmente la interacción de dos reacciones electroquímicas: anódica y catódica. Mediante la primera, el material se oxida liberando electrones y se transfiere al electrolito en forma de ion con carga positiva [81]. En la reacción catódica, elementos en solución como el oxígeno o el hidrógeno son reducidos al coleccionar los electrones. Los electrones liberados en la reacción anódica viajan por el material hacia los sitios donde serán consumidos en la reacción catódica, creándose de esta manera una corriente eléctrica; para ello es indispensable que el electrolito sea conductor eléctrico.

Para cada una de estas reacciones existe un potencial que está medido respecto de un potencial de equilibrio, estos potenciales aparecen como resultado del flujo de cargas eléctricas; entonces se dice que hay polarización. A la par de la aparición de dichos potenciales se presentan corrientes, anódicas y catódicas, la corriente neta será entonces la suma de éstas y su valor es 0.

Para el cálculo de la corriente y del potencial de corrosión se recurre a la ecuación de Tafel (ecuación 10) que relaciona la corriente de corrosión (i) y el potencial de polarización (η) de la siguiente manera:



$$\eta = \pm b \left(\log \frac{i}{i_0} \right) \quad (10)$$

Donde b es la constante de Tafel y está dada por la ecuación 11:

$$b = \frac{2.3 RT}{\alpha ZF} \quad (11)$$

Siendo R la constante de los gases; T , la temperatura; α , una constante; Z , número de electrones de la reacción; y F , la constante de Faraday. Para cada una de las reacciones, anódica y catódica, es posible establecer su respectiva ecuación de Tafel, así es posible graficar dichas curvas en un solo diagrama, donde el punto de intersección de ambas es la corriente (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) [82].

La extrapolación de Tafel consiste en encontrar la intersección de las curvas de polarización para hallar la corriente de corrosión. En la figura 2.10 se muestran las dos corrientes: catódica (CD) y anódica (AB), representadas por dos líneas rectas. Adicionalmente aparece una curva que es la suma de las dos corrientes, ésta es la que es posible medir con un potencioestado, existe un punto (sobre la línea horizontal) donde la corriente cambia de signo y por tanto la reacción cambia de anódica a catódica o viceversa, este punto se debe al uso del eje horizontal en escala logarítmica, esto es necesario porque los rangos de la corriente son muy amplios a la hora de realizar los experimentos.

Los valores en los que se experimentó la evaluación potenciodinámica se ubican en el rango de -500 a 1500 mV con un potencial de corrosión (OCP) de 1 mV/s.

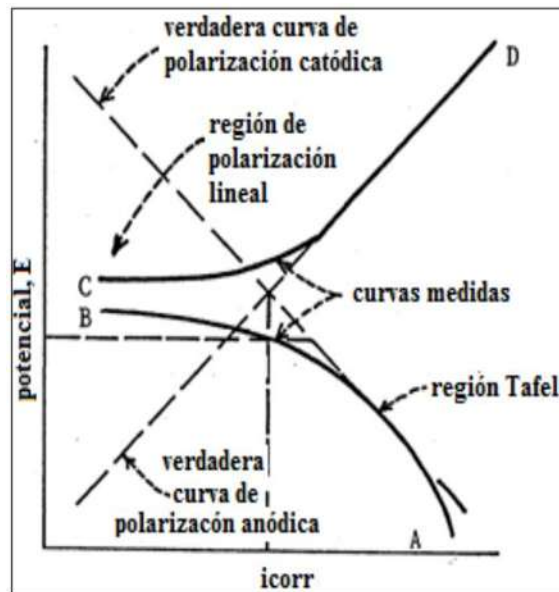


Figura 2.10. Gráfico donde se muestran las dos corrientes, catódica (CD) y anódica (AB) para determinar pendientes de Tafel [82].



2.6.7.2. Resistencia a la polarización lineal (LPR)

Las medidas de resistencia a la polarización, son una forma rápida para medir la velocidad de corrosión uniforme. La técnica de polarización lineal usa los más pequeños intervalos de potencial (con respecto al potencial de corrosión) aplicados a una muestra. En esta técnica se toma la ecuación de Stern y Geary (ecuación 12) que toma los valores de las pendientes (catódica y anódica) de Tafel relacionándolas con la velocidad de corrosión [83].

$$i_{corr} = B/R_p \quad (12)$$

En ella se establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia de polarización. En la ecuación 13, se determina la relación existente entre las pendientes de Tafel.

$$B = \frac{(b_a b_c)}{[2.303(b_a + b_c)]} \quad (13)$$

Los valores en los que se experimentó la evaluación potenciodinámica de LPR se ubican en el rango ± 15 mV con OCP de 1 mV/s cada 15 minutos por 48 horas.

2.6.7.3. Espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)

La espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) es una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos [84].

A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*) (ecuación 14). La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase.

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} \quad (14)$$



Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase φ .

En este proyecto, la EIS se experimentó con a una frecuencia de 30 kHz a 0.01 Hz con una amplitud voltaica de 30 mV.

2.7. Evaluaciones generales para control de resultados

Como una forma de establecer los estándares que se han de utilizar para definir los resultados obtenidos en este documento, se han realizado evaluaciones de parámetros que están relacionados a todas las síntesis de partículas y que son afines a los materiales compuestos aquí descritos.

2.7.1. Papel aluminio comercial empleado

La pureza del papel aluminio utilizado en las reacciones por el método de oxidación-reducción se determinó mediante caracterización química mediante el cálculo de su reacción con ácido clorhídrico representada en la ecuación 15; además de confirmarse mediante su espectro de difracción de rayos X (figura 2.11) en donde no se observa la presencia de picos ajenos al aluminio base, comparándose con el patrón de difracción cristalográfico identificado con la tarjeta: COD ID 1502689 el cual presenta los picos característicos a 38.5, 44.76, 65.16 y 78.3 grados en el ángulo 2-theta de difracción cristalográfica.

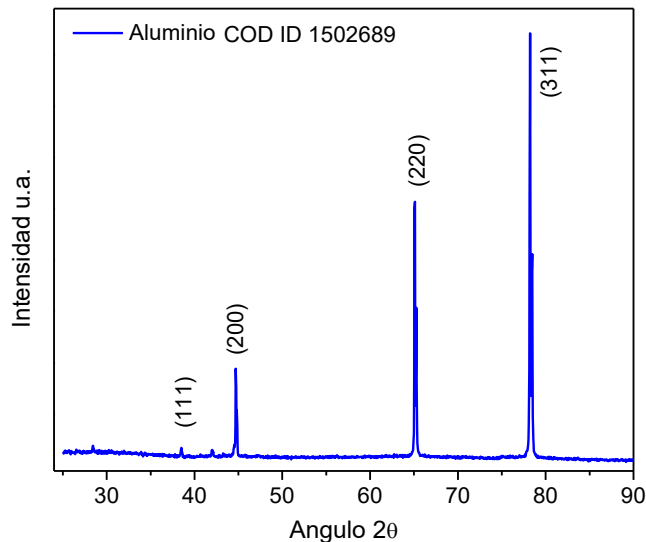
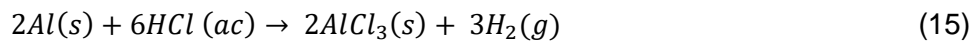


Figura 2.11. Difractograma de rayos X obtenido para el papel aluminio utilizado como precursor en la síntesis redox.



2.7.2. Espesor de la película depositada

El espesor promedio de la película de los recubrimientos de los materiales compuestos en el sustrato metálico de acero inoxidable 316L se definió de 1.4 μm , este valor se evaluó mediante análisis de microscopía electrónica de barrido, como se observa en la figura 2.12.

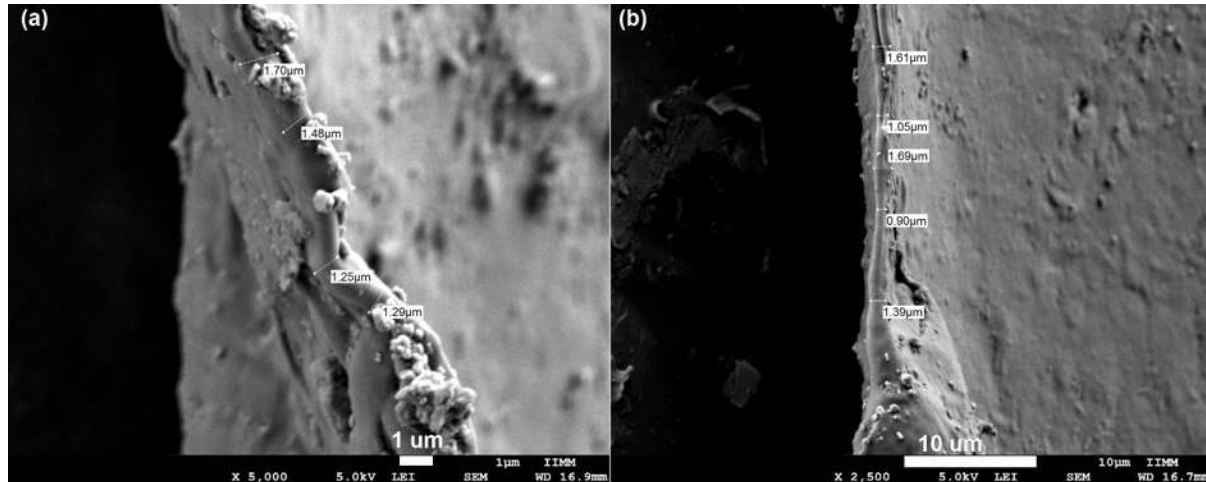


Figura 2.12. Espesor aproximado de las películas adheridas al sustrato metálico.

2.7.3. Evaluaciones del sustrato de acero inoxidable 316L

La morfología de la superficie del sustrato de acero inoxidable que se empleó en las evaluaciones electroquímicas se encuentra identificado en la figura 2.13 (a), la cual también fue analizada mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) para determinar la composición elemental del material base (b).

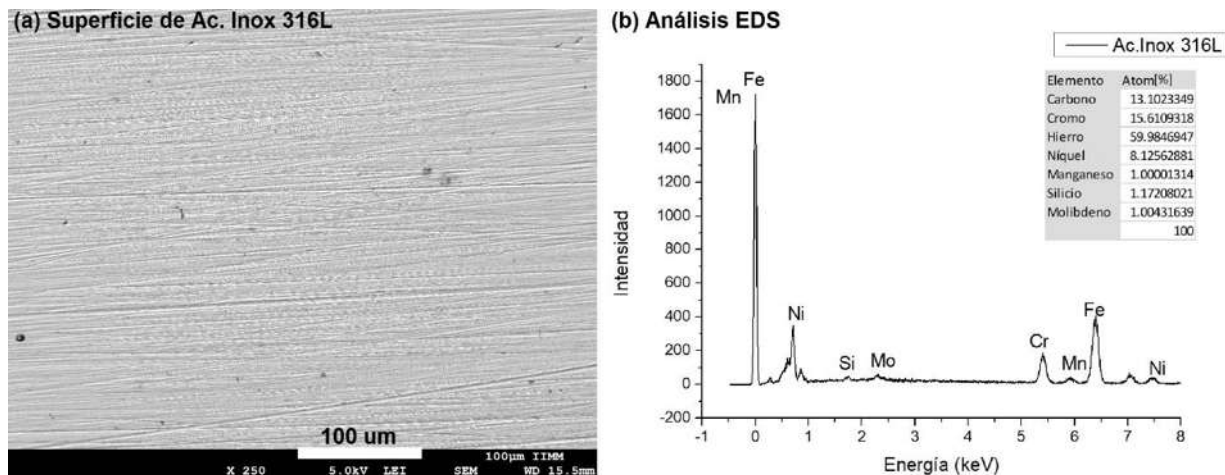


Figura 2.13. (a) Morfología y (b) composición elemental por EDS del sustrato de acero inoxidable.

Para marcar las referencias de control de degradación, se evaluó el acero inoxidable (SS) en las condiciones definidas durante 48 horas en solución salina de Hank a 37 °C. La figura 2.14 muestra las microfotografías SEM del material, antes (a) y después (b), de la determinación LPR; identificándose un área oscura que representa el daño ocasionado.

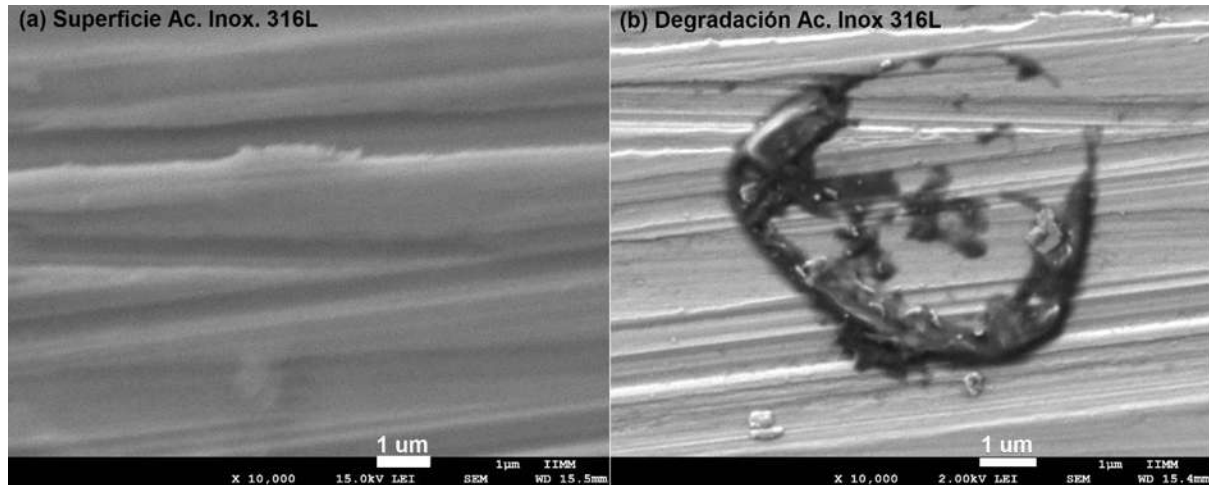


Figura 2.14. Representación del daño que sufre el acero inoxidable 316L durante la evaluación electroquímica por LPR.

2.7.4. Evaluaciones de la PCL

Las microfotografías representativas de la policaprolactona y su degradación se encuentran en la figura 2.15, en donde se observa la morfología en bulto del polímero (2.15 a), la película de PCL sobre la superficie del sustrato la cual se identifica uniforme y adherida adecuadamente, además de presentar una morfología rugosa (figura 2.15 b), la cual es característica del polímero; posterior a su evaluación; se identifica la degradación del recubrimiento, en (c y d) se observa la presencia de las sales que provocan la aparición de picaduras sobre el material después de ser evaluadas.

2.7.5. Morfología del GPPS

La evaluación del GPPS mediante SEM, demuestra que el polímero presenta una topografía plana, sin rugosidades ni relieves como se observa en la figura 2.16.



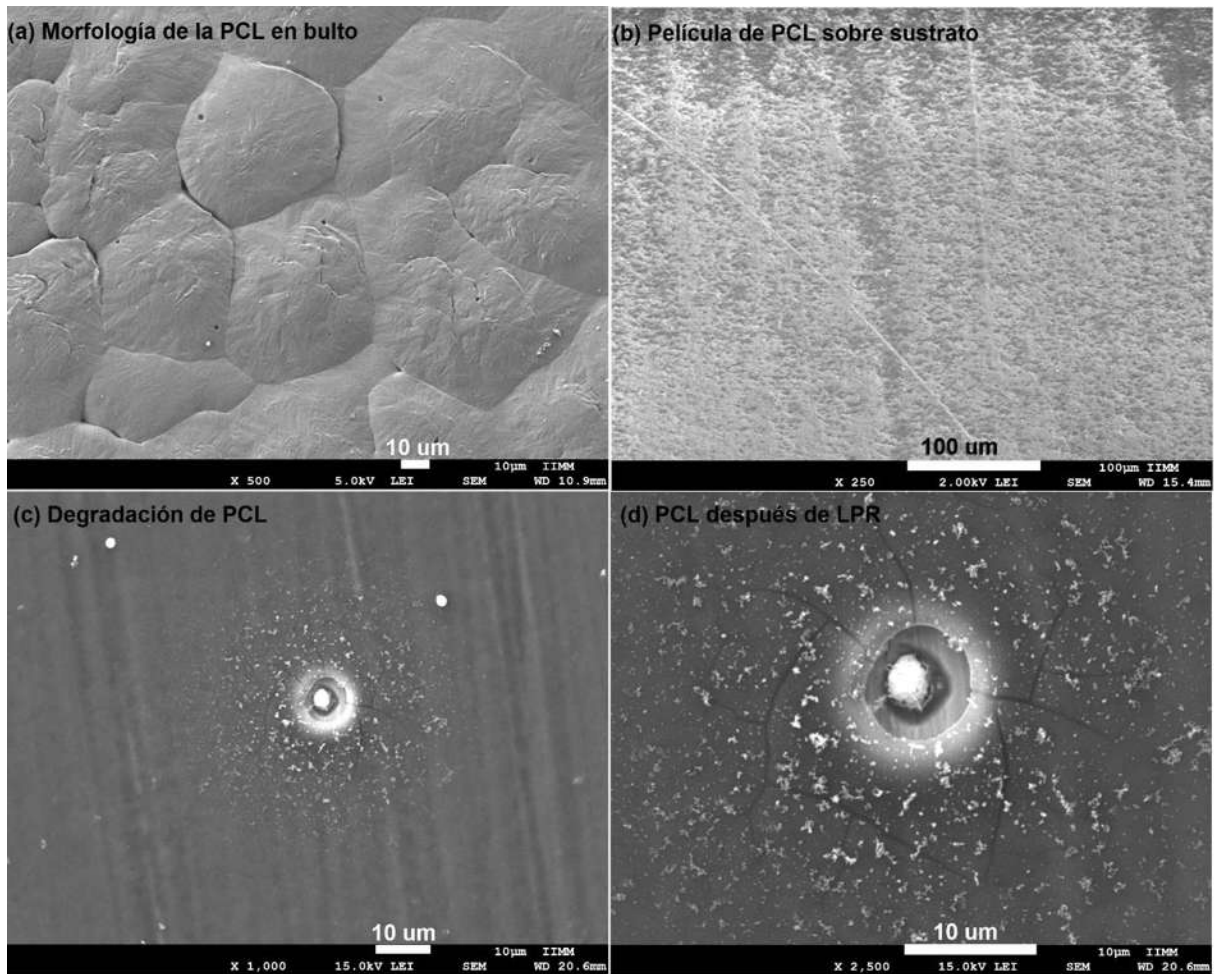


Figura 2.15. (a) Morfología de PCL en bulto, (b) Morfología de la película de PCL adherida a la superficie del sustrato, (c y d) degradación del polímero después de la evaluación electroquímica LPR.

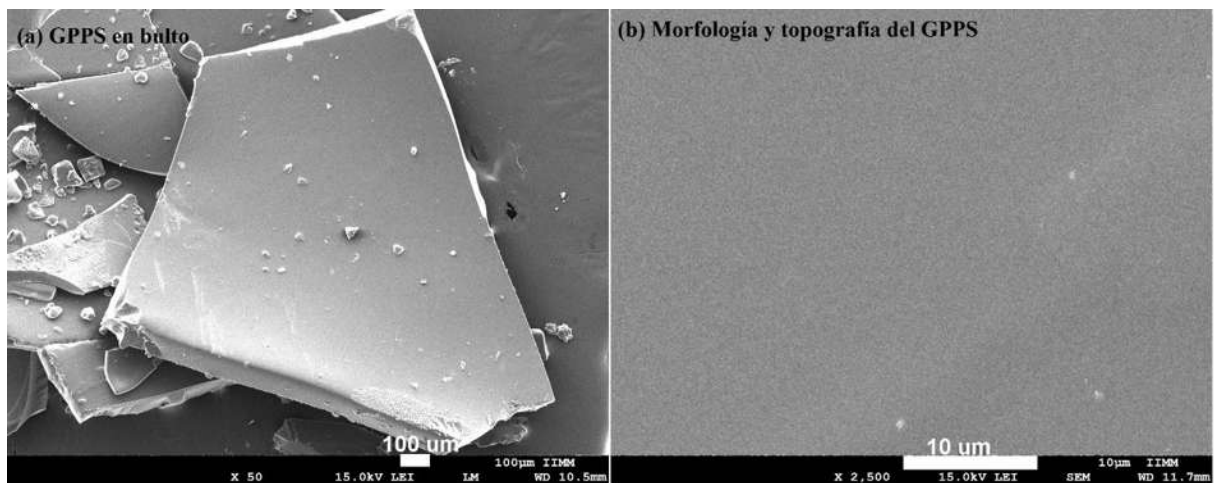


Figura 2.16. Microfotografía SEM del GPPS.

Capítulo III. Sistema de partículas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.1. Sistema de partículas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ por método sol-gel

El proceso sol-gel utilizado en este proyecto consistió en la hidrólisis y condensación del isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ como precursor de la base alúmina y la sal de cloruro férrico (FeCl_3) como precursor de los iones de hierro, se utilizó 1-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) como solvente y ácido nítrico (HNO_3) 6M como catalizador, se experimentaron en condiciones de atmósfera abierta (S-1), atmósfera a vacío de -300 mm Hg (presión relativa a la atmosférica) (S-2) y atmósfera con 1.34 g de gas helio (S-3).

3.1.1. Análisis FTIR

Después de realizada las síntesis químicas bajo las condiciones descritas en el apartado 2.2.1, el gel obtenido se analizó mediante técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para analizar las bandas vibracionales presentadas en el sistema de óxidos obtenidos, así como el análisis termo-gravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido TGA/DSC que permite conocer su comportamiento respecto a la relación temperatura-pérdida de masa y los eventos térmicos de transición de fases que están involucrados.

La caracterización realizada a los especímenes obtenidos por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) permite identificar la estructura de una molécula mediante la observación de sus espectros vibracionales, por lo que puede inferirse la composición de los materiales obtenidos.

Los espectros FTIR obtenidos para las respectivas muestras, pueden observarse en la figura 3.1, en ella puede observarse la presencia de las bandas características en 3500 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los grupos hidroxilo en la superficie de la muestra proveniente del solvente 1-propanol utilizado así como $1378\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a las vibraciones de deformación de la molécula de H_2O ; la banda en $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la presencia del óxido de hierro [85, 86] mientras que el valor en 880 cm^{-1} está relacionado con el estiramiento del grupo AlO_4 y el de 1090 cm^{-1} representa el doblamiento simétrico y asimétrico del AlOH [87].



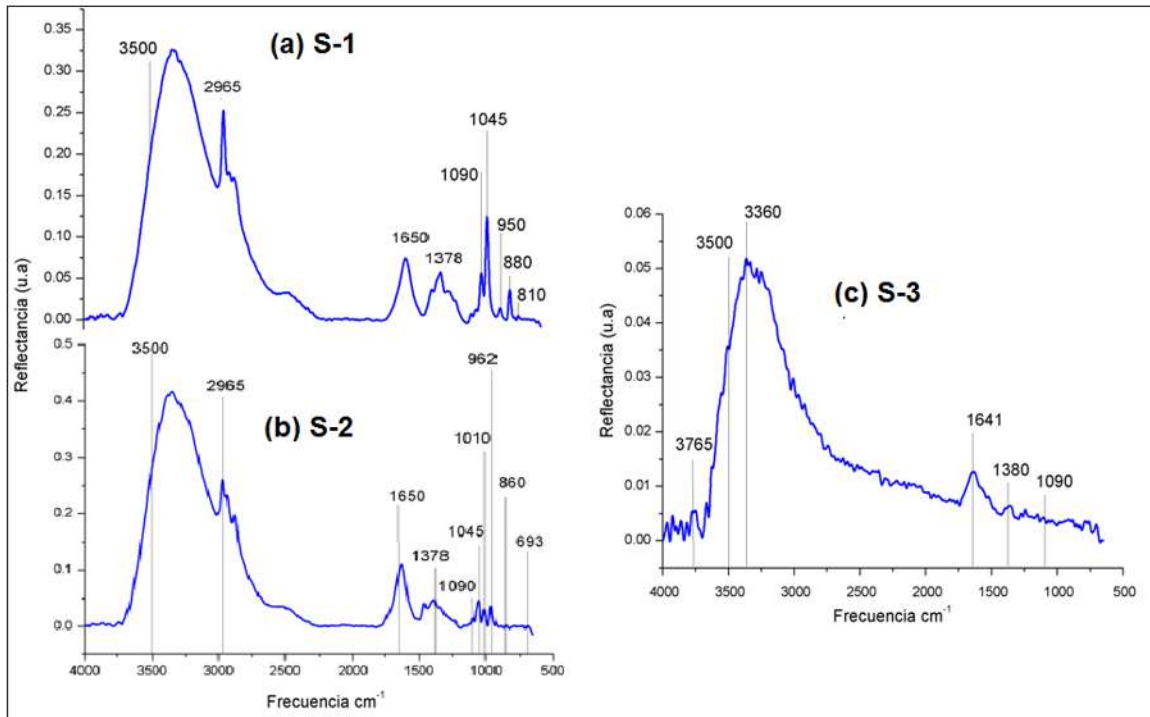


Figura 3.1. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos $Fe_2O_3-Al_2O_3$ obtenidos mediante síntesis sol-gel (a) Condiciones atmosféricas, (b) condiciones de vacío y (c) Atmósfera de helio.

3.1.2. Análisis TGA/DSC

En la figura 3.2 se identifica el diagrama TGA/DSC; donde se observa la secuencia en que se pierde la masa (evidenciada a través de la medición de pérdida de peso) del sistema encontrándose que para la síntesis S-1 decrece uniformemente hasta los 440 °C en donde ha perdido un 55% de peso inicial; ésta pérdida está originada principalmente por la evaporación del solvente y del ácido nítrico remanente en el sistema de óxidos así como por la descomposición de los hidróxidos formados; posteriormente, la pérdida de peso se mantiene cuasi-estable hasta el fin de la medición a 1000 °C en donde solamente pierde un 4% adicional terminando el análisis termo-gravimétrico con un peso final del 59% inicial.

El comportamiento termo-gravimétrico para la síntesis realizada a condiciones de vacío (S-2), muestra una similitud en el comportamiento con la síntesis anterior, sin embargo, la temperatura a la que se lee el punto de cuasi-equilibrio para la pérdida de peso está establecida a 545 °C con una pérdida de peso de 57.76%, continuando hasta perder 61.52% del peso inicial a los 1000 °C. La pérdida de peso relativa a la síntesis con atmósfera de helio (S-3) presenta una diferencia notable respecto a las anteriores, en ella se puede ver que la pérdida de peso es gradual pero no presenta un comportamiento lineal; siendo principalmente descomposición multietapa con productos intermedios relativamente estables ya que dentro del rango de temperaturas 495 °C –



724 °C se observa una pérdida de peso significativo (de 43.25% - 62%) atribuible a las reacciones de oxidación de la muestra, la curvatura indica una posible descomposición térmica con formación de productos de reacción volátiles; esto debido a que la atmósfera de helio inhibe la cantidad de oxígeno a reaccionar durante la síntesis química, lo que coadyuva a la obtención de materiales oxidables con el aire presente en el análisis (20% aire). La pérdida de peso continua hasta el 69.27% de la masa inicial a una temperatura de 1000 °C.

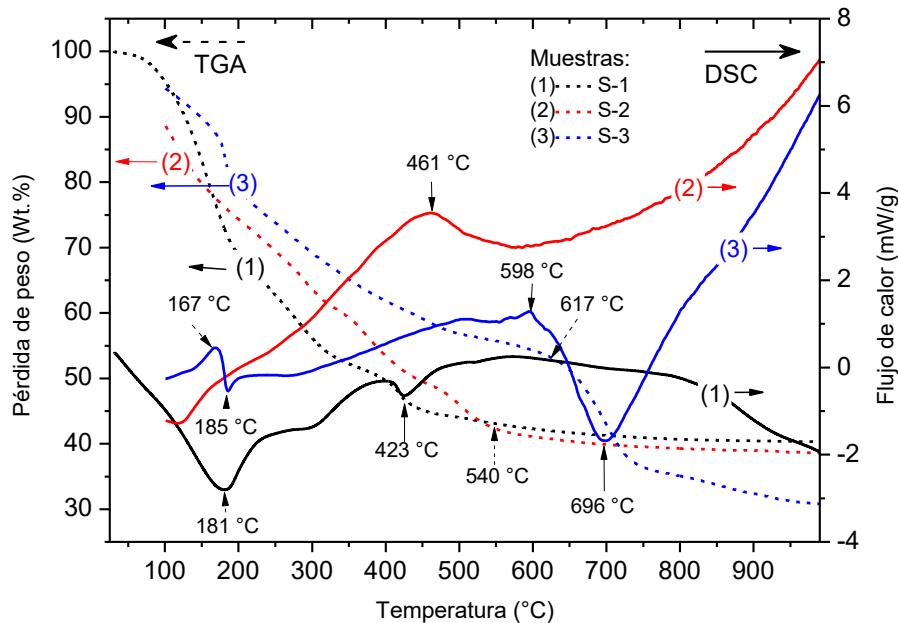


Figura 3.21. Curvas obtenidas del análisis termo-gravimétrico y por calorimetría diferencial de barrido TGA/DSC. Síntesis sol-gel a condiciones atmosféricas (S-1), sol-gel a condiciones de vacío (S-2) y sol-gel a condiciones de gas inerte (S-3).

El análisis de las curvas calorimétricas (análisis DSC), la curva para S-1 muestra dos procesos endotérmicos, la primera a una temperatura de 181 °C que representa la evaporación del solvente y la segunda a 423 °C indicando un requerimiento energético de la fase presente. Por otra parte, la curva DSC para las condiciones S-2 muestra un comportamiento exérgico por cristalización de fase a los 461 °C, mientras que en S-3 se infiere una posible degradación inicial de sales formadas en la síntesis a 167 °C, para posteriormente describir la evaporación del solvente en el pico endotérmico formado a 185 °C, una cristalización de productos a los 598 °C y finalizar con una posible fusión de cristales en el pico de 696 °C.

La transformación de las fases de la alúmina depende del material de partida, de las condiciones de la síntesis y de la temperatura de calcinación. La forma cristalina más estable es la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. El resto de las fases se denominan alúminas de transición y de acuerdo a la clasificación de Lippens [88] se clasifican en alúminas de transición de baja temperatura (deshidratadas por debajo de 600 °C) y alúminas de transición de alta temperatura (obtenidas entre 900 y 1000 °C).

Derivado de este análisis, se hacen los siguientes tratamientos térmicos: S-1 a 800 °C y 1100 °C, S-2 a 600 °C y 1100 °C y S-3 a 600 °C y 1100 °C. Los tratamientos térmicos se realizaron durante





cuatro horas en una mufla convencional Felisa, modelo FE-340 con una potencia de 1500 W y frecuencia de 60 Hz. Los polvos obtenidos fueron pulverizados en un mortero cerámico.

3.1.3. Caracterización XRD

El método de análisis por difracción de rayos X (XRD), permite identificar la composición del material cristalino que se analice. Mediante este método se obtuvo un registro gráfico de las señales que se produjeron por medio de las reflexiones de las radiaciones aplicadas. La figura 3.3 muestra los difractogramas para las muestras en el rango 2θ en un barrido de 20 a 90°. La presencia de los picos en $2\theta = 24.15, 33.15, 35.65, 41.11, 49.53, 54.01, 62.38$ y 64° corresponde adecuadamente con el patrón de referencia de la base cristalográfica COD 5910082 para la estructura química del óxido de hierro (III) en fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); esta fase se encuentra cristalina desde los tratamientos térmicos de 600 °C y 800 °C en todas las síntesis realizadas. Los picos de la alúmina en fase corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se identifican mediante el patrón de referencia COD 9009671 y se correlacionan con los presentados en $2\theta = 25.46, 34.92, 37.57, 52.04, 57.20, 66.37$ y 67.98 .

La presencia de la alúmina cristalina se observa en las muestras con tratamientos térmicos de 1100 °C, lo que confirma que la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristaliza con temperaturas superiores a los 1000 °C [89] por lo que no se observa más que una pequeña señal de alúmina en los difractogramas con temperaturas de 600 °C, esto nos indica una formación incipiente, pero existente de alúmina que puede corroborarse en las micrografías por microscopía electrónica de barrido.



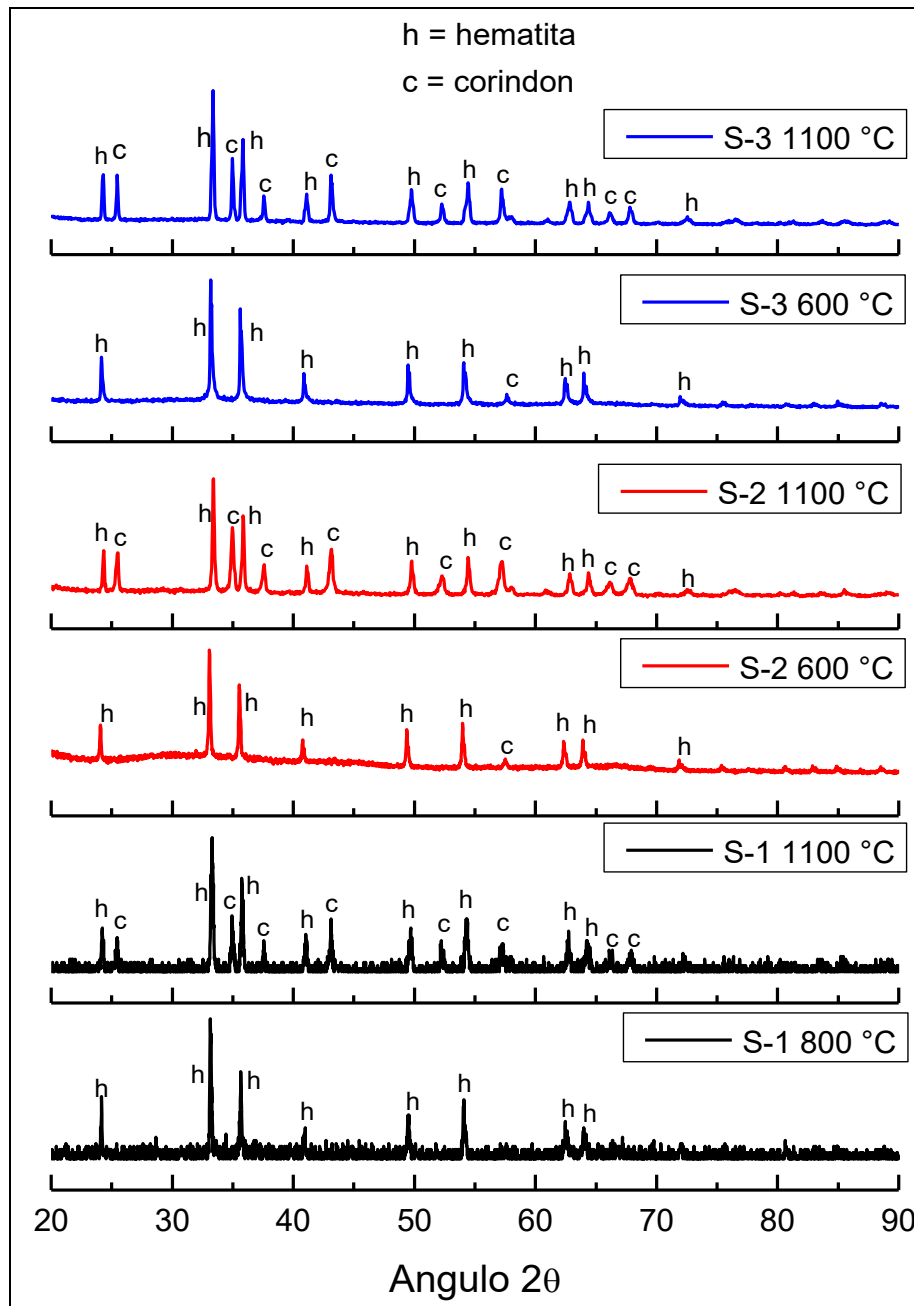


Figura 3.3. Difractograma de rayos X obtenido para las muestras S-1, S-2 y S-3 sintetizadas por método sol-gel a sus diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

3.1.4. Caracterización SEM

La morfología de las partículas obtenidas varía con la atmósfera en la cual fueron sintetizadas y de la temperatura a la cual se realizaron los tratamientos térmicos. En la figura 3.4, se muestran las micrografías referidas a la muestra sintetizada en condiciones atmosféricas S-1. En la figura 3.4 a, se identifica la morfología adquirida para una sinterización a 800 °C, en ella es posible





observar los cristales de hematita de tamaño aproximado a los 5 μm así como un crecimiento dendrítico en varios de ellos, esto como consecuencia de la atmósfera abierta y no controlada con la que se realizó la síntesis química. La fase alúmina puede identificarse en el mapeo de la figura, la cual es amorfa, de tamaño muy pequeño y aparentemente adherido a la superficie de algunos cristales de hematita. Al aumentar la temperatura de calcinación a 1100 $^{\circ}\text{C}$ (figura 3.4 b), las partículas de hematita se hacen homogéneas al crecer de forma particulada al igual que se descubre la morfología cristalina de la fase alúmina observando su crecimiento ocasionado por la temperatura a la que se sometió.

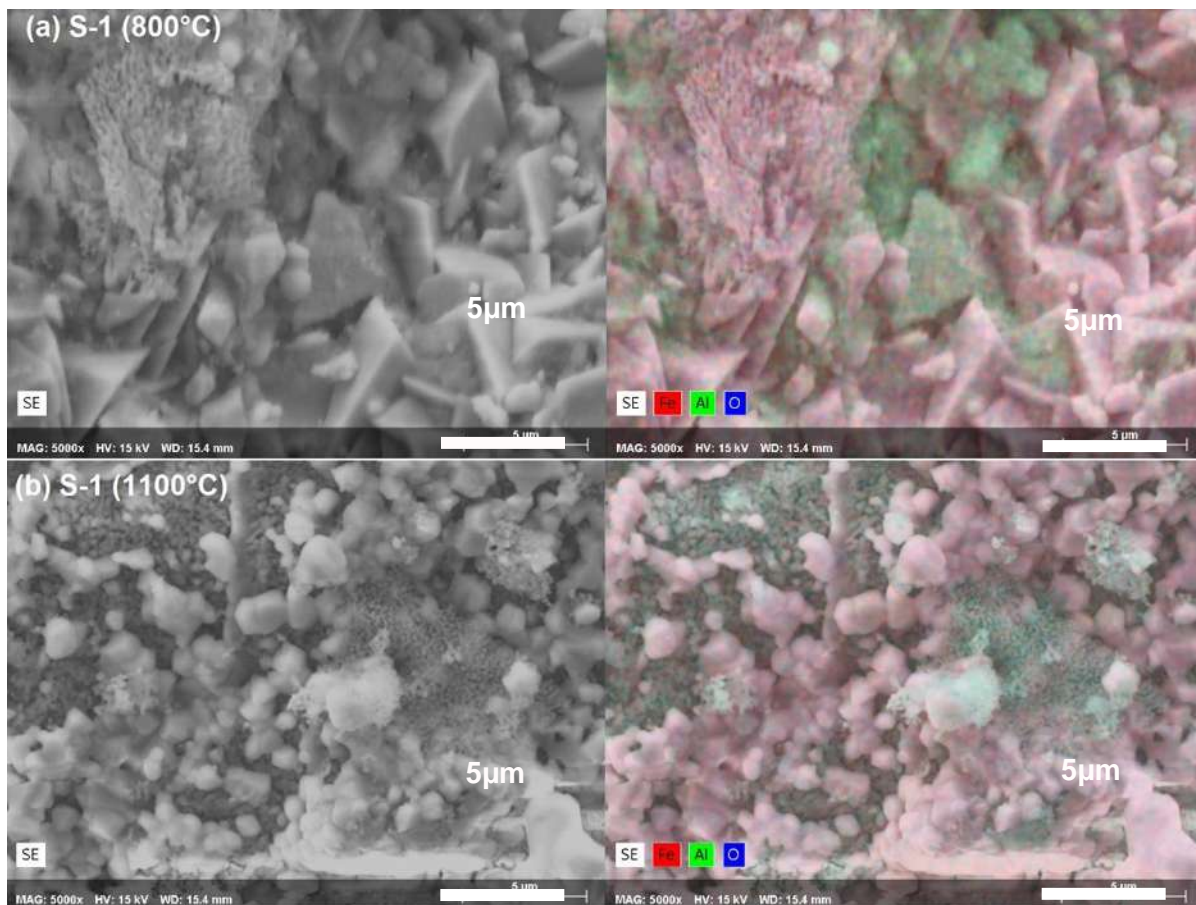


Figura 3.4. Morfología de las partículas sintetizadas por sol-gel en condiciones atmosféricas (S-1). (a) Con un tratamiento térmico de 800 $^{\circ}\text{C}$ y (b) con un tratamiento térmico de 1100 $^{\circ}\text{C}$.

La morfología y distribución de las partículas de hematita y alúmina bajo condiciones de vacío de -300 mm de Hg (S-2), se muestra en la figura 3.5. Es notable la morfología dipiramidal bien definida que adquieren los cristales de hematita, mientras que la fase alúmina amorfa se deposita en la parte inferior cuando la temperatura de sinterización es de 600 $^{\circ}\text{C}$ (figura 3.5 a). Después de sinterizar S-2 a 1100 $^{\circ}\text{C}$, los cristales de alúmina crecen entremezclándose con los cristales de hematita como lo muestra el mapeo de la imagen 3.5 b.



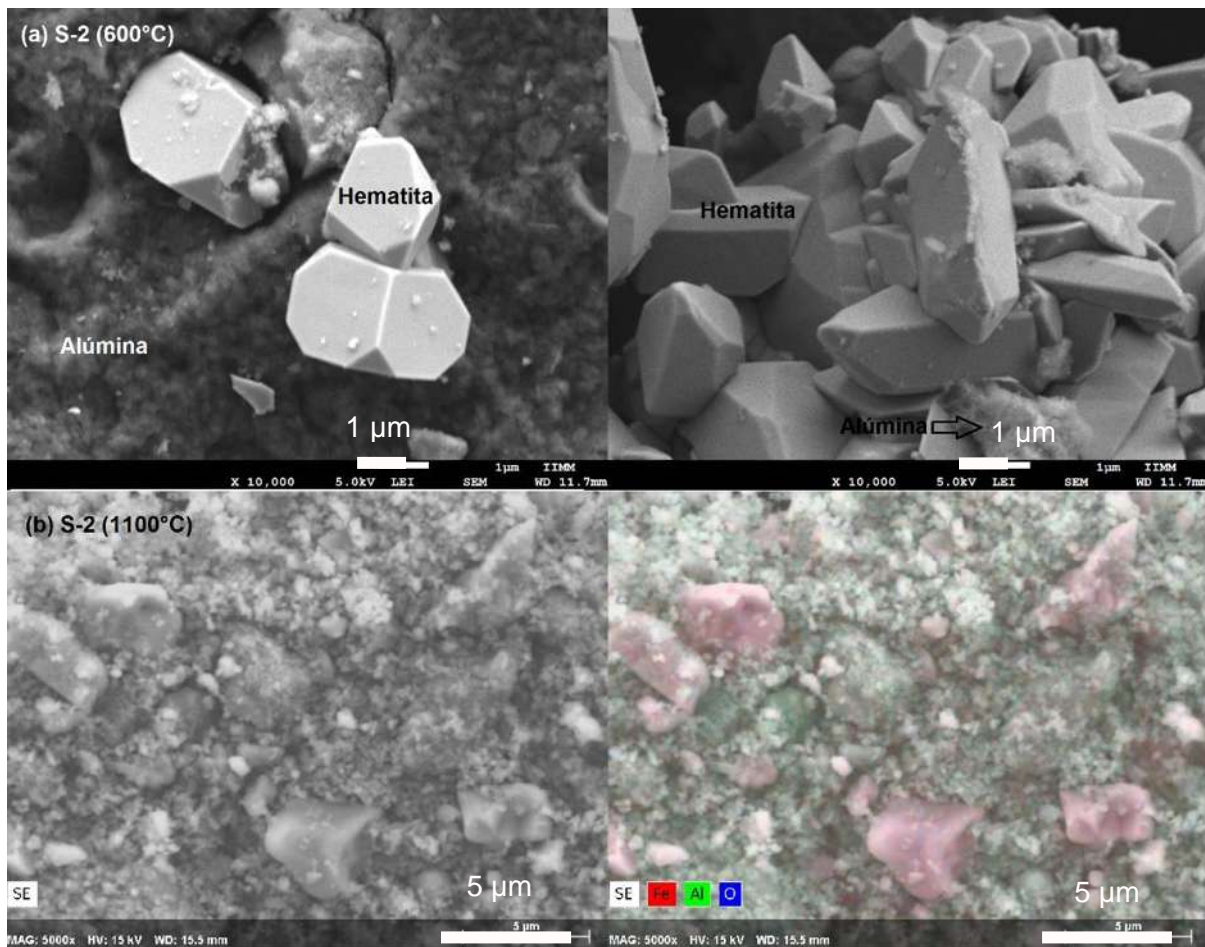


Figura 3.5. Morfología de las partículas sintetizadas por sol-gel en condiciones a vacío (S-2). (a) Con un tratamiento térmico a 600 °C y (b) con un tratamiento térmico a 1100 °C.

Las partículas obtenidas en la síntesis S-3 (con atmósfera inerte de helio) después de un tratamiento a 600 °C (figura 3.6 a), muestran aglomeración homogénea de polvos en donde no se identifican las fases de alúmina y hematita, lo que sugiere un crecimiento controlado y homogéneo para ambas fases, sin embargo cuando se eleva la temperatura del tratamiento térmico a 1100 °C (figura 3.6 b), se hacen visibles ambas morfologías y se define un tamaño de partícula menor a los obtenidos en las síntesis anteriores, se mide una partícula de alúmina con un valor aproximado a 171.95 nm, mientras que para las partículas de hematita se reduce el tamaño a 3 μ m.



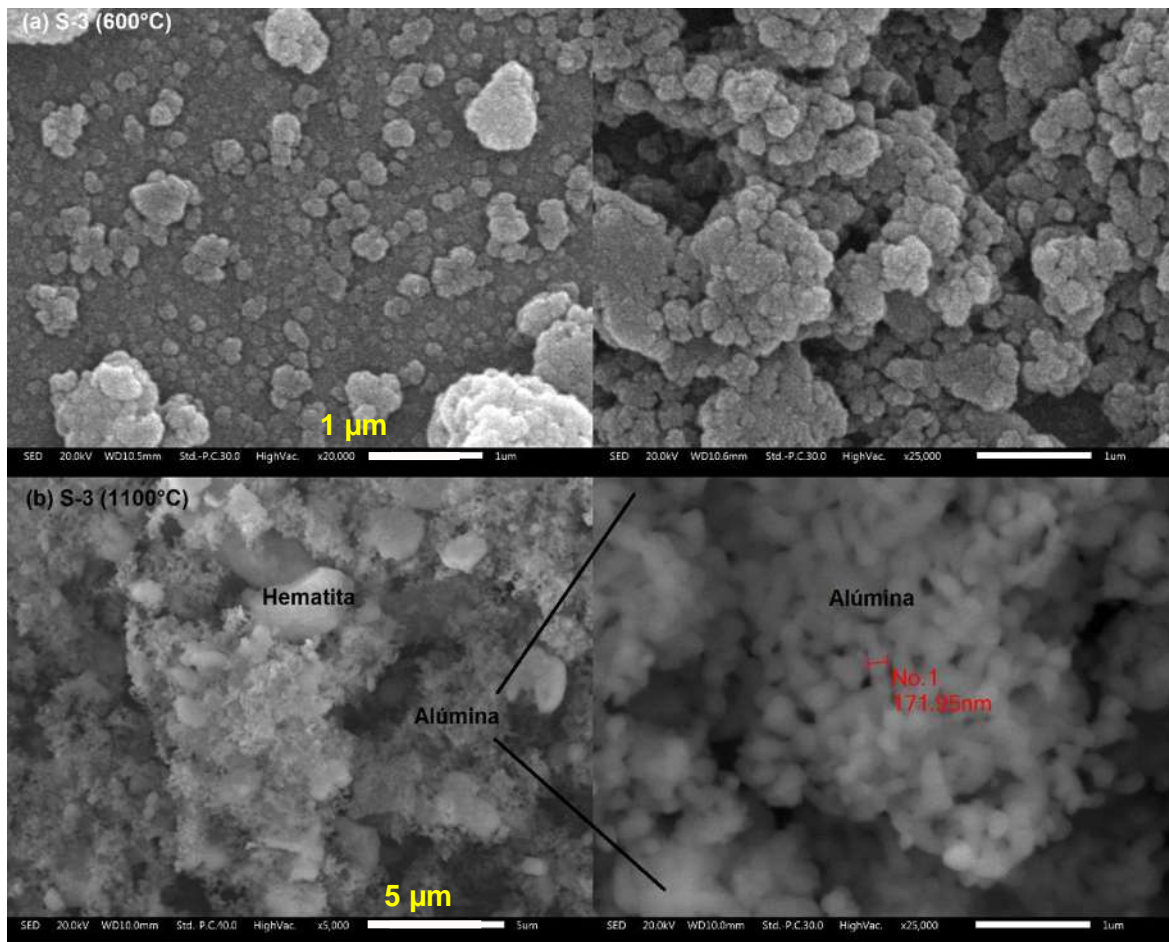


Figura 3.6. Morfología de las partículas sintetizadas por sol-gel con helio (S-3). (a) Con un tratamiento térmico a 600 °C y (b) con un tratamiento térmico a 1100 °C.

3.1.5. Caracterización TEM

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión, se realizó únicamente en las muestras sinterizadas a 1100 °C, observándose las morfologías y análisis relativos a esta técnica en la figura 3.7. Las figuras (a), (b) y (c) corresponden a la morfología definida para las muestras S-1, S-2 y S-3 respectivamente, en estas se identifican los crecimientos de las partículas que corresponde a la temperatura de sinterización de 1100 °C.

Mediante la técnica de alta resolución (HRTEM), se observó la estructura cristalográfica de la muestra S-2 (figura d) en donde por tratamiento de datos se obtuvo el patrón de difracción del cristal analizado (figura e) se determinó la estructura cristalina romboédrica correspondiente al sistema R3c para la alúmina con una distancia interplanar de 4.406 Å, la cual es acorde a la presentada en el patrón de difracción COD 9009671 cuyo valor publicado se encuentra en los 4.77 Å.



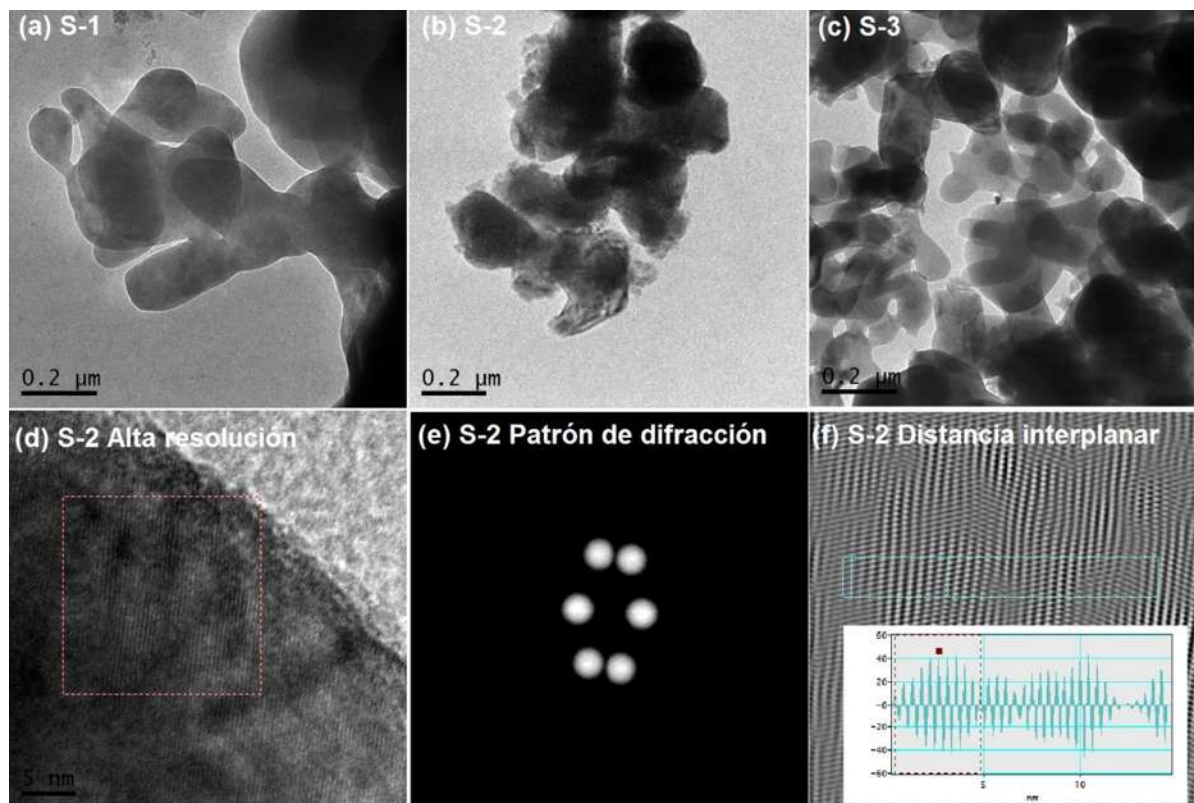


Figura 3.7. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM). (a, b y c). Muestran las morfologías de los sistemas de óxidos S-1, S-2 y S-3 respectivamente. (d) Tratamiento por alta resolución (HRTEM) para el sistema S-2; (e) Patrón de difracción cristalográfica referido a la estructura cristalina romboédrica de la alúmina en fase corindón, (f) distancia interplanar de 4.77 Å.

3.1.6. Análisis VSM

Para conocer las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados, se realizó el análisis de las curvas de histéresis magnética obtenida mediante un magnetómetro de fuerza vibrante (VSM).

El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los diferentes estados por los que pasa el material cuando se le aplica un campo magnético. Las muestras caracterizadas por este método solo fueron las sinterizadas a 1100 °C, ya que son las que tienen la fase alúmina cristalizada. En la figura 3.8 se identifican las curvas obtenidas siendo (a) para S-1, (b) para S-2 y (c) para S-3.

Las tres curvas son características de materiales ferromagnéticos ya que al retirar el campo aplicado no vuelve a su estado original conservando un magnetismo remanente (M_r) el cual es originado por los momentos magnéticos de los dominios del material que quedan parcialmente orientados. En S-1 se aprecia la lectura de esta remanencia magnética en un valor de 124.79 emu/g, en S-2 disminuye a 50.42 emu/g y para S-3 se observa un decremento a 47.65 emu/g. La fuerza coercitiva H_c indica la intensidad del campo magnético que debe aplicarse al material para reducir su magnetización a cero luego de que se ha llegado a la saturación (M_s). Las lecturas para la fuerza coercitiva de los materiales sintetizados son para S-1 de 1525.31 Oe, para S-2 de





827.63 Oe y para S-3 esta lectura muestra un valor de 909.71 Oe. La imanación de saturación (M_s) en las tres curvas es para S-1 es de 385.87 emu/g, de 243.94 emu/g para S-2 y para S-3 de 275.12 emu/g. Los valores definidos para M_r y H_c dependen no solo del material, sino también de su microestructura, tamaño de grano y presencia de defectos.

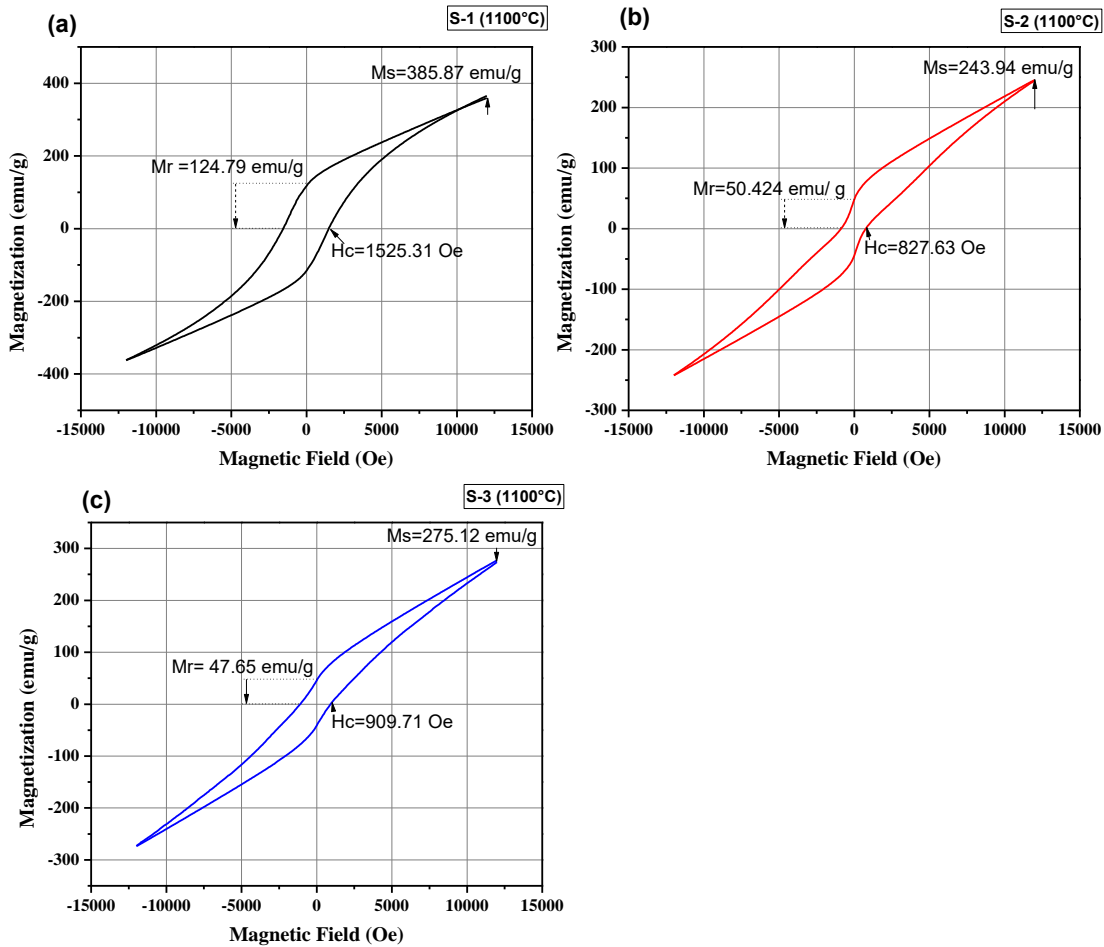


Figura 3.8. Curvas de histéresis para los materiales sintetizados por sol-gel con temperaturas de calcinación de 1100 °C. (a) S-1, condiciones atmosféricas, (b) S-2 a condiciones de vacío y (c) S-3, con atmósfera de helio.

De acuerdo a los valores obtenidos, es posible identificar que el método de síntesis que permite obtener materiales con propiedades ferromagnéticas más duras (alta fuerza coercitiva y alta inducción magnética remanente) es la síntesis realizada a condiciones atmosféricas, ya que el tamaño de partícula de la fase hematita es mayor lo que propicia el comportamiento magnético y que el material necesite un campo magnético mayor para desimantarlo. El material obtenido en S-2 y S-3 presenta un valor de magnetismo remanente menor ocasionado por la relación del tamaño de partícula de Fe_2O_3 obtenido, lo que sugiere en consecuencia que el material puede desimantarse con mayor facilidad que S-1.



3.1.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos

Los materiales compuestos se realizaron mediante dispersión en solución de los sistemas de óxidos utilizando como matrices poliméricas de policaprolactona (PCL) y poliestireno (GPPS), el procedimiento se encuentra descrito detalladamente en el marco teórico.

3.1.7.1. Matriz de policaprolactona

En la figura 3.9 se muestra a morfología del material compuesto S-1/PCL. En (a) el sistema de óxidos con tratamiento térmico de 800 °C embebido en la matriz polimérica y depositado como película en el sustrato presenta la formación incipiente de una matriz porosa y uniforme, la cual, después de la caracterización de degradación (b) denota un incremento en el tamaño del poro, así como una homogeneidad en su distribución. En (c), se visualiza en un acercamiento a x250, que las partículas del sistema de óxidos S-1 sinterizados a 1100 °C se distribuyeron en la matriz y existiendo aglomeraciones, las partículas pueden identificarse adecuadamente en un acercamiento a x5000 (fig.3.9 d).

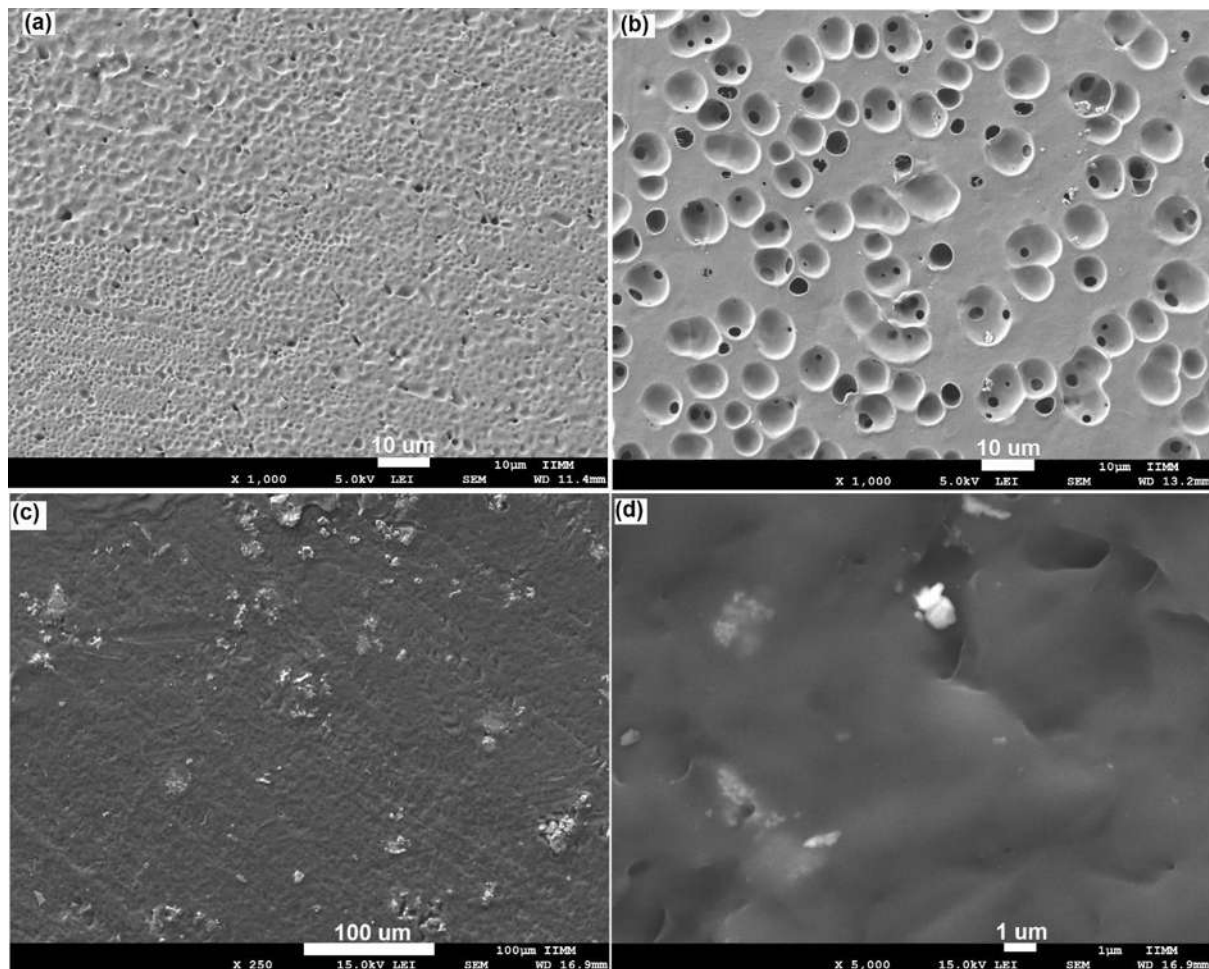


Figura 3.9. Microfotografías SEM del material compuesto S-1/PCL. (a) S-1 sinterizado a 800 °C, se observa porosidad del material y (c, d) sinterizado a 1100 °C.





Mediante el análisis EDS se determinó la composición elemental del material compuesto, observándose los resultados en la figura 3.10. Derivado de este análisis es posible identificar que debido al tamaño mayor que presentaron las partículas de hematita a 800 °C la cantidad de hierro en su porcentaje atómico se ve incrementado en este compuesto. En el caso del sistema de óxidos S-2, únicamente se presenta el material obtenido con el sistema de óxidos S-2/PCL con tratamiento térmico de 1100 °C, esto; derivado del análisis de las características de este material, en donde a esta temperatura se incorporan partículas de menor tamaño que en la de sinterización a 1100 °C.

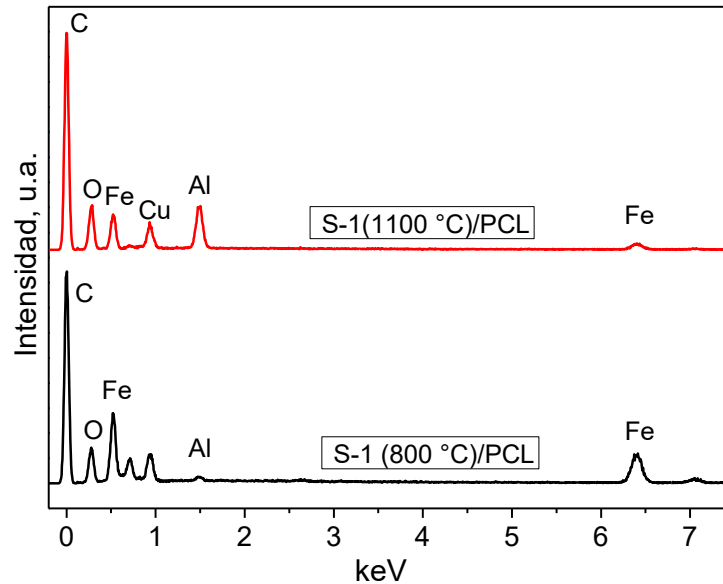


Figura 3.10. Análisis EDS del material compuesto S-1/PCL, es posible identificar el porcentaje atómico elemental del material compuesto evaluado.

La morfología que toma este material compuesto puede observarse en la figura 3.11 en donde se identifica la fase polimérica que conforma su matriz y que derivado de la evaporación del solvente marcan claramente límites que definen una morfología tipo hexagonal mientras que las partículas del sistema de óxidos se encuentran inmersas mostrando una dispersión adecuada y uniforme como se observa en la figura 3.11c y que además dejan entrever un tamaño de partícula de 0.3 μm en promedio (fig.3.11d).



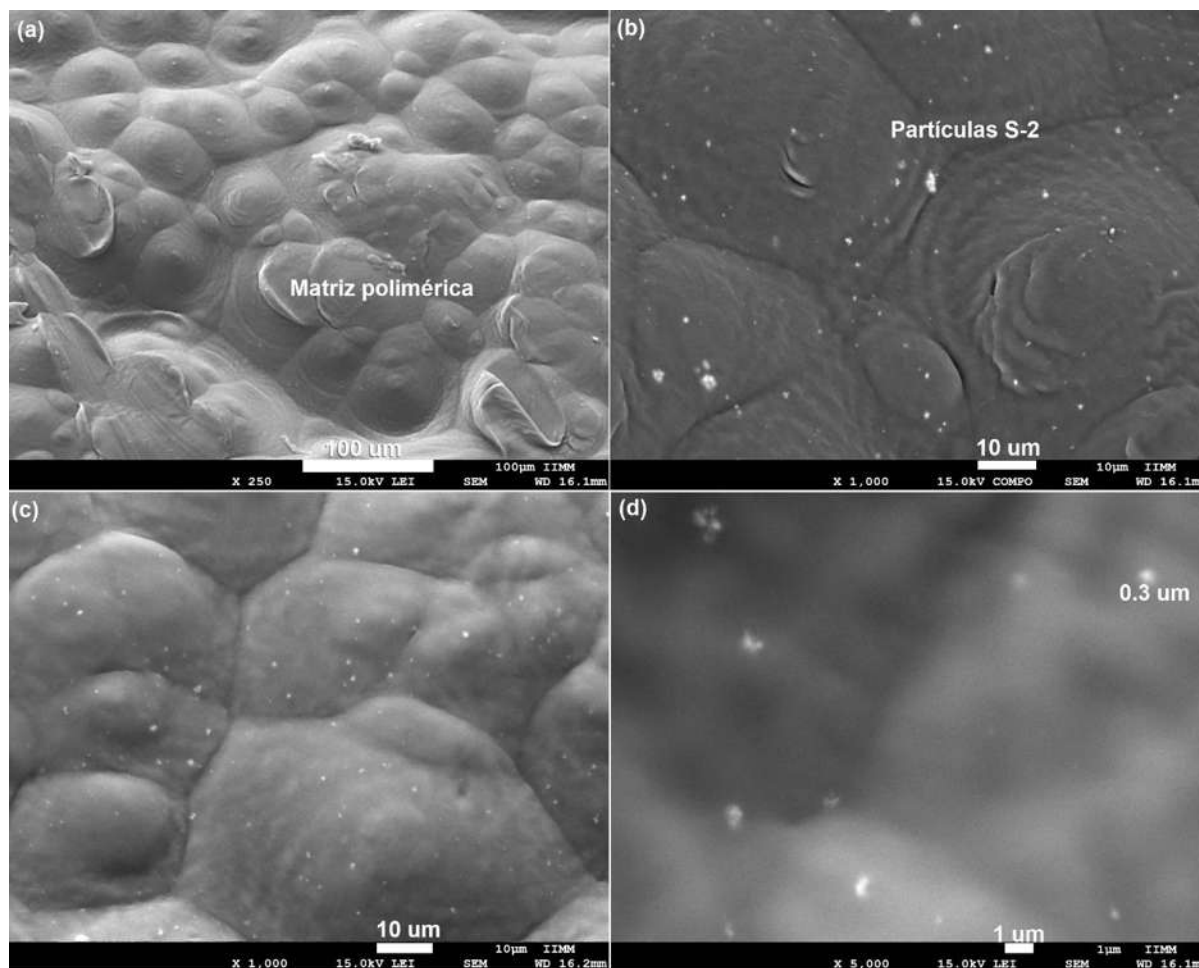


Figura 3.11. Microfotografías SEM del material compuesto S-2/PCL. S-2 sinterizado a 1100 °C.

3.1.7.2. Matriz de poliestireno (GPPS)

La figura 3.12, muestra la incorporación del sistema S-1 sinterizado a 800 °C en una matriz polimérica de poliestireno (GPPS), en (a) el acercamiento a x5000 muestra una topografía irregular ocasionada por las partículas de óxidos presentes y que se observan en (b), mientras que la figura (c), muestra el material compuesto por el sistema S-2 sinterizado a 1100 °C, la diferencia en la estructura entre ambos materiales es mayúscula, ya que la formación de poros de tamaño aproximado de 10 μm (d) en la superficie lo hace interesante para aplicaciones en donde pueda servir como posible membrana. En un trabajo futuro se estudiarán las posibles aplicaciones que pueden tener estos materiales.



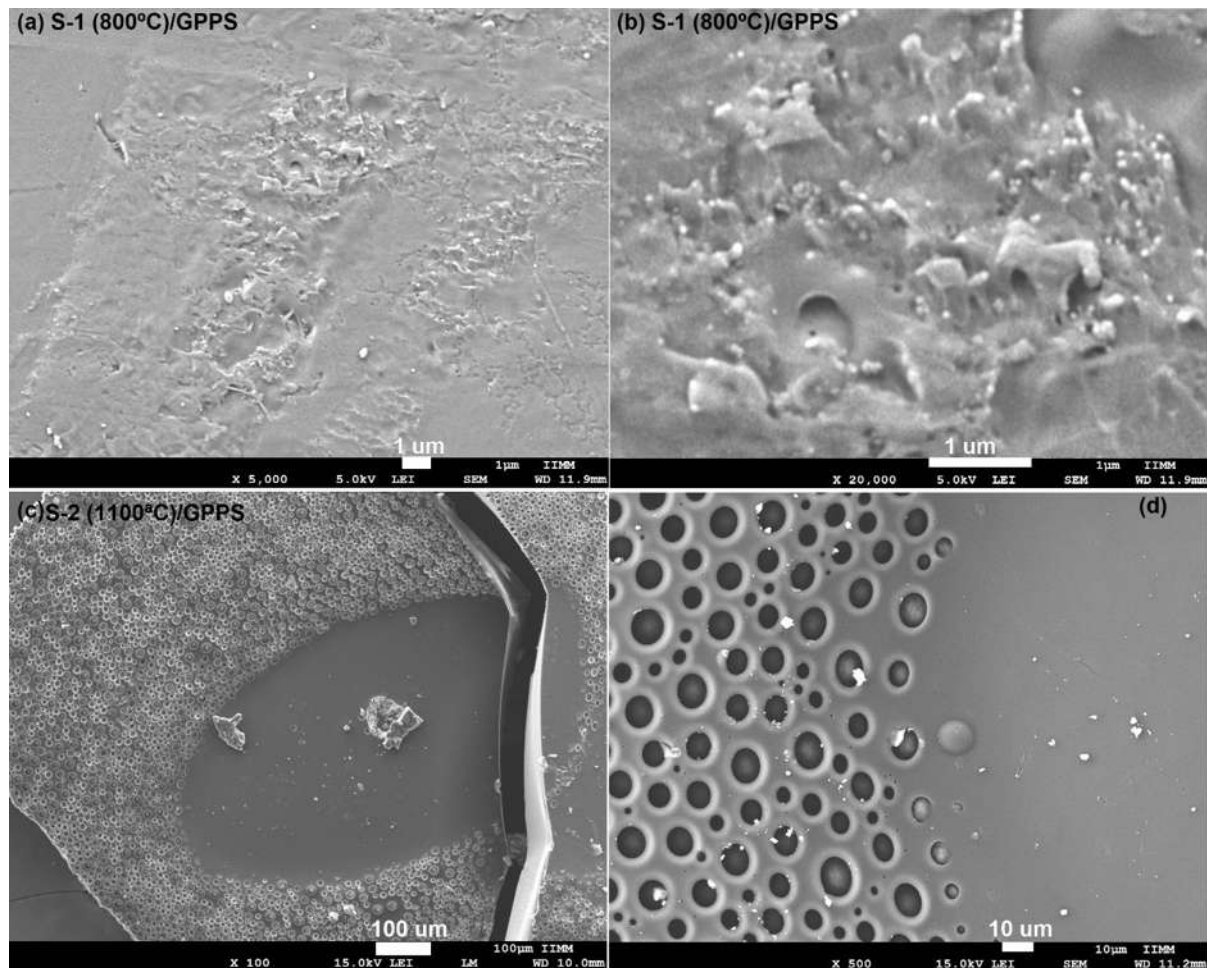


Figura 3.12. Microfotografías SEM (a y b) Compósito con partículas del sistema S-1 sinterizadas a 800 C embebidas en matriz de poliestireno, (c) Morfología del material compuesto con el sistema de óxidos S-2 y con tratamiento térmico de 1100 °C, (d) tamaño promedio de los poros.

3.1.8 Estudio de los mecanismos de corrosión de los recubrimientos compuestos S-1/PCL, S-2/PCL y S-3/PCL.

La nomenclatura de los recubrimientos evaluados se define en la tabla 3. Los resultados de las evaluaciones potenciodinámicas de los recubrimientos compuestos PCL/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ inmersos en solución salina de Hank a 37 °C se muestran en la figura 3.13. Los resultados presentan en general un comportamiento de activación en las etapas iniciales, seguido de un comportamiento de corriente límite por la barrera física formada por el recubrimiento, excepto para el sustrato de referencia, al cual no se aplicó recubrimiento. Las curvas (1) y (2) muestran el contraste en el comportamiento potenciodinámico del sustrato (SS 316L) y del recubrimiento polimérico sin adicción de polvos. El sustrato no recubierto presenta valores de i_{corr} y E_{corr} de $3.15 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$



y -301.3 mV respectivamente, y un rango de pasivación alrededor de 600 mV con una densidad de corriente limitada de 3.6×10^{-2} mA/cm² en promedio. Este comportamiento de la muestra de referencia, es afectado por la aplicación del recubrimiento como barrera física en la superficie metálica, y es la aplicación del recubrimiento PCL el que desplaza la curva hacia la izquierda y arriba en valores de densidad de corriente más pequeños y potenciales más positivos (con i_{corr} y E_{corr} de 6.57×10^{-6} mA/cm² y -177.6 mV respectivamente). Las muestras SS y CPCL representan los límites dentro de los cuales, el comportamiento de los recubrimientos compuestos PCL/ Fe₂O₃-Al₂O₃ se observó (curvas 3 a la 8). La tabla 4 muestra los parámetros de polarización obtenidos de las mediciones potenciodinámicas mediante el método de los interceptos.

Tabla 3. Descripción de las muestras de recubrimientos compuestos PCL/ Fe₂O₃-Al₂O₃ (polvos obtenidos por diferentes rutas) evaluados mediante técnicas electroquímicas.

Sistema de recubrimientos híbridos		
Muestra	Ruta de síntesis de partículas incorporadas a la matriz polimérica	
SS	316L SS	Acero inoxidable 316L (blanco) sin recubrimiento
CPCL	PCL	Policaprolactona (Blanco) sin adición de Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
CS1t1	S-1 (800) amb	Sol-gel, condiciones atmosféricas, Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , 800 °C tratamiento térmico de polvos, compuesto con PCL
CS1t2	S-1 (1100) amb	Sol-gel, condiciones atmosféricas, Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , 1100 °C tratamiento térmico de polvos, compuesto con PCL
CS2t1	S-2 (700) vac	Sol-gel, condiciones de vacío, Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , 700 °C tratamiento térmico de polvos, compuesto con PCL
CS2t2	S-2 (1100) vac	Sol-gel, condiciones de vacío, Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , 1100 °C tratamiento térmico de polvos, compuesto con PCL
CS3t1	S-3 (700) He	Sol-gel, condiciones inyección helio, Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , 700 °C tratamiento térmico de polvos, compuesto con PCL
CS3t2	S-3 (1100) He	Sol-gel, condiciones inyección helio, Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , 1100 °C tratamiento térmico de polvos, compuesto con PCL

El recubrimiento compuesto PCL con adición de polvos Fe₂O₃-Al₂O₃ obtenidos mediante la ruta sol-gel, en condiciones de vacío, y con un tratamiento térmico de los polvos 1100 °C (muestra CS2t2), presentó el mejor comportamiento dentro de los recubrimientos compuestos (con i_{corr} y E_{corr} de 3.13×10^{-5} mA/cm² y -180 mV respectivamente), y un rango amplio de potencial donde presenta corriente límite o semi-pasivación, alrededor de 945 mV. En contraste el recubrimiento con el menor efecto de protección lo presenta el recubrimiento compuesto con polvos obtenidos a condiciones de atmosfera abierta y sinterizados a 800 °C (CS1t1), aunque presenta un mejoramiento en el comportamiento sobre el sustrato metálico en una orden de magnitud en la densidad de corriente. En general, el efecto del tratamiento térmico se ve reflejado en el comportamiento de polarización, observándose los mejores resultados cuando se aplica un tratamiento térmico de 1100 °C con respecto al de menor temperatura. Esto se asocia a la estructura cristalina y tamaño de los polvos después de la sinterización, y que promueve un mejor enlace de los polvos con la cadena polimérica, como puede observarse en las figuras 3.4 b, 3.5





b y 3.6 b, en donde se identifica una fase y morfología definida y homogénea en los sistemas de los óxidos obtenidos.

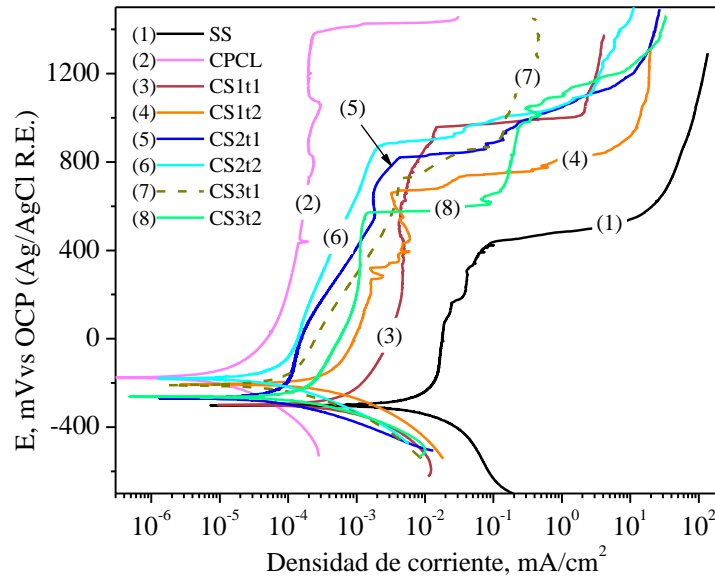


Figura 3.13. Comportamiento potenciodinámico de los recubrimientos híbridos de matriz de PCL reforzado con polvos de $Fe_2O_3-Al_2O_3$.

Tabla 4. Parámetros de polarización obtenidos de las mediciones potenciodinámicas mediante el método de los interceptos.

Muestra	Parámetros de polarización				Pasivo		Transpasivo	
	i_{corr}	E_{corr}	β_a	β_c	i_{pass}	E_{pass}	i_{transp}	E_{trans}
	mA/cm^2	mV	mV_{dec}	mV_{dec}	mA/cm_2	mV	mA/cm^2	mV
SS	3.15×10^{-3}	-301.3	108	82	1.41×10^{-2}	-190	7.28×10^{-2}	407
CPCL	6.57×10^{-6}	-177.6	143	102	6.21×10^{-5}	46	2.33×10^{-4}	1364
CS1t1	3.14×10^{-4}	-301.8	153	80	1.99×10^{-3}	-122	1.41×10^{-2}	948
CS1t2	1.93×10^{-4}	-206.1	198	93	6.94×10^{-4}	-78	3.27×10^{-3}	662
CS2t1	3.09×10^{-5}	-269.2	113	53	1.15×10^{-4}	-146	4.26×10^{-3}	867
CS2t2	3.13×10^{-5}	-180.8	168	77	1.07×10^{-4}	-78	2.07×10^{-3}	867
CS3t1	5.50×10^{-5}	-212.3	206	88	1.61×10^{-4}	-116	4.51×10^{-3}	730
CS3t2	1.06×10^{-4}	-264.8	187	74	2.32×10^{-4}	-190	1.38×10^{-3}	562

Los resultados de las evaluaciones de resistencia a la polarización lineal (LPR) se observan en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16. La cinética del potencial de corrosión presentado por los



recubrimientos y el sustrato metálico (como referencia) se muestran en la figura 3.14. Al inicio de la inmersión, el sustrato metálico presenta el potencial de corrosión más negativo (-92 mV) indicando una alta actividad inicialmente, de tal forma que se forma y crece una capa de óxido protector, en el caso de este sustrato, el acero inoxidable 316L, el Cr_2O_3 se desarrolla y crece, formando una protección a la corrosión y esto reduce la actividad electroquímica: esto se ve reflejado en los valores de E_{corr} más positivos (-4 mV) que presenta en función del tiempo (fig. 3.14). Al inicio de la inmersión, las muestras recubiertas presentaron valores de E_{corr} más positivos, en acorde con lo observado con las mediciones potenciodinámicas (fig. 3.13). El recubrimiento CS2t1 presentó la cinética de potencial con valores más positivos; esto representa una disminución en la actividad y por lo tanto en la densidad de reacciones electroquímicas de las interfaces recubrimiento/electrolito y sustrato/recubrimiento.

El sistema de recubrimiento con la incorporación de las partículas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidas mediante sol-gel a condiciones de atmosfera abierta, presentaron cinéticas de potencial más negativo y concuerda con las mediciones potenciodinámicas (fig. 3.13). Estas muestras presentaron un comportamiento de desplazamiento en el potencial de corrosión durante la el transcurso de 4 horas de inmersión, y posteriormente se estabilizaron, así mismo, la muestra con el recubrimiento PCL sin adición de partículas (CPCL), presentó una cinemática similar en la forma de la curva. Esta cinemática observada por estos recubrimientos, se asocia al efecto de la microestructura de la matriz polimérica y su red cristalina. El efecto de la adición de polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, en estos casos, promueve la contracción de la membrana polimérica tendiente a formar cristalinidad en una proporción de la red. Este efecto consecuentemente, formara porosidades y sendas para la permeación del electrólito hacia la interface sustrato/recubrimiento.

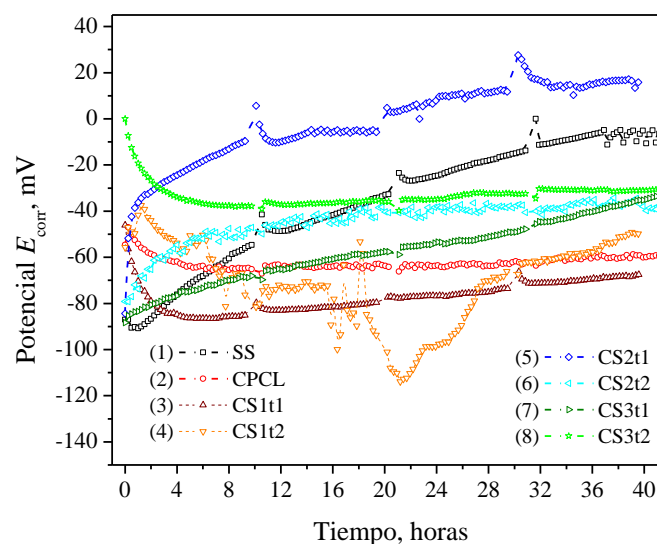


Figura 3.14. Cinéticas de potencial de los recubrimientos híbridos de matriz de PCL reforzado con polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.





Las figuras 3.15 y 3.16 presentan las cinéticas de R_p y de i_{corr} respectivamente, en una proporcionalidad inversa, como lo plantea la ley de Ohm. Las cinéticas de i_{corr} fueron calculadas a partir de los datos de R_p utilizando la ecuación de Stern & Geary [90], de acuerdo a la ecuación (16):

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a \cdot \beta_c)} \quad (16)$$

Donde: β_a y β_c son las pendientes de Tafel obtenidas de las mediciones potenciodinámicas (tabla 4), y R_p es la resistencia a la corrosión (fig.3.15).

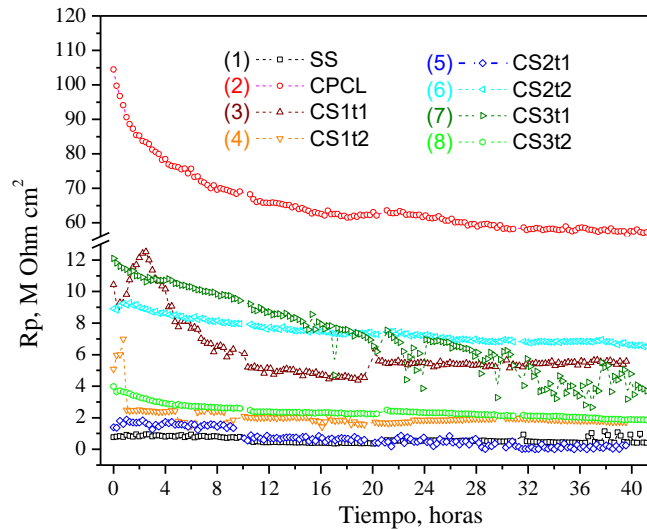


Figura 3.15. Cinéticas de la resistencia de corrosión de los recubrimientos híbridos de matriz de PCL reforzado con polvos de $Fe_2O_3-Al_2O_3$.

De acuerdo a lo observado en los resultados potenciodinámicos, el recubrimiento PCL sin adición de polvos, presenta la cinética con mayor valor de R_p , seguida de las cinéticas presentadas por los recubrimientos CS3t1, CS2t2 y CS1t1. La menor resistencia la presenta el sustrato y los recubrimientos CS2t1, CS1t2 y CS3t2. De acuerdo a la ley de Ohm, las cinéticas de i_{corr} presentaron un comportamiento inverso a las de R_p (fig. 3.16). El sustrato y el recubrimiento compuesto con los polvos CS2t1 presentan los valores de densidad de corriente mayores en una cinemática muy similar y de forma creciente en función del tiempo alcanzando valores de i_{corr} $0.04 \mu A/cm^2$, mientras que los otros recubrimientos no arrojan valores superiores a $0.02 \mu A/cm^2$. Los valores de i_{corr} presentados son muy bajos y cualquier sistema representa una buena opción para reducir la disolución anódica del sustrato metálico y minimizar su daño estructural.



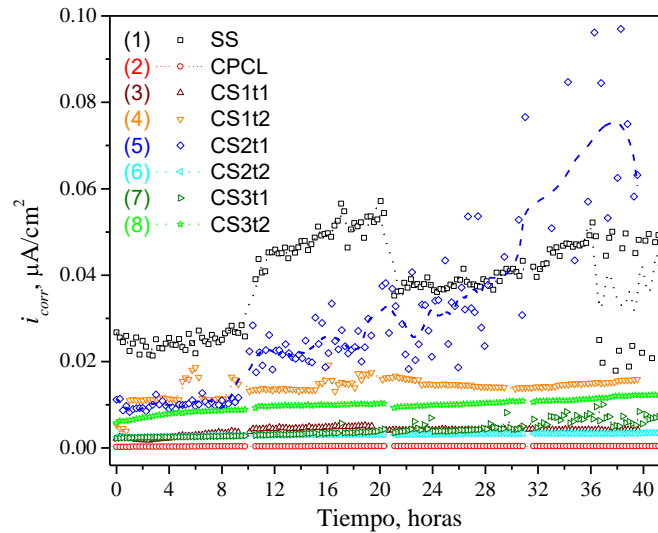


Figura 3.16. Cinéticas de la corriente de corrosión de los recubrimientos híbridos de matriz de PCL reforzado con polvos de $Fe_2O_3-Al_2O_3$.

El mecanismo de corrosión gobernante se puede analizar mediante las evaluaciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En las figuras 3.17, 3.18 y 3.19 se presentan los resultados de los recubrimientos inmersos en solución de Hank a 37 °C. La muestra de PCL sin adición de polvos y los composites CS2t2 y CS3t1 presentan un módulo de impedancia ($|Z|$) de aproximadamente $80 \text{ M}\cdot\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, como se observa en los diagramas de Bode de la figura 3.17. Las curvas de Nyquist muestran un semicírculo a bajas frecuencias, formándose a partir de la frecuencia de 200 Hz aproximadamente. Este comportamiento se asoció a la característica resistiva de la matriz polimérica (PCL, curva 2), la cual se mantiene en los compuestos CS2t2 y CS3t1 en similar orden de magnitud en la resistencia de impedancia. A partir de la frecuencia de 200 Hz hacia las bajas frecuencias se identifica una constante de tiempo asociada a una combinación de los mecanismos de difusión finita (o corta) y un efecto capacitivo en las paredes de los poros del recubrimiento, como se observó en la figura 3.9.

La figura 3.18 presenta un acercamiento de las curvas de Nyquist de los recubrimientos CS1t2 y CS3t2, las cuales no se observan adecuadamente en la figura 3.17, dada la magnitud de impedancia presentada por los recubrimientos arriba descritos. De forma singular, la adición de los polvos $Fe_2O_3-Al_2O_3$ obtenidos a atmosfera abierta y sinterizados a 1100 °C a la matriz PCL, promovió un comportamiento gobernado principalmente por difusión a través de la capa aplicada. Esto se identifica por la línea diagonal a bajas frecuencias (de 0.16 a 0.01 Hz), complementado por un mecanismo capacitivo dado en la interface recubrimiento/solución identificado a frecuencias medias (de 200 a 2 Hz). Una combinación de estos mecanismos los presta el recubrimiento CS3t2 en un rango de frecuencias más amplio, de las frecuencias medias a las bajas, similar a lo presentado por los recubrimientos descritos anteriormente, pero con valores más bajos en el módulo de impedancia; ambas muestras presentan valores de resistencia de impedancia alrededor de los $25 \text{ M}\cdot\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$.



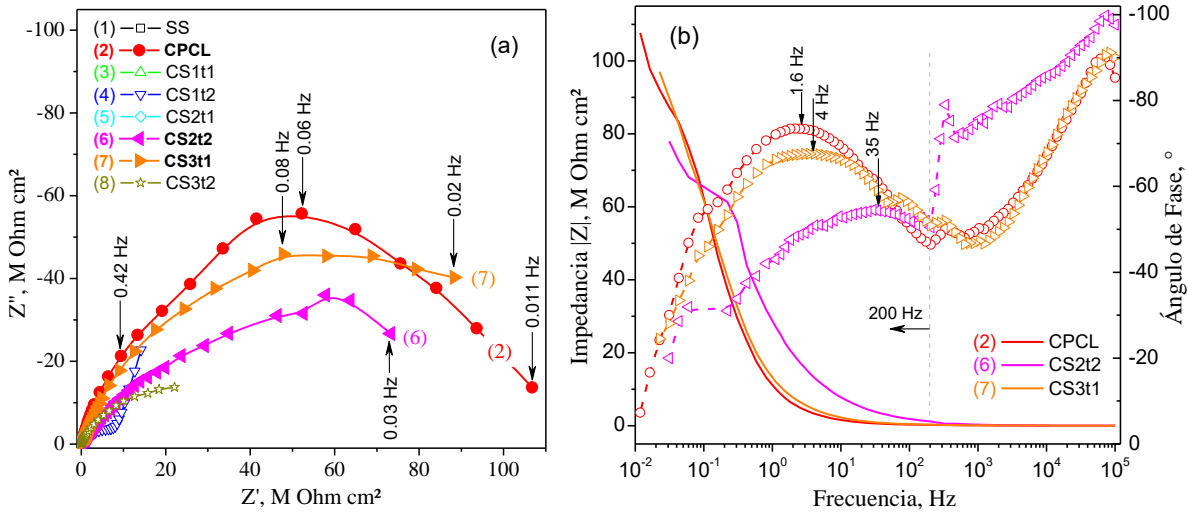


Figura 3.17. Resultados EIS de los recubrimientos compósitos en solución de Hank a 37 °C. a) Diagrama de Nyquist, b) Diagramas de Bode de $|Z|$ y el ángulo de fase para los recubrimientos CPCL, CS2t2 y CS3t1.

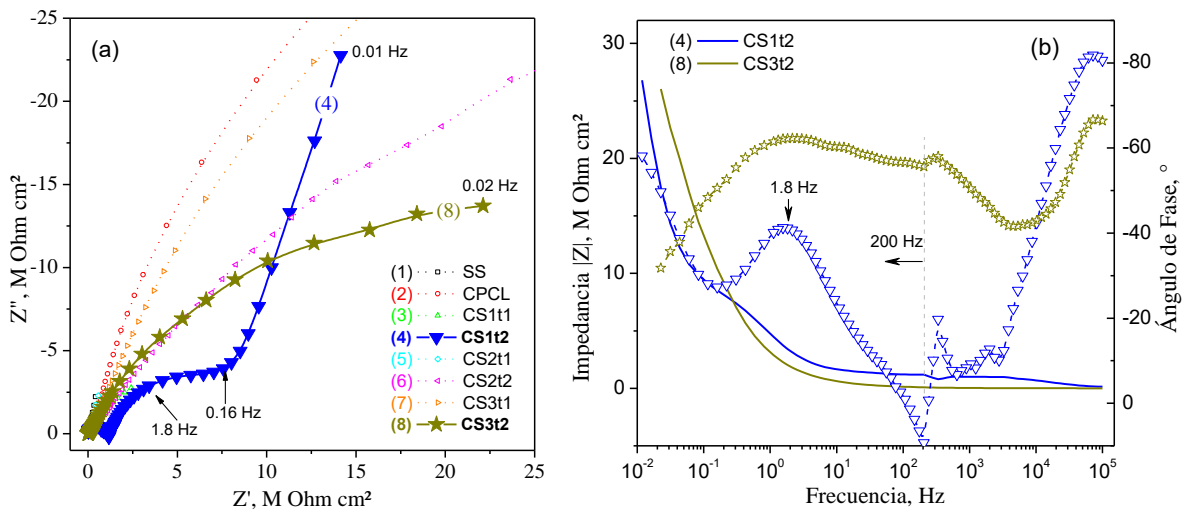


Figura 3.18. Resultados EIS de los recubrimientos compósitos en solución de Hank a 37 °C. a) Diagrama de Nyquist, y b) Diagramas de Bode para para mejor observación de las curvas CS1t2 y CS3t2.

Similar a los resultados de polarización y LPR, el sustrato presenta en sus resultados de EIS, el valor más bajo de $|Z|$ alrededor de 2.4 M·Ohm·cm² (fig.3.19b), así como una constante de tiempo asociada a un mecanismo resistivo como efecto de la formación de la capa pasiva de Cr₂O₃ formada en la superficie. Este comportamiento se asemeja al comportamiento capacitivo que se da en las superficies de la estructura porosa del compuesto presentado por el recubrimiento CS2t1 (fig.3.19b), el cual presenta valores de $|Z|$ muy similares a lo presentado por el sustrato, sin embargo, la curva de bode del ángulo de fase difiere de la del sustrato, presentando una



combinación de mecanismo capacitivo y de difusión finita a través de la estructura porosa (frecuencias medias). Una combinación de estos mecanismos también es mostrada por el recubrimiento CS1t1.

Los recubrimientos compuestos de base PCL/Fe₂O₃-Al₂O₃ tuvieron un efecto positivo en la disminución de densidad de la corriente (directamente proporcional a la velocidad de corrosión), actuando como una barrera física que retarda el tiempo transcurrido para el transporte de masa dada por difusión de las especies a través del espesor del recubrimiento. Estos resultados muestran el efecto del recubrimiento como barrera física entre el electrolito y el sustrato, así como también, muestra el efecto de los métodos de síntesis de los polvos inorgánicos Fe₂O₃-Al₂O₃ y la temperatura del tratamiento térmico aplicado, como una variable del % de cristalinidad de las partículas. Todas estas variables generaron un efecto en el comportamiento de los recubrimientos compuestos, mejorando particularmente, la resistencia a la corrosión entre un amplio rango de potencial, que podría ser de interés en aplicaciones biomédicas como andamiaje en ingeniería de tejidos, permitiendo el transporte controlado de masa por la microestructura porosa.

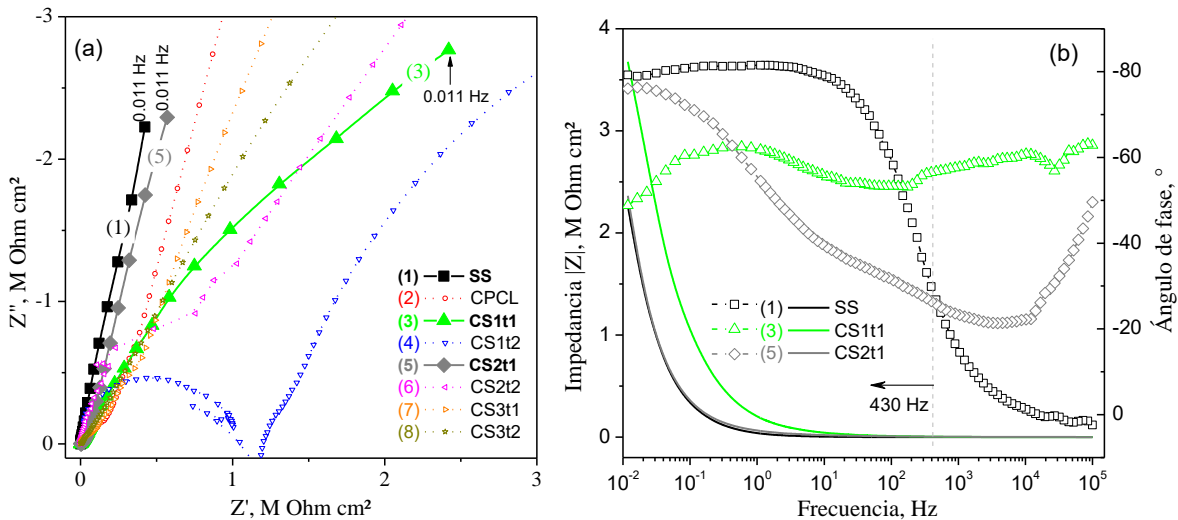
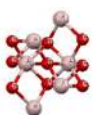


Figura 3.19. Resultados EIS de los recubrimientos compuestos. a) Diagrama de Nyquist, y b) Diagramas de Bode para para mejor observación de las curvas CS1t1, CS2t1, y el sustrato.

3.2. Sistema de partículas Fe₂O₃-Al₂O₃ por método oxidación-reducción

En la síntesis desarrollada por el método de óxido reducción, se obtuvo el sistema Fe₂O₃-Al₂O₃ empleando papel aluminio de uso doméstico (Al⁰), con una pureza del 98.5% como fuente principal para la obtención del α -corindón, el solvente utilizado fue una mezcla de tolueno/tetrahidrofurano en una proporción 75/25 %V, y ácido clorhídrico concentrado como catalizador. Las condiciones trabajadas fueron condiciones de atmósfera abierta (R-1), atmósfera a vacío de -300 mm Hg (presión relativa a la atmosférica) (R-2) y atmósfera con 1.34 g de gas helio (R-3).





3.2.1. Análisis FTIR

Después de realizada las síntesis químicas bajo las condiciones descritas en el apartado 2.3.1, las muestras obtenidas se secaron para la evaporación del solvente y se llevaron a análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para observar las bandas vibracionales presentadas en los sistemas de los óxidos obtenidos, identificando los espectros vibracionales que presentan. Los espectros obtenidos se observan en la figura 3.20 en donde se presentan las bandas anchas características en los compuestos aromáticos como el tolueno que fue usado como solvente en donde se observa el enlace C-H en estiramiento dentro de 3032, las bandas en ~ 1600 son representativas de los enlaces en estiramiento de C-C presentes dentro del anillo de los compuestos aromáticos mientras que las pequeñas bandas presentes dentro de los rangos de $900-675\text{ cm}^{-1}$ representan las flexiones de los enlaces C-H fuera de plano [91]. Las bandas observadas en R-2 y R-3 en 1148 y 1119 respectivamente pueden estar relacionadas con las presentadas por los enlaces Al-O-Al [92].

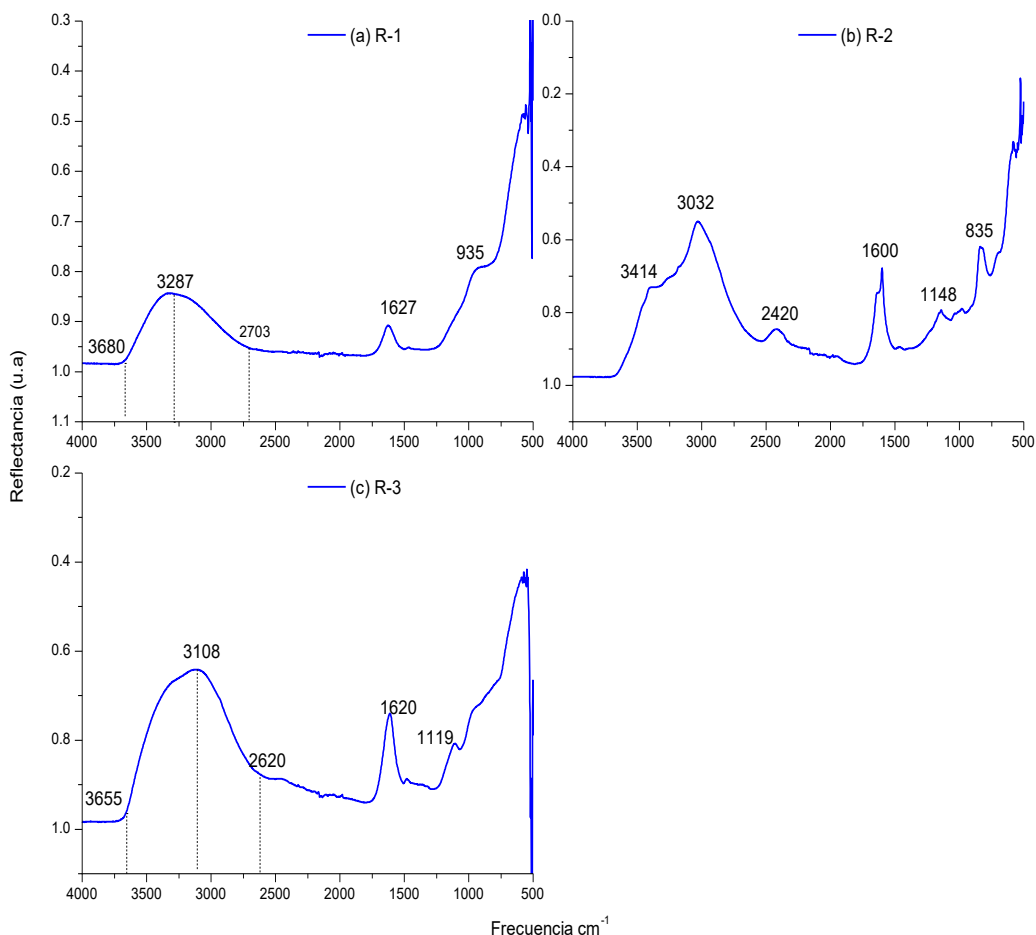


Figura 3.20. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos mediante síntesis redox. (a) Condiciones atmosféricas, (b) condiciones de vacío y (c) Atmósfera de helio.



3.2.2. Análisis TGA/DSC

El material fue caracterizado posteriormente mediante análisis TGA/DSC; el comportamiento de la pérdida de peso respecto a la temperatura puede observarse en el termograma presentado en la figura 3.21, identificándose en la curva para la síntesis realizada a condiciones atmosféricas (R-1) una pérdida de peso de forma uniforme en donde a la temperatura de 757 °C la pérdida de peso cuantificado es del 44.6% disminuyendo gradualmente hasta perder un total del 45.75% del peso inicial a los 1000 °C.

El comportamiento es similar para la pérdida de peso ocurrida en la síntesis con vacío inducido a -300 mm Hg (R-2) en donde se observa una pérdida continua de peso hasta los 270 °C en donde se presenta una rápida evaporación de los solventes orgánicos decreciendo gradualmente hasta los 719 °C en donde la pérdida de peso se cuantifica en un 66.65% y perdiendo a los 1000 °C, 2.28% de peso adicional.

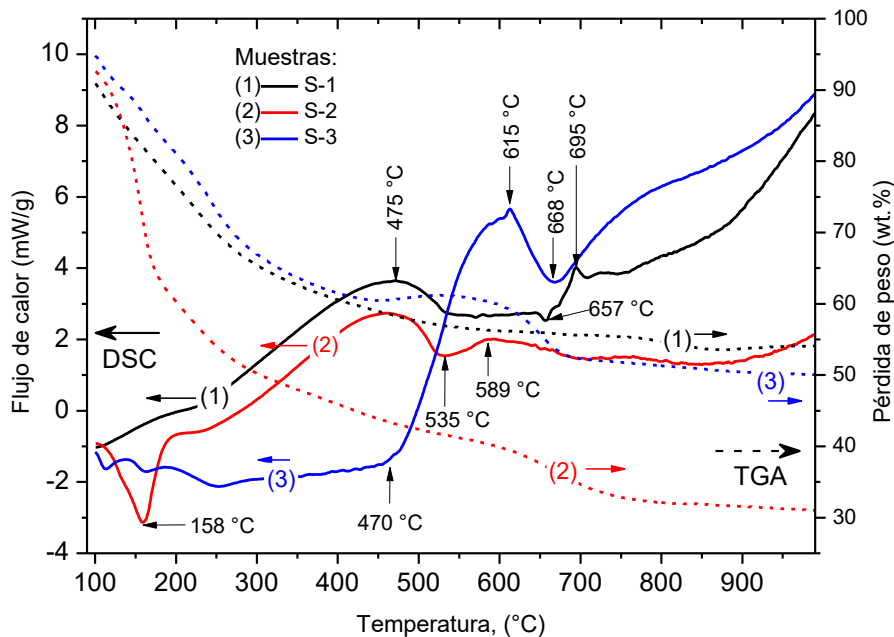


Figura 3.21. Curvas obtenidas del análisis termo-gravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis redox a condiciones atmosféricas (R-1), a condiciones de vacío (R-2) y a condiciones de gas inerte (R-3).

El comportamiento calorimétrico para la síntesis con condiciones a vacío (R-2), inicia con una evaporación de solvente a 158 °C incrementando la absorción hasta la misma temperatura de R-1 (457 °C) en donde se forma la cresta representativa de la cristalización de las partículas de hematita, la alúmina deshidrata a 535 °C y a una temperatura de 589 °C se presenta la cristalización de la alúmina terminando su barrido con un comportamiento cuasi-estable. La curva que representa el comportamiento térmico de la muestra R-3 varía sensiblemente con las características de las otras dos síntesis, en esta curva se observa un comportamiento estable de absorción térmica hasta los 470 °C a partir del cual, se incrementa el flujo de calor hasta los





615 °C, este pico exotérmico representa la oxidación de la fase alúmina con una fusión a los 668 °C. El flujo de calor absorbido continúa aumentando en forma gradual hasta el término de la medición a 1000 °C.

En el análisis de la pérdida de peso respecto a la temperatura de la síntesis redox a condiciones de atmósfera inerte (R-3), es posible observar la formación de la curva positiva comprendida entre 448 °C – 695 °C, lo que indica una posible descomposición térmica con formación de productos de reacción volátiles, en este sentido, la afectación de la atmósfera de helio en el sistema se comprueba con individualidad del tipo de síntesis realizada (sol-gel o redox) ya que la comparación de las curvas TGA para ambas síntesis (figura 3.22) infiere la formación de los óxidos en el rango de 445 °C a 730 °C.

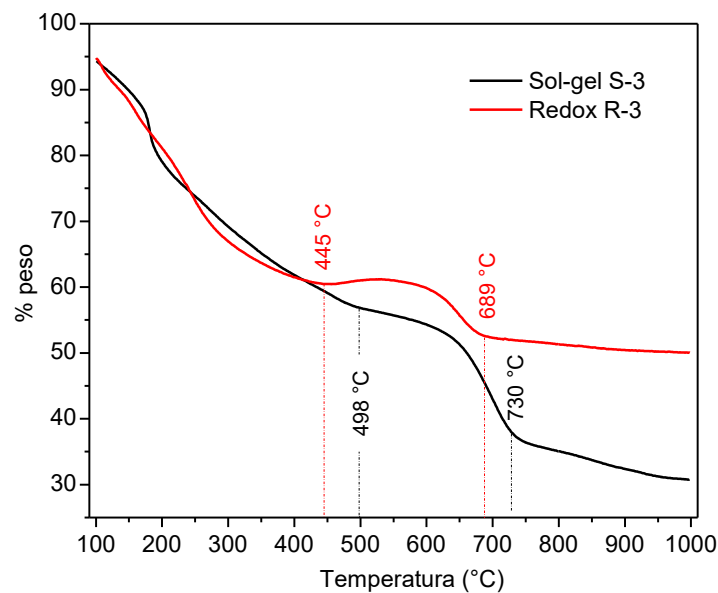


Figura 3.222. Termograma TGA comparativo de las muestras S-3 y R-3 obtenidas por método sol-gel y redox respectivamente.

Derivado del análisis de las curvas TGA/DSC, los tratamientos térmicos realizados a las muestras se determinan a: 400 °C, 800 °C y 1100 °C para S-1, a 550 °C, 700 °C y 1100 °C para las síntesis R-2 y a 700 °C y 1100 °C para R-3. Los tratamientos térmicos se realizaron de acuerdo al protocolo establecido anteriormente.

3.2.3. Caracterización XRD

El registro de XRD del material cristalino obtenido mediante síntesis reducción-oxidación a condiciones atmosféricas (R-1) se muestra en el difractograma de la figura 3.23.



En el análisis de los picos resultantes en el rango 2θ en un barrido de 20 a 90° , se corrobora la temperatura a la que se cristalizan las partículas de hematita. La muestra sinterizada a 400°C únicamente se observa la fase cristalina del óxido de hierro II ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la cual está identificada con la presencia de los picos en $2\theta = 33.21^\circ$ (104), 35.69° (110), 43.39° (202), 49.40° (024) y 54.20° (116), los cuales corresponden adecuadamente con el patrón de referencia de la base cristalográfica COD 5910082 al incrementar la temperatura hasta 800°C , es posible identificar la formación de cristales de alúmina en su fase corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) los cuales están representados por los picos en 25.65° (012), 52.65° (024), 57.58° (116), 66.53° (214) y 77.16° (119) que se encuentra en el patrón COD 9009671 de la base cristalográfica.

Para la síntesis redox realizada bajo condiciones de vacío (R-2), el difractograma está representado en la figura 3.24, y para las condiciones de atmósfera de gas helio (R-3), la figura 3.25 identifica su composición para las diferentes temperaturas de sinterización.

En concordancia con lo esperado, al aumentar la temperatura de sinterización a 1100°C , los cristales de hematita crecen, mientras que la fase corindón se vuelve cristalina, observando fases diferenciadas entre los óxidos conformantes. En el análisis de los espectros obtenidos, se infiere que la temperatura de sinterización permite la obtención de la fase cristalina de hematita a temperaturas menores a los 400°C , mientras que la fase cristalina de la α -alúmina se obtiene después de los 1000°C .

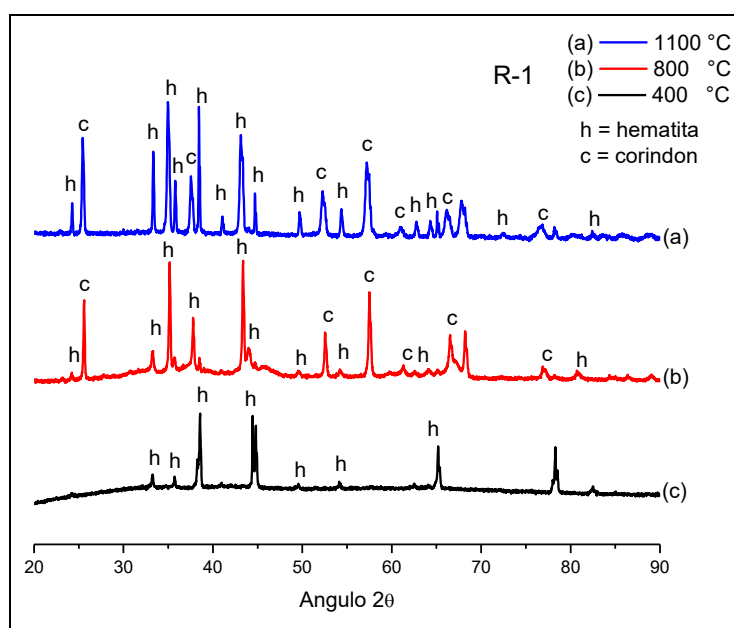


Figura 3.23. Difractogramas de rayos X de las muestras R-1 sinterizadas a (a) 1100°C , (b) 800°C y (c) 400°C .



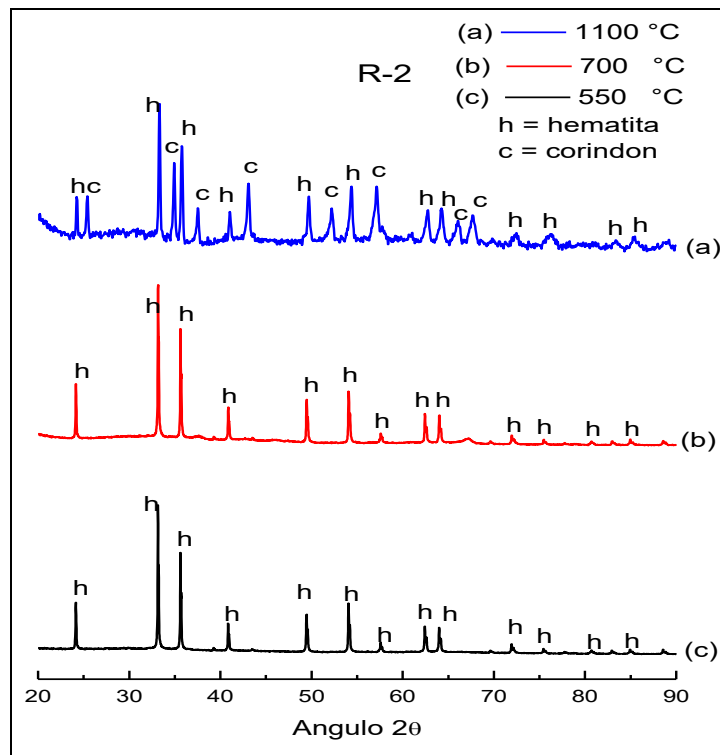


Figura 3.24. Difractogramas de rayos X de las muestras R-2 sinterizadas a (a) 1100 °C, (b) 700 °C y (c) 550 °C.

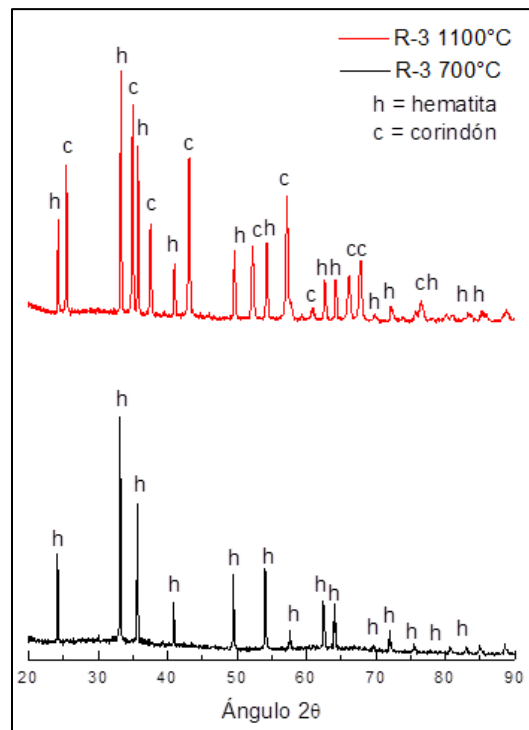


Figura 3.25. Difractogramas de rayos X de las muestras R-3 sinterizadas a 1100 °C y 700 °C.



3.2.4. Caracterización SEM

Las morfologías de los sistemas de óxidos obtenidos por el método de síntesis por oxidación-reducción difieren sustancialmente con las referidas al método sol-gel. En la figura 3.26, se observan las microfotografías de SEM para los óxidos de hierro y aluminio obtenidos a condiciones atmosféricas (R-1) sinterizados a 400 °C.

En las figuras 3.26 a y 3.26 b, la muestra analizada presenta una morfología homogénea en su mayor parte; llama la atención la presencia de partículas con forma de barras o “rods” las cuales se encuentran dispersas en la muestra. Relacionando la morfología presentada con la información cristalográfica, se infiere que las barras están compuestas de alúmina de transición mientras que el material particulado está compuesto en su mayoría de una mezcla de hematita cristalina con alúmina en tamaños nanométricos, razón por la que el detector de XRD no identificó la fase dentro del barrido realizado en su caracterización.

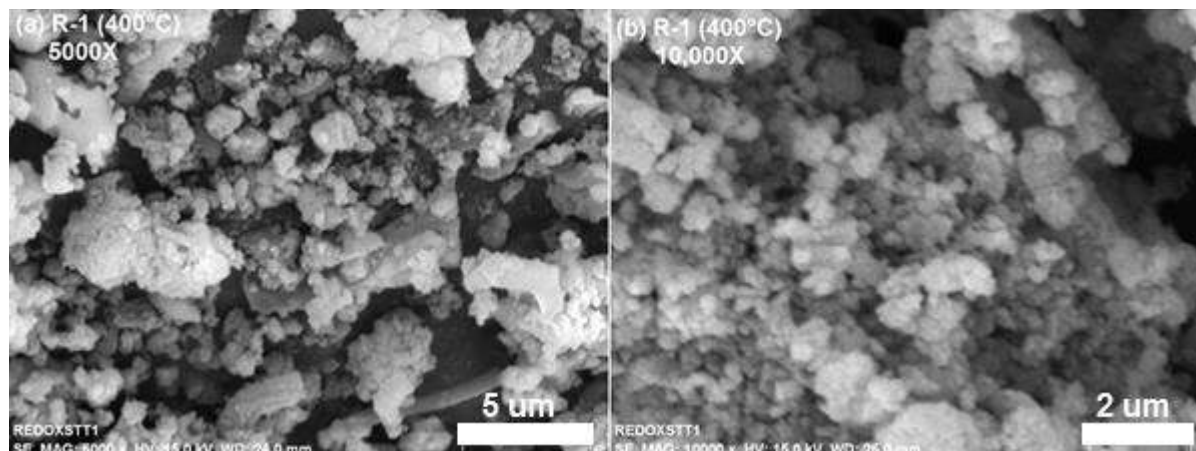


Figura 3.26. Morfología del sistema de óxidos hematita-alúmina sintetizadas por el método redox a condiciones ambiente (R-1) y sinterizadas a 400 °C con magnificaciones (a) 5000X y (b) 10,000X

Al incrementar la temperatura de calcinación de la muestra hasta los 800 °C (figura 3.27), el sistema de óxidos obtenidos es altamente heterogéneo ya que su crecimiento y cristalización no está definido encontrando morfologías que identifican a la fase de hematita en partículas aglomeradas, en cristales y en esferas, mientras que en la fase de la alúmina se observan las barras, esponjas y nanopartículas dispersas.

Esta heterogeneidad está relacionada con el método de síntesis química, con la atmósfera y con la temperatura de sinterización, ya que el nulo control de la atmósfera circundante propicia la formación aleatoria de las estructuras del material aquí presentado; así como la temperatura de 800 °C promueve la formación de las estructuras de la alúmina de transición. Las barras de la alúmina presentan dimensiones y diámetros diversos; en la figura 3.27 c, se muestran las longitudes de dos de ellos encontrándose en el rango de 12.6 µm y 11.9 µm.



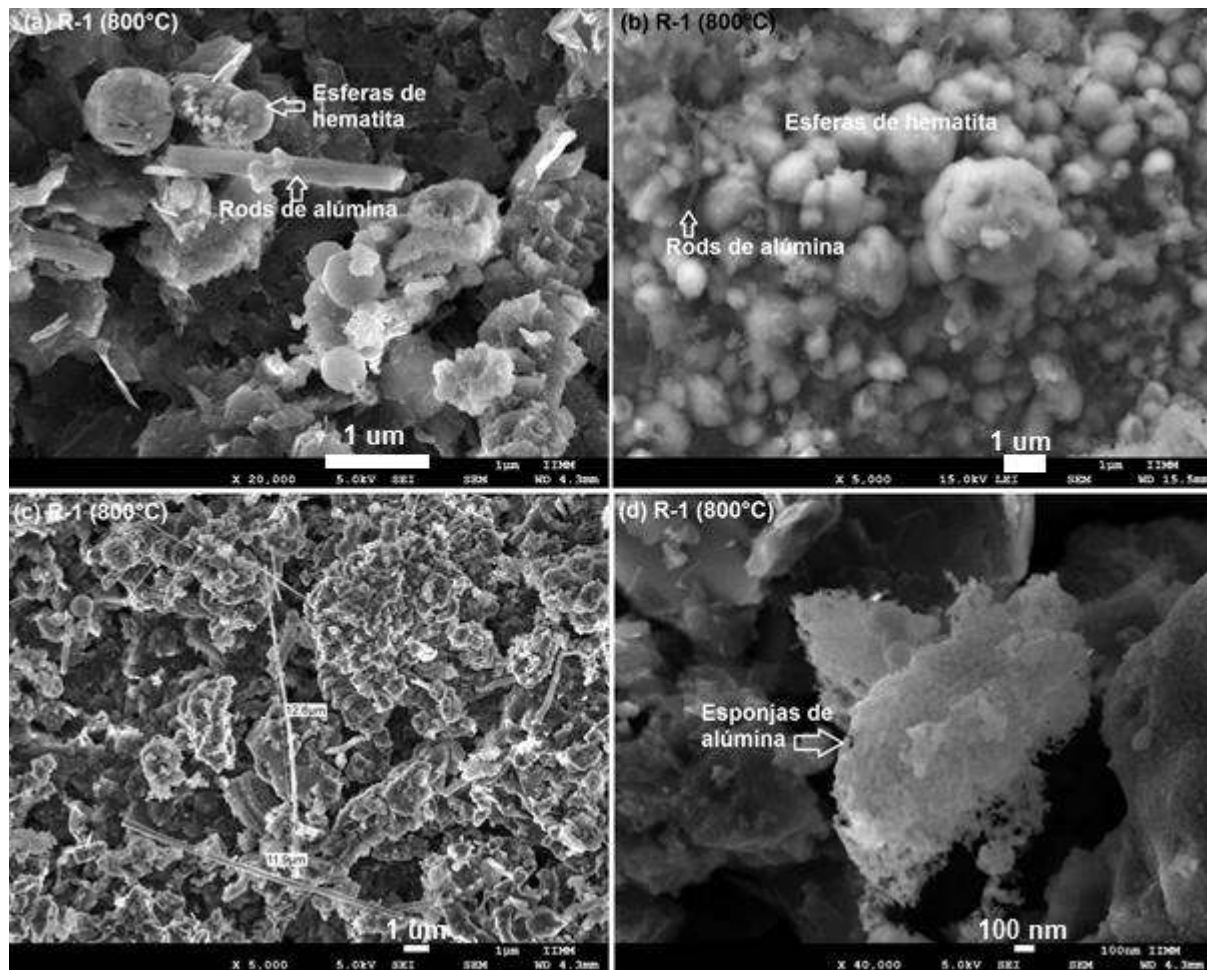


Figura 3.27. Morfología del sistema de óxidos hematita-alúmina sintetizadas por el método redox a condiciones ambiente (R-1) y sinterizadas a 800 °C.

Con un aumento de temperatura de 300 °C mas (hasta los 1100 °C), las barras de alúmina se fragmentan y las múltiples morfologías del sistema de óxidos hematita-alúmina se fusionan entre sí formando redes complejas, estructuradas y densas en donde la alúmina cristaliza a la fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este comportamiento puede observarse con detalle en la figura 3.28, mientras que en la figura 3.29 se demuestra la homogeneidad del material obtenido en esta sinterización mediante el mapeo químico elemental general de la muestra.

La inclusión del vacío en la síntesis química por el método redox (R-2), produce un sistema de óxidos muy homogéneo, en donde no se distinguen a simple vista las fases de hematita y alúmina que lo conforman, en la figura 3.30 se observan los sistemas conformados a las distintas temperaturas de sinterización mientras que en la figura 3.31 se determina mediante mapeo químico elemental la composición y homogeneidad de la muestra R-2 sintetizada a 1100 °C.

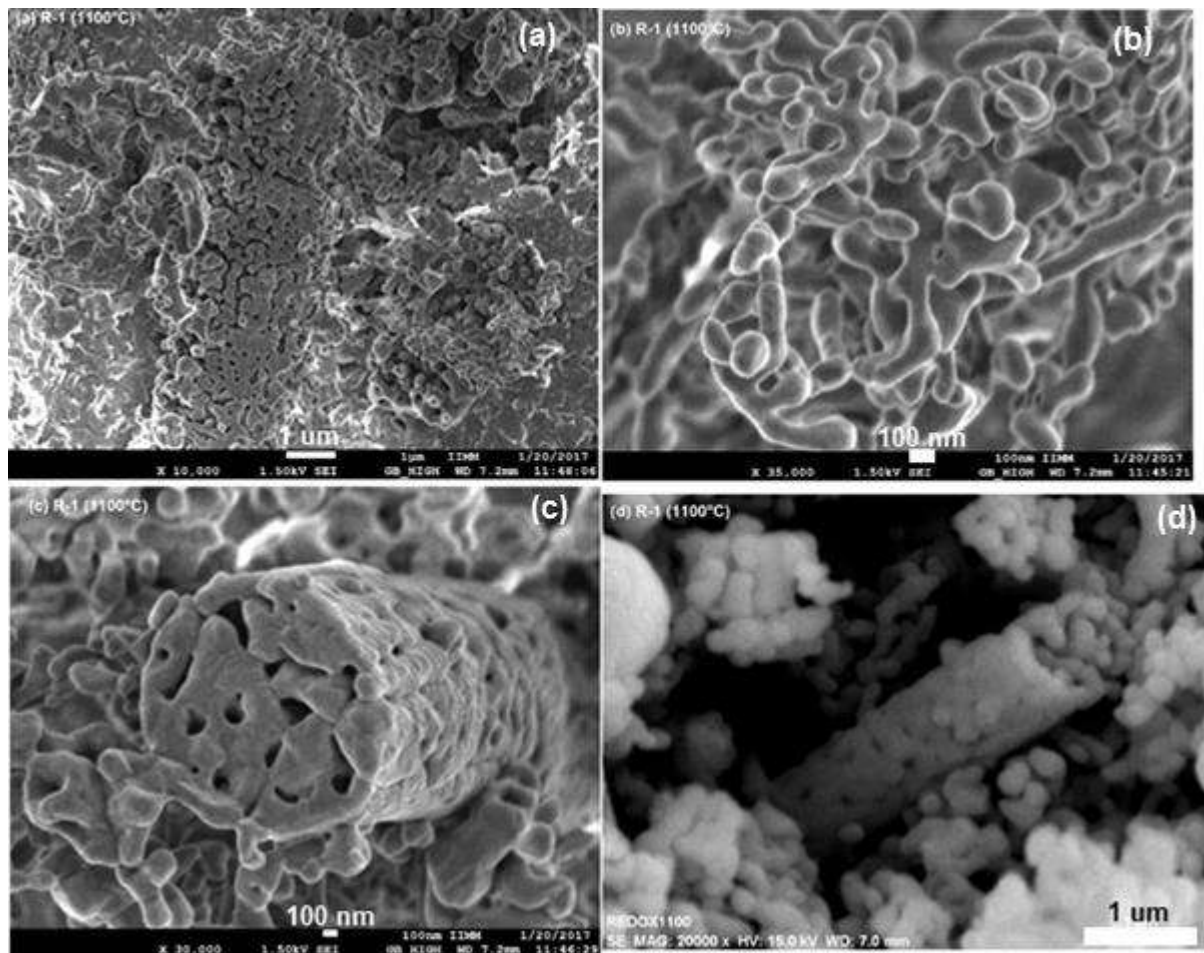


Figura 3.28. Morfología del sistema de óxidos hematita-alúmina sintetizadas por el método redox a condiciones ambiente (R-1) y sinterizadas a 1100 °C.

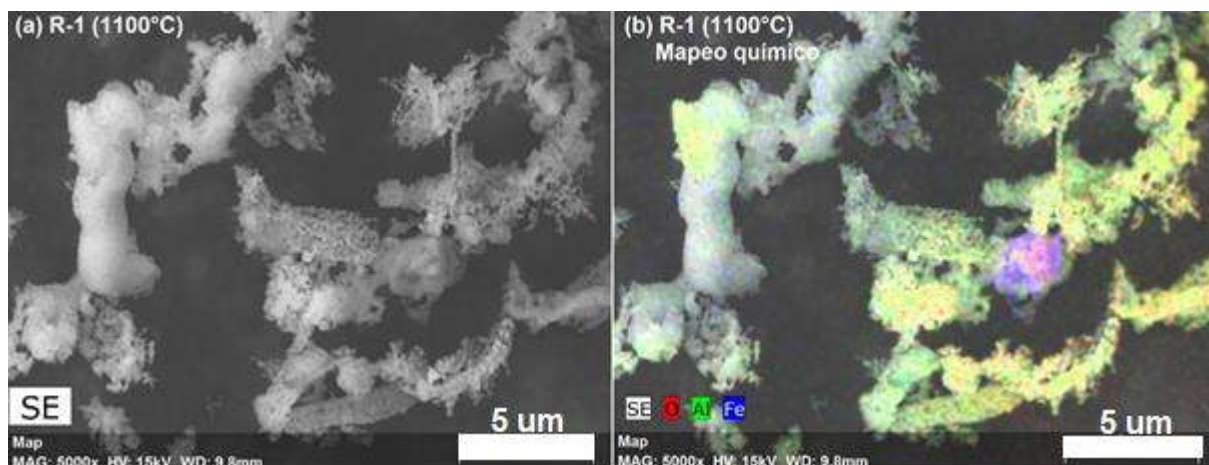


Figura 3.29. (a) Vista general de la muestra R-1 sinterizada a 1100 °C, y (b) Mapeo químico elemental donde se observa la homogeneidad de la composición de las partículas metálicas de hematita y alúmina.



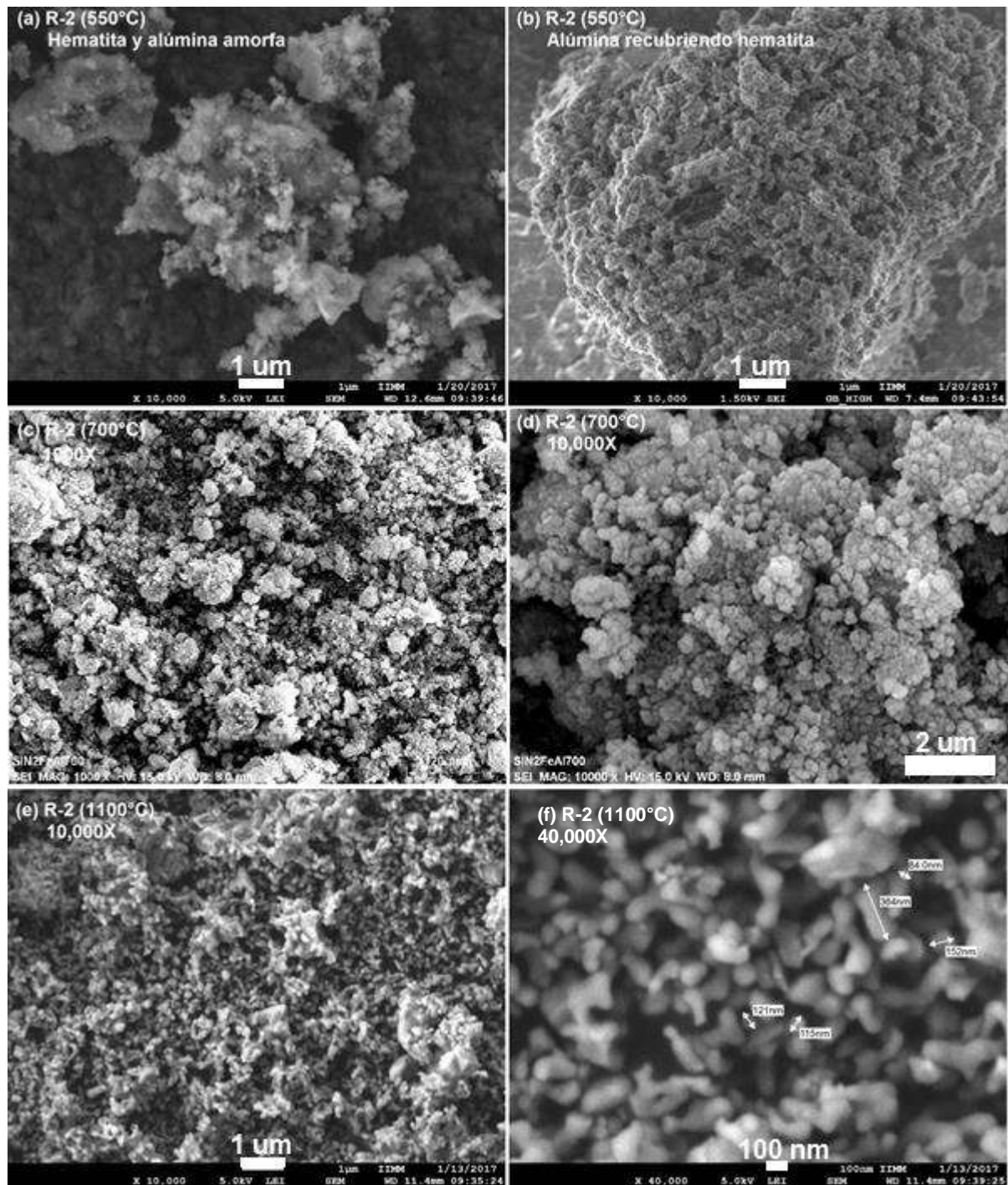


Figura 3.30. Morfología para R-2 con tratamiento térmico de (a) y (b) 500 °C, (c) y (d) 700 °C, (e) y (f) 1100 °C.

Las condiciones de incorporación de 1.38 g de gas helio en la síntesis de reducción oxidación del sistema hematita-alúmina ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) permiten la obtención de un material limpio y bien diferenciado entre ambos componentes. En la figura 3.32, podemos identificar los cristales de hematita en conjunto con la alúmina que presenta una morfología porosa. El tratamiento térmico

de 1100 °C solamente se diferencia del de 700 °C con un incremento del tamaño de partícula de los óxidos de Fe_2O_3 .

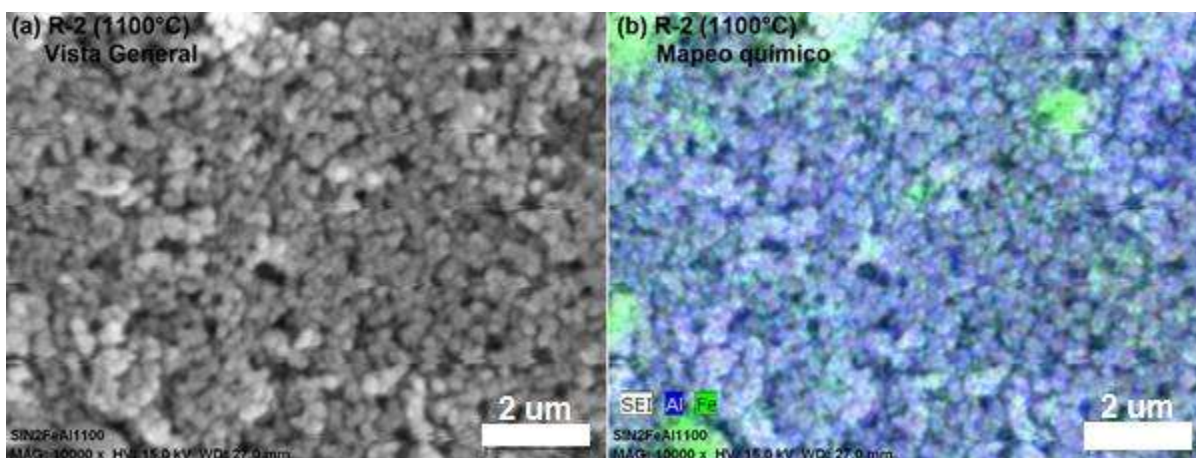


Figura 3.31. Mapeo químico elemental la composición y homogeneidad de la muestra R-2 sintetizada a 1100 °C.

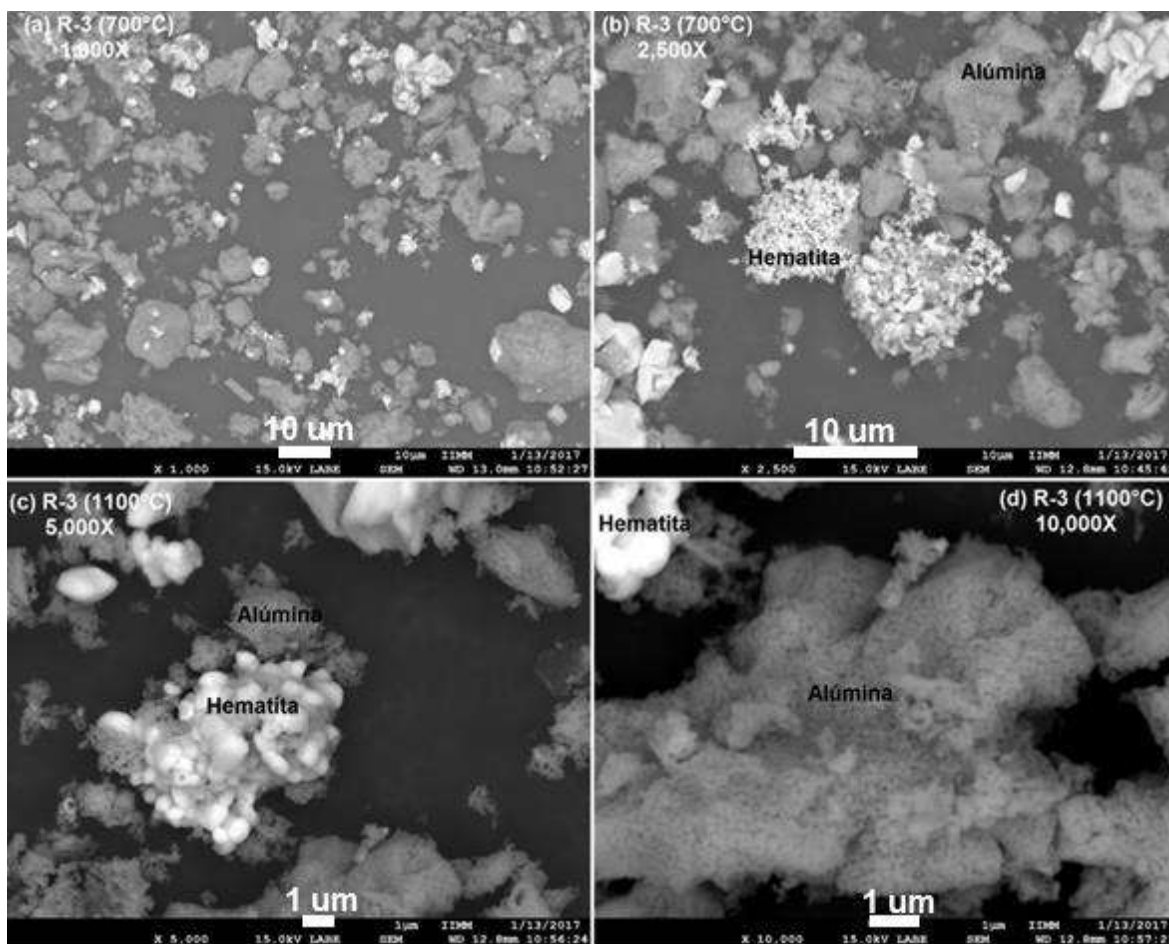


Figura 3.32 Morfología para R-3 con tratamiento térmico de (a) y (b) 700 °C y (c) y (d) 1100 °C.



3.2.5. Caracterización TEM

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión se identifica en la figura 3.33 en donde se muestra la morfología de los sistemas de óxidos obtenidos por reacción redox y sinterizadas a condiciones (a) R-1, (b) R-2 y (c) R-3, posteriormente, se presenta un análisis cristalográfico para el material R-3 mediante alta resolución (HRTEM) identificando el patrón de difracción (e), la distancia interplanar (f) y el histograma (g) que permite obtener la distancia correspondiente a la hematita correspondiente al plano cristalográfico (110) con un valor de 2.351 Å.

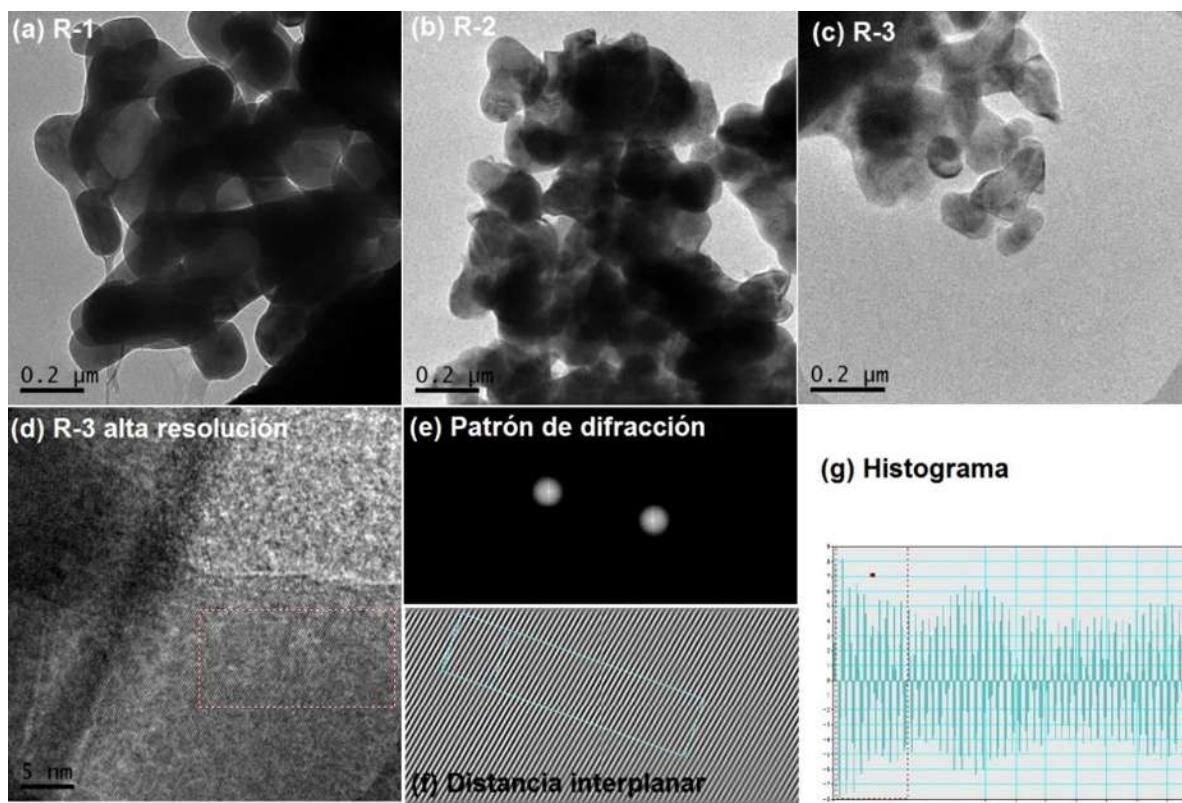


Figura 3.333. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM). (a, b y c) Muestran las morfologías de los sistemas de óxidos R-1, R-2 y R-3 respectivamente. (d) Tratamiento por alta resolución (HRTEM) para el sistema R-3; (e) Patrón de difracción cristalográfico referido a la estructura cristalina romboédrica de la alúmina en fase hematita, (f y g) distancia interplanar e histograma de 2.351 Å.

3.2.6. Análisis VSM

Los comportamientos magnéticos de los sistemas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos mediante síntesis química redox, están identificados mediante el análisis de las curvas de histéresis magnética realizado en VSM. Se escogieron las muestras con tratamiento térmico de 1100 °C debido a que

son las que presentan mejor homogeneidad de partículas. En la figura 3.34 se identifican las curvas obtenidas siendo (a) para R-1, (b) para R-2 y (c) para R-3.

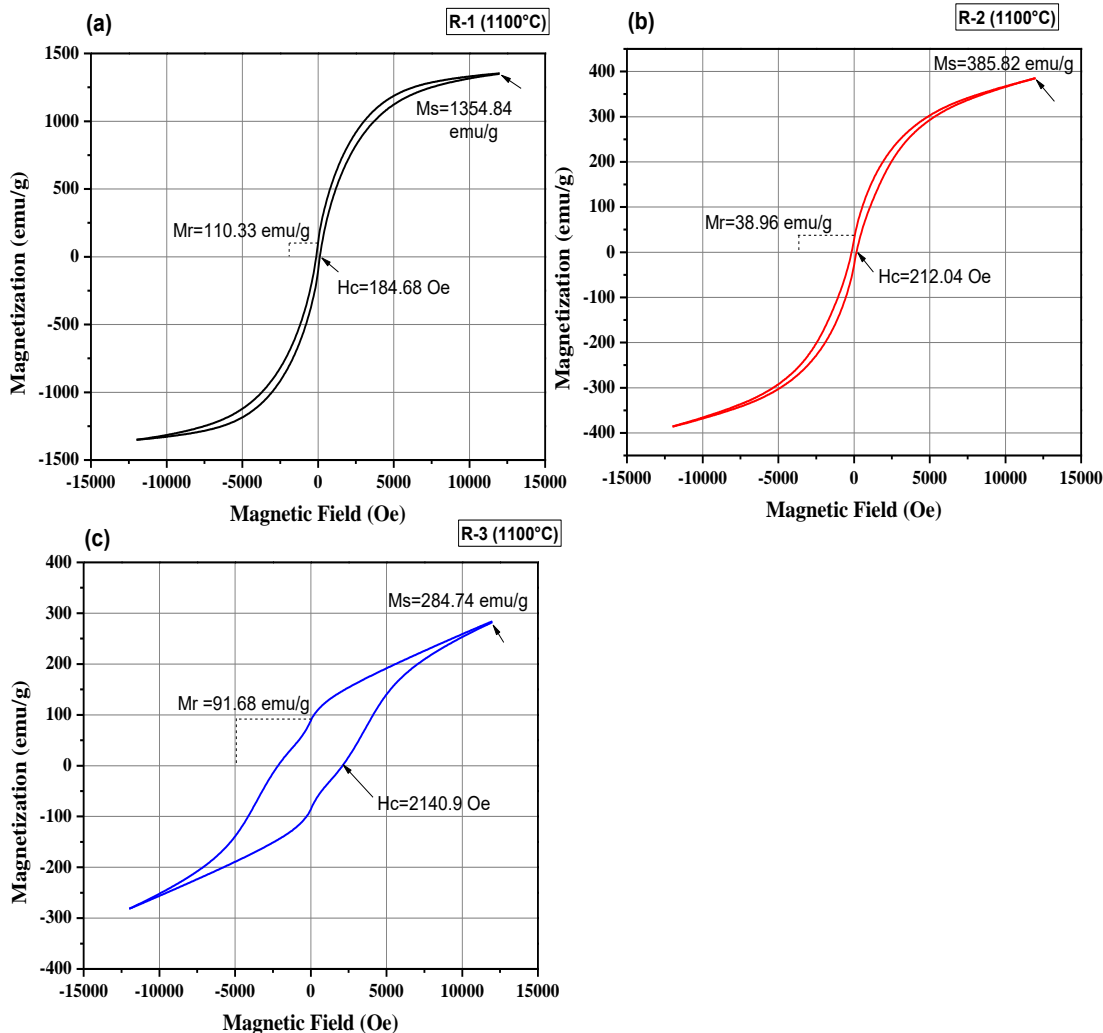


Figura 3.34. Curvas de histéresis para los materiales sintetizados por síntesis redox con temperaturas de calcinación de 1100 °C. (a) R-1, condiciones atmosféricas, (b) R-2 a condiciones de vacío y (c) R-3, con atmósfera de helio.

Observando las curvas representativas de histéresis magnética de las partículas del sistema de óxidos ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) se identifica que las tres curvas son características de materiales ferromagnéticos además de que es posible señalar una similitud en el comportamiento presentado entre R-1 y R-2, ya que el desarrollo de las curvas de ambas gráficas son muy similares y presentan campos coercitivos (H_c) pequeños (184.68 Oe y 212.04 Oe respectivamente); sin embargo, la diferencia en la saturación magnética (M_s) y el campo remanente (M_r) es notable, siendo mucho mayores para R-1 con valores de $M_s=1354.84$ emu/g y $M_r=110.33$ emu/g; mientras que para R-2 disminuyen presentándose un valor de $M_s=385.82$ emu/g y para $M_r=38.96$.





Estas variaciones son consecuencia de las morfologías y el tamaño de las partículas en los sistemas, en donde la red densa y fusionada de los sistemas de óxidos en R-1 (1100 °C) permite una máxima imantación del material, disminuyendo el tamaño de partícula en R-2 (1100 °C) lo que en consecuencia disminuye el flujo de densidad magnética para alinear sus momentos polares.

El comportamiento magnético que sigue R-3 difiere claramente de los anteriores, debido a lo notorio de su campo coercitivo que es mucho más grande ($H_c=2140.9$ Oe) comparado con el de R-1 (184.68 Oe) y R-2 (212.04 Oe), lo que sugiere características de un material magnético con mayor "dureza" que los otros dos, este comportamiento puede asociarse con la fase obtenida en donde ambos componentes (Fe_2O_3 y Al_2O_3) se encuentran bien diferenciados entre sí, además de que la morfología porosa de la alúmina no inhibe la propiedad magnética de la hematita que es la que predomina en este material, aunque la saturación magnética es la menor para los tres sistemas leyéndose en $M_s=284.74$ emu/g y su retentividad se encuentra en un valor medio $M_r=91.68$ emu/g.

3.2.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos

Los sistemas de óxidos obtenidos por síntesis de oxidación-reducción y descritos anteriormente, fueron empleados para preparar los materiales compuestos utilizándolos como refuerzos en las matrices poliméricas y se describen en este apartado.

3.2.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)

El material compuesto por el sistema de óxidos a condiciones ambiente (R-1) se muestra en la figura 3.35 a esquematiza la morfología general de la superficie cuando el sistema de óxidos se sinterizó a 800 °C y se dispersó en la matriz de PCL, en un acercamiento a x5000 (fig.3.35 b), se identifica el patrón de formación de porosidad en el material, sin embargo, no es determinante como característica. Cuando el sistema de óxidos se sinteriza a 1100 °C (fig.3.35c), la morfología del material compuesto cambia radicalmente observando que se forma una red polimérica con estructura abierta, y que dentro de los intersticios (fig.3.35 d) se depositaron las partículas de los sistemas de óxidos incorporados por dispersión mecánica.

El sistema R-2 a 1100 °C de tratamiento térmico se identifica en la figura 3.36. La topografía de la superficie se aprecia irregular y con relieves ocasionados por la presencia de las partículas que se encuentran embebidas en el polímero (fig. 3.36 a), las cuales se aprecian claramente en el acercamiento a x5000 indicado en la figura 3.36 b.



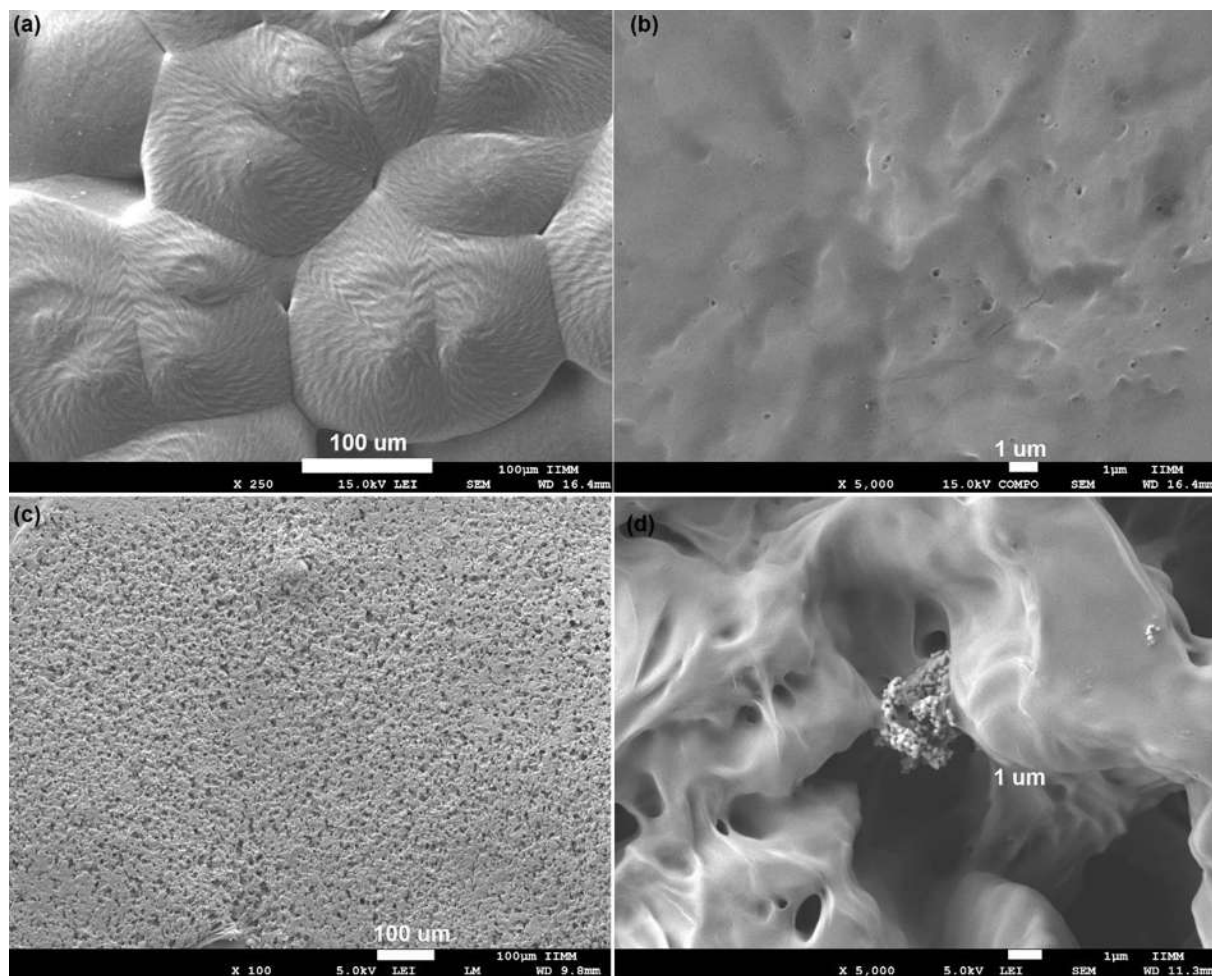


Figura 3.35. Microestructura del material compuesto con el sistema de óxidos R-1/PCL. (a y b) R-1 sinterizado a 800 °C; y (c, d) R-1 sinterizado a 1100 °C.

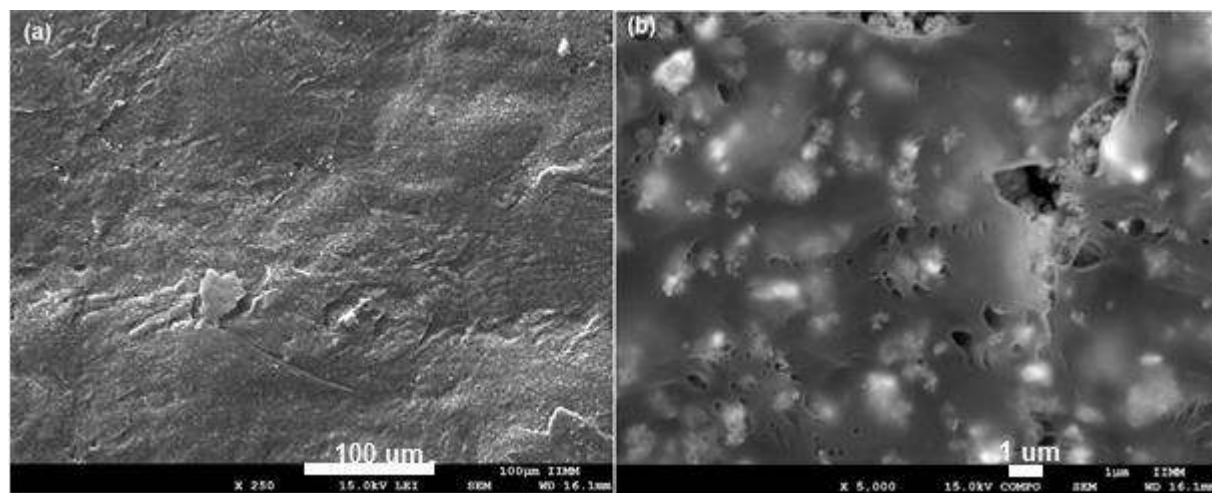


Figura 3.36. Microestructura del material compuesto con el sistema de óxidos R-2 (1100 °C)/PCL.





3.2.7.2. Matriz poliestireno (GPPS)

Al combinar el sistema R-1 (800 °C) con el poliestireno, se observa que las partículas no se encuentran inmersas en la matriz, como se observa en la figura 3.37, en donde se aprecia claramente que las partículas de los óxidos se encuentran adheridas en la superficie (fig. 3.37 b). El comportamiento de R-2 sinterizado a 700 °C en el poliestireno fue de igual manera, el adherirse en la superficie del polímero (figura 3.38), sin embargo, cuando el sistema R-2 tuvo un tratamiento térmico de 1100 °C, se observa que existe una preliminar formación de poros en la superficie del material.

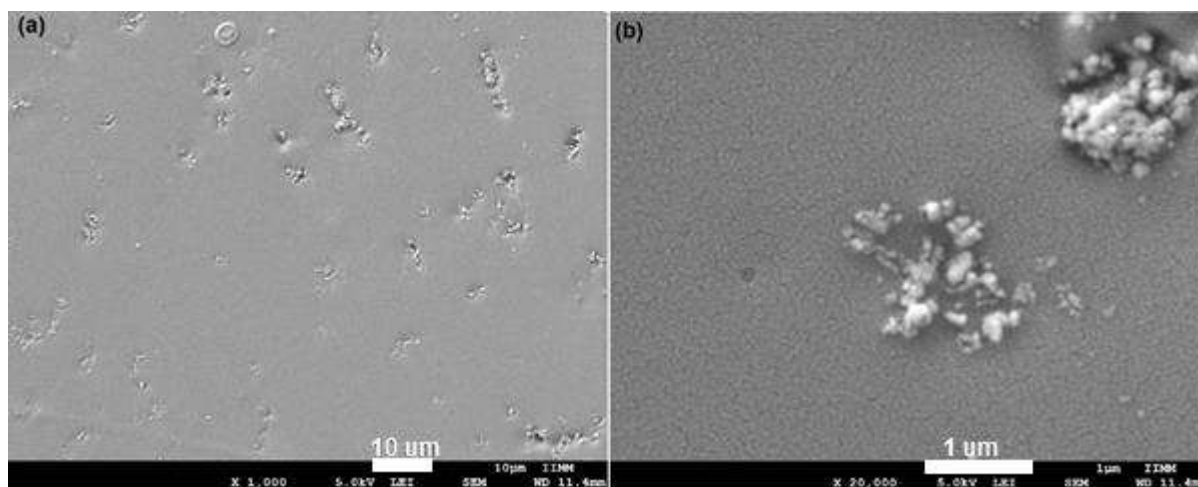


Figura 3.37. Material compuesto formado con refuerzo R-1 con tratamiento térmico de 800 °C en matriz de poliestireno.

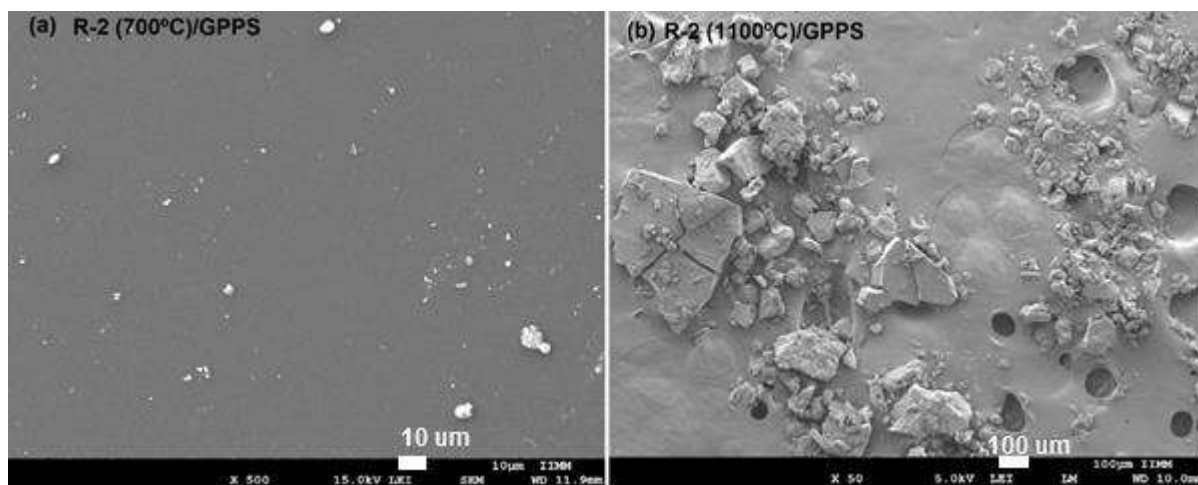


Figura 3.38. Material compuesto R-2 (a) sinterizado a 700 °C y (b) con tratamiento térmico de 1100 °C embebidas en matriz de poliestireno.





Capítulo IV. Sistema de partículas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.1. Sistema de partículas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por método sol-gel

La síntesis de este sistema de óxidos tuvo como precursores a los isopropóxidos de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ y de titanio $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4$ siguiendo la metodología esquematizada en el diagrama mostrado en la figura 2.4. Las condiciones de atmósfera abierta experimentadas están identificadas mediante las siglas G-1, la atmósfera a una presión relativa de -300 mm Hg se representa como G-2 y la atmósfera con gas inerte está indicada como G-3.

4.1.1. Análisis FTIR

La técnica de FTIR se empleó para realizar la identificación cualitativa de las especies obtenidas mediante las vibraciones moleculares en el espectro electromagnético. Los resultados obtenidos de esta caracterización se indican en la figura 4.1.

Derivado del análisis de los espectros, se identifican las bandas de absorción centradas en 3425 cm^{-1} para G-1, 3241 cm^{-1} para G-2 y 3414 cm^{-1} en G-3; las cuales se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH. Los picos en 2935 cm^{-1} en G-1 y 2953 cm^{-1} en G-2 representan el modo asimétrico de estiramiento para el grupo CH_2 , las vibraciones observadas en 1634 cm^{-1} en G-1 y G-3 y 1643 cm^{-1} en G-2 corresponden a las moléculas $\text{C}=\text{O}$ y los picos identificados en 1374 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} en G-1, G-2 y G-3 respectivamente, corresponden a las vibraciones $\text{C}-\text{O}$ de los alcóxidos empleados como precursores [93, 94].

Las vibraciones de los grupos $\text{Ti}-\text{O}$ están identificadas en los picos observados en 638 cm^{-1} , 577 cm^{-1} , 422 cm^{-1} en G-1; 580 cm^{-1} y 523 cm^{-1} en G-2 y en 581 cm^{-1} y 432 cm^{-1} en G-3 [83], mientras que los valores de 1045 cm^{-1} y 1082 cm^{-1} presentes en el espectro para G-1 y G-2, representan el doblamiento simétrico y asimétrico del AlOH [87].



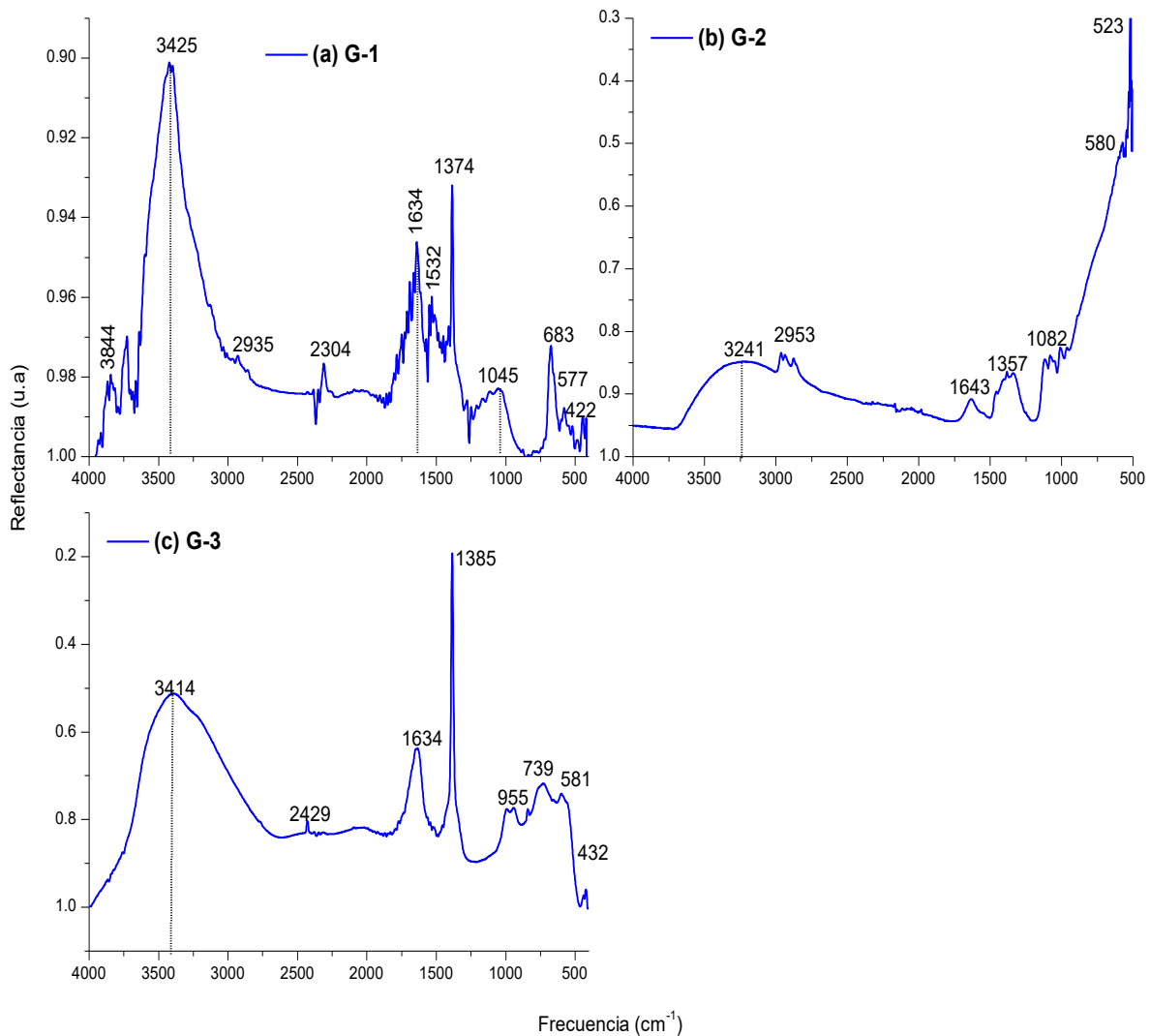


Figura 4.1. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos de $TiO_2-Al_2O_3$ obtenidos mediante síntesis sol-gel (a) condiciones atmosféricas, (b) condiciones de vacío y (c) atmósfera de helio.

4.1.2. Análisis TGA/DSC

La medición termo-gravimétrica (TGA) así como el análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) representadas en la figura 4.2, muestra los resultados de las propiedades del sistema de óxidos $TiO_2-Al_2O_3$ obtenidos a condiciones de vacío (G-2) y con atmósfera de helio (G-3) así como sus relaciones con los cambios simultáneos de peso y reacciones calóricas. Se observa que para G-2 la secuencia en la pérdida de peso decrece en etapas perdiendo inicialmente un 19% de su peso inicial a los 230 °C en donde la evaporación del solvente rige este comportamiento inicial; posteriormente, en una segunda etapa; el material pierde un 31% de peso a una temperatura de 315 °C, lo que supone la descomposición de los hidróxidos formados en la síntesis sol-gel y hasta



los 600 °C la pérdida de peso se mantiene significativamente estable, perdiendo un 5% adicional al llegar a los 1000 °C. En la síntesis a condiciones de atmósfera de helio (G-3) la muestra pierde un 35% de su peso a los 315 °C, lo cual está acorde con el comportamiento presentado en G-2 y que de la misma forma está asociado con la evaporación del solvente remanente en el material, los hidróxidos se descomponen alrededor de los 650 °C y al llegar a los 1000 °C, la pérdida total de peso se cuantifica en un 42.76% de la masa inicial. Los efectos calorimétricos del material obtenido indican la presencia de eventos exotérmicos de cristalización y oxidación para las especies sintetizadas representadas por los picos positivos en 241 °C para G-2 y en 148 °C y 218 °C para G-3 así como la identificación de la transformación polimórfica del óxido de titanio (TiO₂) de su fase anatasa a la fase rutilo a una temperatura de 526 °C para G-2 y de 672 °C para G-3.

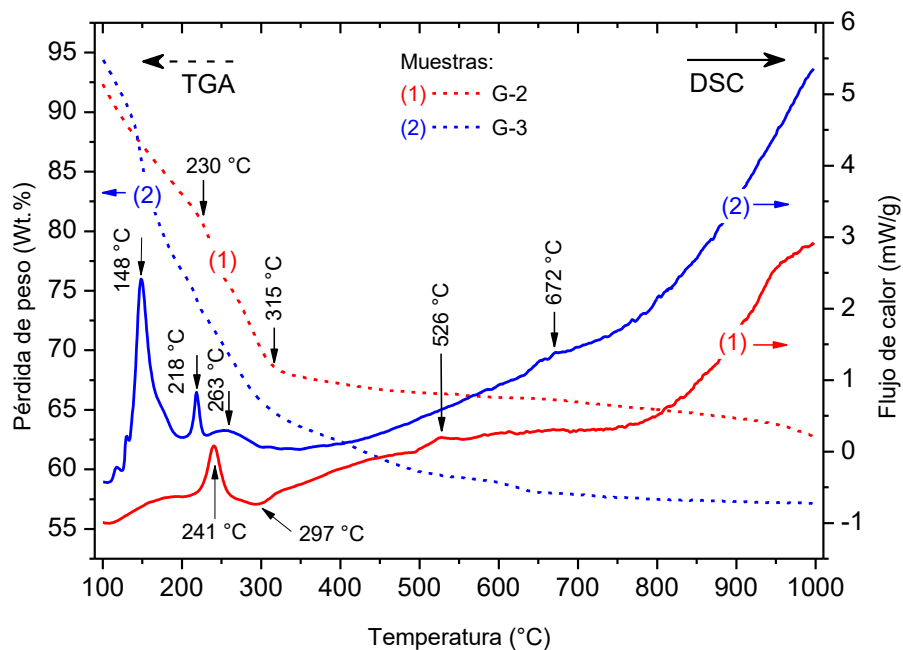
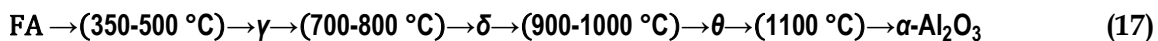


Figura 4.2.4 Curvas obtenidas del análisis termo-gravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis sol-gel a condiciones de vacío (G-2) y a condiciones de gas inerte (G-3).

En ambas síntesis, se infiere mediante el aumento en el flujo de calor después de los 800 °C, la presencia de las especies de óxido de aluminio (Al₂O₃) en donde la fase corindón (α -Al₂O₃) se forma por encima de los 900 °C, de acuerdo a la ecuación 17, donde FA representa al material en fase amorfa:



Las muestras de los sistemas de óxidos TiO₂-Al₂O₃ se llevaron a tratamientos térmicos con la finalidad de observar su estructura cristalina; las temperaturas determinadas son: 600 °C y 1100 °C para G-1; 350 °C y 1100 °C para G-2 y 650 °C y 1100 °C para G-3. Los tratamientos térmicos se realizaron de acuerdo al protocolo establecido anteriormente.





4.1.3. Caracterización XRD

La determinación de las fases cristalizadas realizada mediante la técnica analítica de difracción de rayos X.

En la síntesis a condiciones atmosféricas G-1 (figura 4.3), se identifica que a una temperatura de sinterización de 600 °C, la fase aún presenta características amorfas, sin embargo, es posible identificar la fase del óxido binario de titanio aluminio $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ de estructura tetragonal cuyas difracciones y planos cristalográficos corresponden a los ángulos en 2θ en 25.3° (101), 37.9° (004), 48° (200), 53.94° (105) y 62.65° (204) y que son comparadas con el patrón de difracción PDF 04-008-2609. Cuando la temperatura asciende a 1100 °C, la estructura de los óxidos se vuelve cristalina observándose, además del $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ cuyas intensidades y planos cristalográficos están indicados en los ángulos 27.45° (110), 35.94° (101), 39.06° (200), 41.03° (111), 43.96° (210), 54.16° (211), 56.48° (220), 62.65° (002), 64.09° (310), 69° (301), 69.6° (112), 82.24° (321) y 89.23° (222), y que se comparan con el patrón de difracción PDF 04-008-2608; una segunda fase formada por el óxido $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ con estructura romboédrica la cual se correlaciona con el patrón de difracción PDF 04-002-8136 en los siguientes ángulos y planos: 25.44° (012), 35.02° (104), 37.64° (110), 43.20° (113), 52.46° (024), 57.40° (116), 66.36° (214), 67.90° (300) y 76.87° (119).

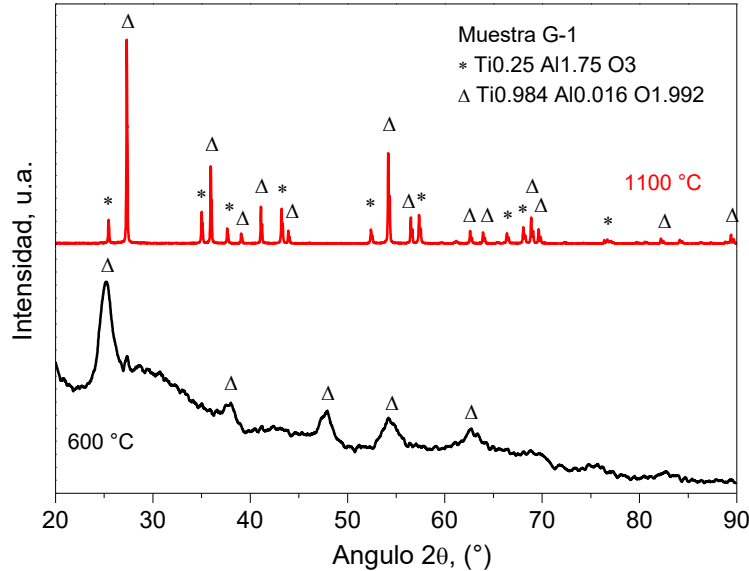


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis G-1, con tratamiento térmico de 600 °C y 1100 °C.



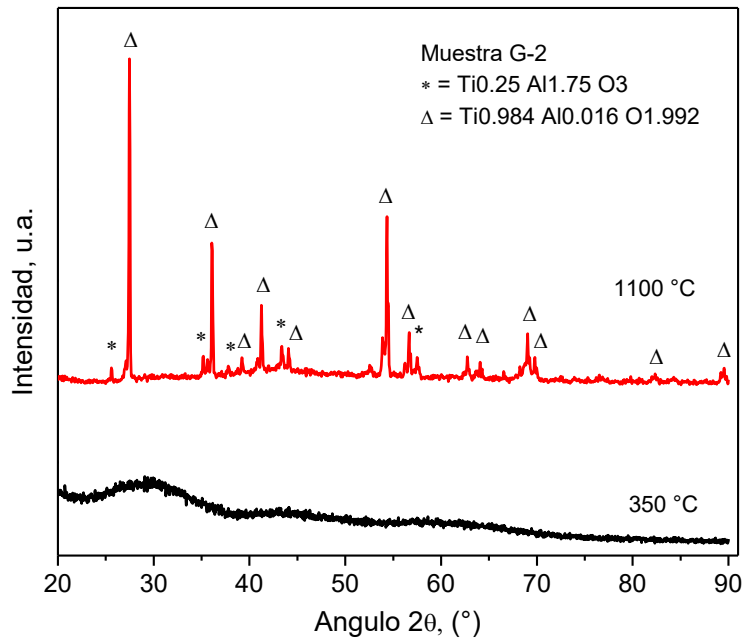


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis G-2, con tratamiento térmico de 350 °C y 1100 °C.

En la figura 4.4 se presentan los difractogramas de rayos X para la síntesis G-2. A un tratamiento térmico de 350 °C, la fase se encuentra amorfa en su totalidad, sin embargo, al sinterizar el material obtenido a 1100 °C, el patrón de DRX expresa la presencia de los óxidos binarios de titanio-aluminio en las fases $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ y $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$.

Al realizar el reconocimiento, los datos pueden identificarse como las fases de óxidos binarios expresados o como óxidos metálicos separados en sus fases rutilo para el óxido de titanio y corindón para el óxido de aluminio; ya que ambas fases presentan señales de difracción en los mismos grados de inclinación asociados a diferentes índices de miller planar, pudiendo analizar los valores representativos a las especies en la tabla 5; la explicación está denotada por las proporciones de los óxidos binarios en donde el metal mayoritario concuerda con la reflexión del óxido principal.

Las comparaciones están realizadas con los patrones de difracción PDF 04-008-2608 para el compuesto $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ y la base cristalográfica COD AMCSD-0001735 para la fase rutilo así como el PDF 04-002-8136 para el óxido binario $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ respecto al COD AMCSD-0009325 para el óxido de aluminio fase corindón.

Por otra parte; las reflexiones que arrojó el análisis por difracción de rayos X para el material G-3 se están proporcionadas en la figura 4.6, en donde se determinó que, a la temperatura de 650 °C, el material es amorfo en gran parte, sin embargo, se identificaron algunos picos que revelan la presencia del óxido mixto $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$.





Tabla 5. Ángulos 2θ en donde se expresa la similitud entre los óxidos binarios y los óxidos individuales.

Formula	Ángulos 2θ	Índices de Miller
Material obtenido	27.44°, 36.12°, 39.27°, 41.19°, 44.12°, 54.38°, 56.63°, 62.71°, 64.07°, 69.03°, 69.82°, 82.33°, 89.54°	
Ti_{0.984} Al_{0.016} O_{1.992}	27.44°, 36.09°, 39.20°, 41.25°, 44.05°, 54.33°, 56.63°, 62.77°, 64.06°, 69.01°, 69.81°, 82.35°, 89.57°.	(110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301), (112), (321), (222).
TiO₂ (Rutilo)	27.5°, 36.17°, 39.28°, 41.34°, 44.15°, 54.46°, 56.77°, 62.93°, 64.21°, 69.18°, 69.99°, 82.57° y 89.82°.	(110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301), (112), (321), (222).
Material obtenido	25.63°, 35.11°, 43.33°, 57.53°.	
Ti_{0.25} Al_{1.75} O₃	25.51°, 35.05°, 43.23°, 57.33°.	(012), (104), (113), (116).
Al₂O₃ (Corindón)	25.59°, 35.17°, 43.38°, 57.54°.	(012), (104), (113), (116).

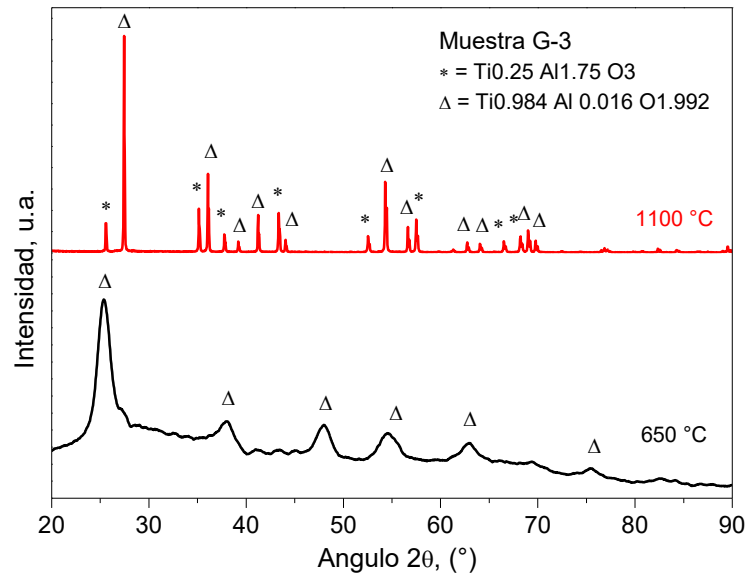


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis G-3, con tratamiento térmico de 650 °C y 1100 °C.



4.1.4. Caracterización SEM

La caracterización por microscopía electrónica de barrido, ayudó a aclarar las dudas respecto a las fases obtenidas en los materiales; en la figura 4.6 se observa la morfología de las partículas de los sistemas de óxidos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas por el método de sol-gel a condiciones atmosféricas (G-1). En las figuras 4.6a y 4.6b se observa la fase homogénea y amorfa en donde el material $\text{Ti}_{0.984}\text{Al}_{0.016}\text{O}_{1.992}$ presentó mayor cristalinidad en una sinterización a $600\text{ }^\circ\text{C}$; los tamaños de partículas son de orden nanométrico y se presentan en aglomerados. El tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ hace evidente el aumento de cristalinidad en el material, así como el crecimiento de partícula (figuras 4.6 c y d); la fase binaria con mayor cantidad de aluminio permanece con tamaños nanométricos mientras que la fase que contiene mayor cantidad de titanio se denota como una fase densa.

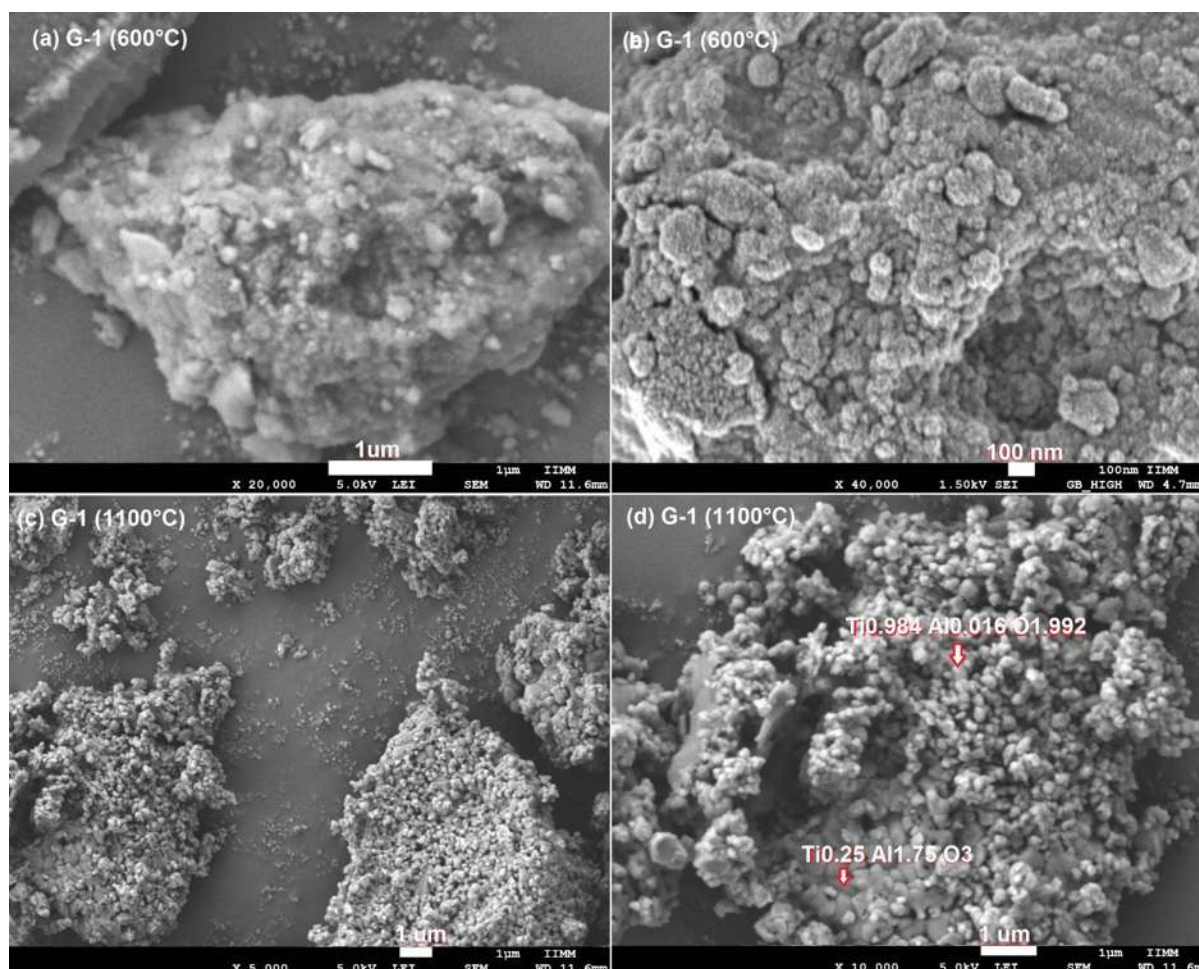


Figura 4.6. Morfología del sistema de óxidos $\text{Ti}_{0.984}\text{Al}_{0.016}\text{O}_{1.992}$ y $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_3$ sintetizadas por el método sol-gel a condiciones ambiente (G-1) y sinterizadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $1100\text{ }^\circ\text{C}$.





Al realizar la síntesis con la inclusión de vacío (G-2), la morfología resultante es diferente, en la figura 4.7, puede observarse como es que con un tratamiento térmico de 350 °C (figuras a y b) las partículas de $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ tienen un tamaño promedio de 10 μm y se encuentran depositadas sobre las partículas nanométricas de $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$, lo cual corresponde a lo expresado en el análisis de XRD, en donde esta fase se denota aún amorfa.

Al incrementar la temperatura a 1100 °C en el tratamiento térmico suministrado al material (figuras c y d), el tamaño de partícula aumenta hasta los 100 μm , integrando ambas fases en una estructura densa. En estas figuras es interesante la demostración de la afectación que sufre la microestructura con el tratamiento térmico en donde el tamaño de los cristales aumenta significativamente y se compactan las fases presentes.

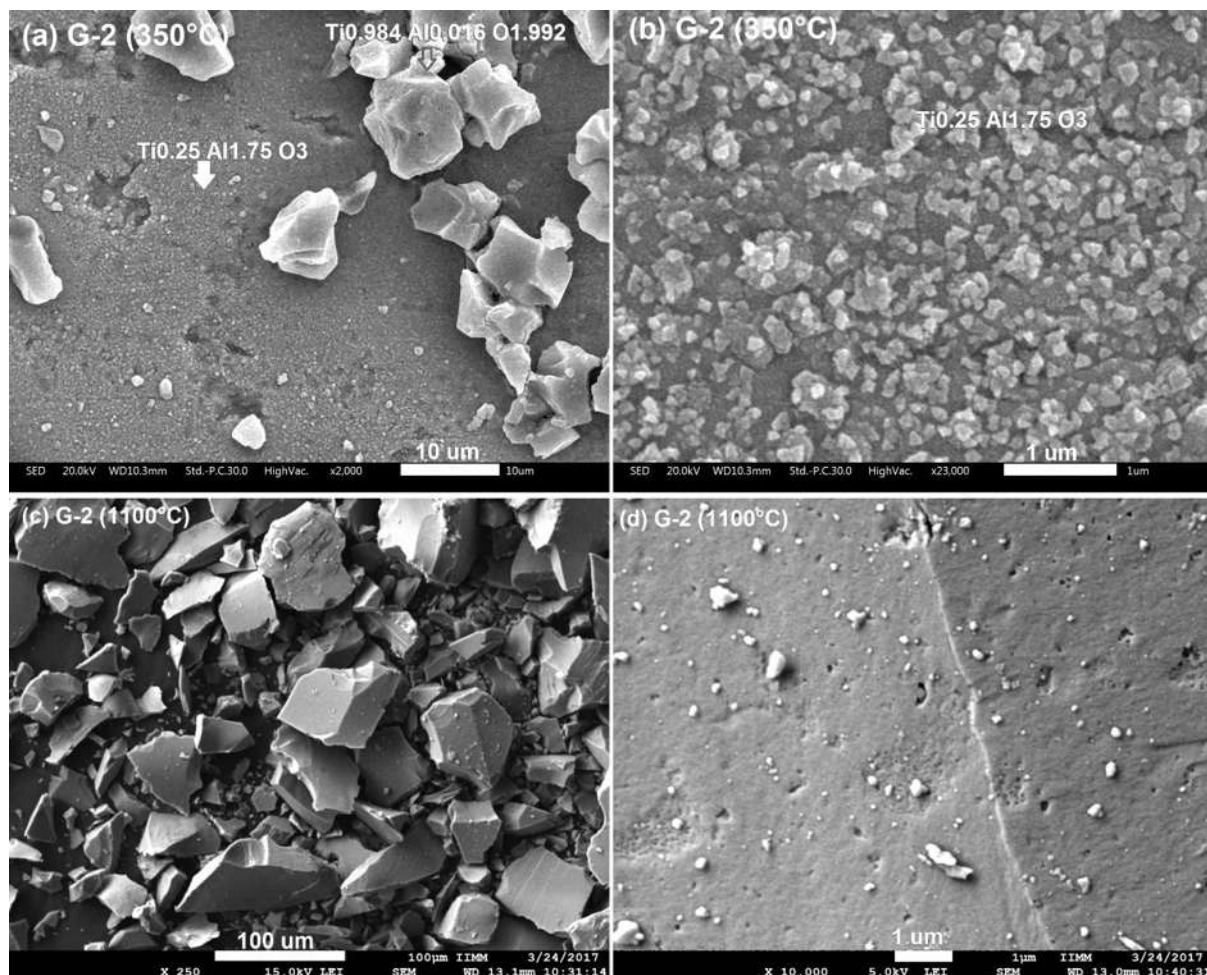


Figura 4.7. Morfología del sistema de óxidos $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ y $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ sintetizadas por el método sol-gel a condiciones de vacío (G-2) y sinterizadas a 350 °C y 1100 °C.



En la tabla 6, se presentan los valores obtenidos del análisis elemental de la superficie realizada por espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDS), demostrando que la composición química permanece estable a ambas temperaturas de calcinación.

Tabla 6. Valores del análisis por EDS para la síntesis G-2 sinterizada a 350 °C y 1100 °C. La composición permanece estable.

Elemento	Wt.%	
	350 °C	1100 °C
Oxígeno	54.5	56.53
Aluminio	8.1	6.06
Titanio	37.4	37.40

El efecto del helio en la morfología de óxido binario formado por titanio y aluminio en la síntesis por sol-gel (G-3) es notable y se observa claramente en la figura 4.8.

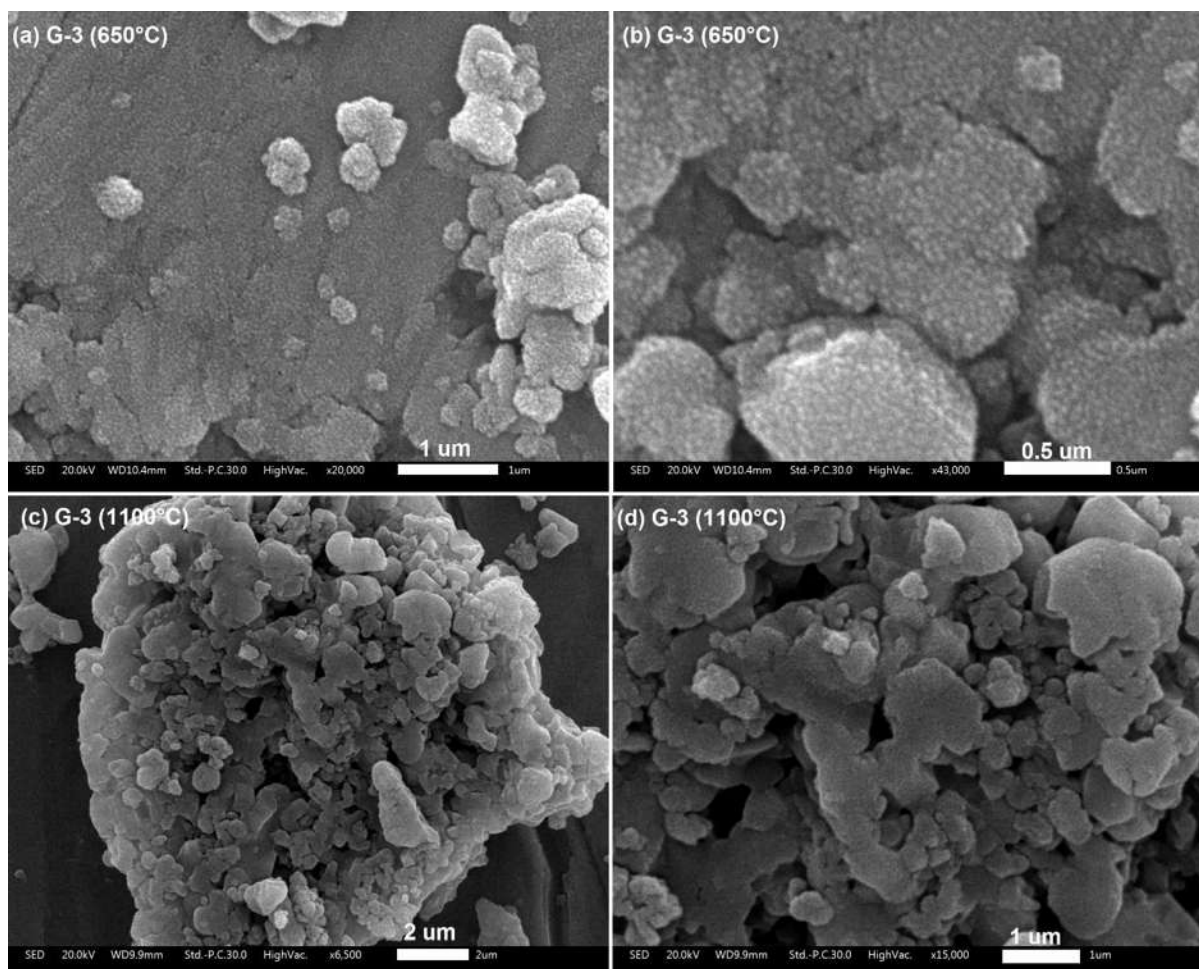


Figura 4.8. Morfología del sistema de óxidos $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ y $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ sintetizadas por el método sol-gel con atmósfera de helio (G-3) y sinterizadas a 650 °C y 1100 °C.



En congruencia con los resultados expresados en la caracterización por DRX, el material sinterizado a una temperatura de 650 °C (figuras 4.8 a y b), se observa amorfo y se identifica un crecimiento incipiente de algunas partículas que se encuentran depositadas en una superficie densa de iguales características de textura. A 1100 °C en las figuras 4.8 c y d, las partículas crecieron y se adhirieron entre ellas formando aglomerados de partículas sin morfología definida y homogénea. Bajo ambas temperaturas de sinterización no fue posible identificar las diferentes fases de óxidos binarios obtenidas, por lo que es posible que el gas inerte, coadyuve a la obtención de un material con propiedades más homogéneas en cuanto a las proporciones existentes en el material, no siendo así para las condiciones atmosféricas y de vacío a baja temperatura de sinterización.

4.1.5. Caracterización TEM

El análisis de las partículas del sistema de óxidos obtenidos por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (figura 4.9), muestra claramente la morfología de los especímenes con temperaturas de sinterización a 1100 °C en sus diferentes condiciones de síntesis química (G-1, G-2 y G-3).

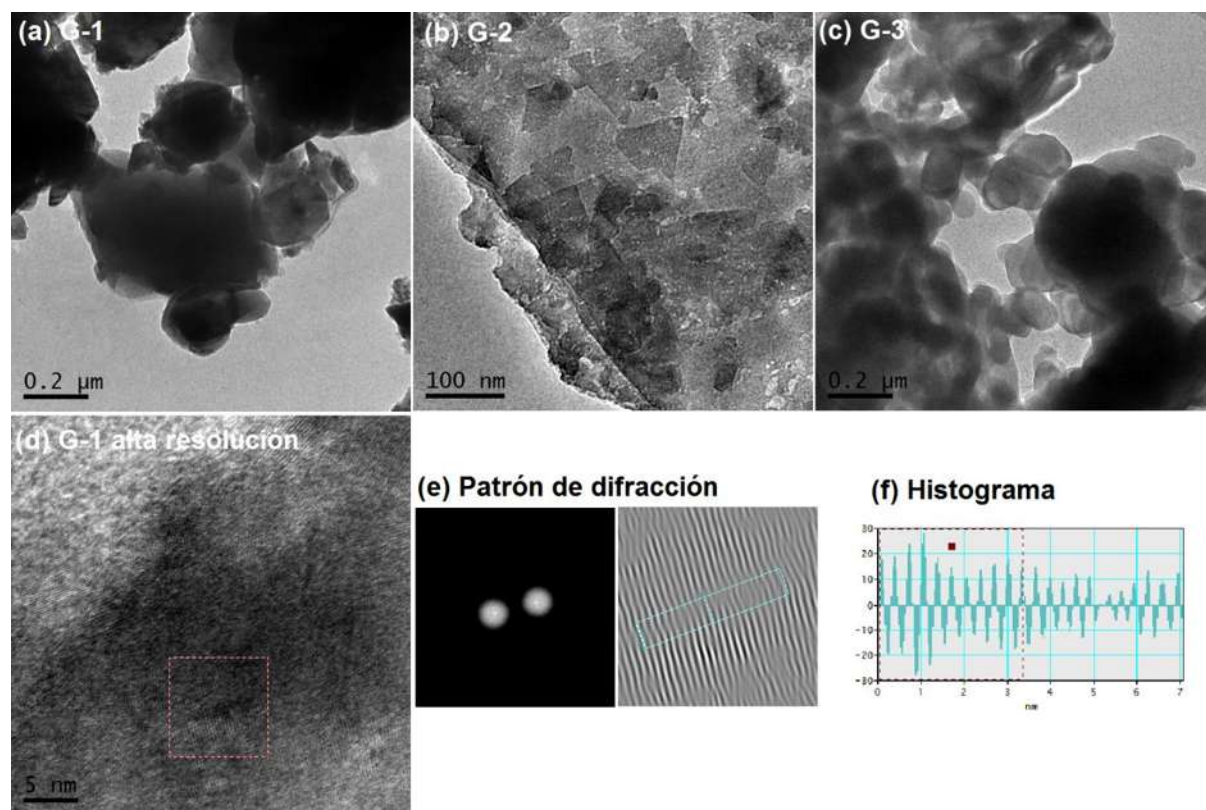


Figura 4.9. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM). (a, b y c) Muestran las morfologías de los sistemas de óxidos G-1, G-2 y G-3 respectivamente. (d) Tratamiento por alta resolución (HRTEM) para el sistema G-1; (e) Patrón de difracción cristalográfico y distancia interplanar, (f) histograma de 3.308 Å.

En esta imagen puede corroborarse la información proporcionada por microscopía electrónica de barrido (SEM), observando que tanto los tamaños de partícula como las morfologías obtenidas concuerdan satisfactoriamente, observándose claramente que la síntesis G-2 (figura 4.9 b), produce una superficie densa y compacta para el conjunto de óxidos sintetizados. El tratamiento por HRTEM se realiza para la muestra G-1 (figura 4.9 d) obteniéndose una distancia interplanar de 3.308 Å, la cual es representativa para el material $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ en su plano cristalográfico en (110) y que refleja en el ángulo $2\theta = 27.44^\circ$.

4.1.6. Análisis VSM

Debido a las características peculiares de la morfología obtenida para el compuesto elaborado a condiciones de vacío G-2 y sinterizado a una temperatura de 1100 °C, se le realiza una caracterización por magnetometría de muestra vibrante (VSM), en donde se identifica su curva de histéresis magnética (figura 4.10). El análisis correspondiente, presenta un comportamiento ferromagnético suave con una curva de histéresis angosta, un campo coercitivo (H_c) de -116.27 Oe, una retentividad $M_r = 4.38$ emu/g y una saturación magnética de 20.025 emu/g, valores que indican que el sistema de óxidos obtenido tiene una alta permeabilidad magnética y una alta densidad de flujo en el valor de saturación magnética.

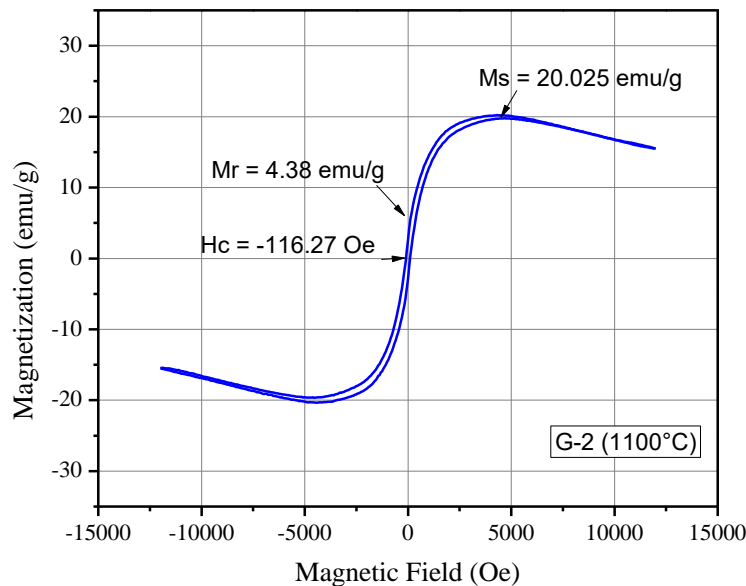


Figura 4.10. Curva de histéresis para el material G-3 sinterizado a 1100 °C.

Este comportamiento puede estar originado por una energía anisotrópica debida al acoplamiento de los orbitales de espín electrónico individuales de cada uno de los óxidos, en donde los iones de aluminio optimicen vacíos de titanio, suministrando el giro electrónico que promueve las características ferromagnéticas, además de que el vacío añadido en la síntesis puede ocasionar vacantes de oxígeno a temperatura ambiente coadyuvando a que el material presente estas propiedades magnéticas y posibles características semiconductoras.





4.1.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos

4.1.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)

La evaluación de este material por SEM se muestra en la figura 4.11. Los materiales compuestos se solidificaron a temperatura ambiente en una caja de Petri. En las figuras (a) y (c) se muestra el material compuesto con una fracción de 1.5% en peso del sistema de óxido G-2, mientras que (b) y (d) se muestra el material con una adición del 3% en peso del sistema G-2.

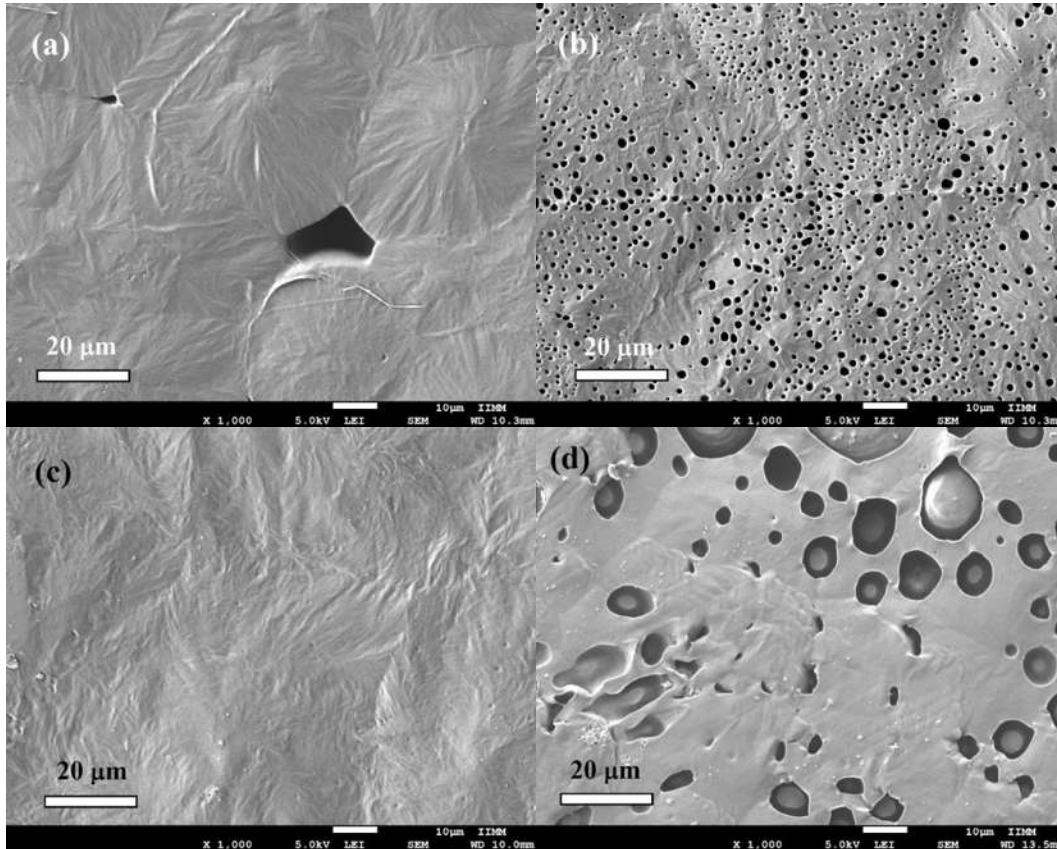


Figura 4.11. Morfología del material compuesto con adición del sistema G-2 en proporción (a) 1.5% en peso, (b) 3.0% y tratamiento térmico de 350 °C y (c) 1.5%, (d) 3.0% sinterizados a 1100 °C.

Para las cuatro muestras, el tamaño del grano fue similar, alrededor de 35 a 50 μm con crecimiento equiaxial, según lo informado por Acierno et al. [95], quienes sugieren que la microestructura en el punto de gel está gobernada por las interacciones entre los cristalitas en crecimiento. En este trabajo se mejoró la formación de cristalitas por las adiciones de partículas $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. El incremento de la cantidad de polvos favorece la formación de una red porosa distribuida homogéneamente [96-98]. La temperatura de sinterización también hace que el tamaño de los poros aumente asociándose con la interacción de las partículas cristalinas.



Observando como G-2 sinterizado a 350 °C en un porcentaje de 3% (b) presenta un tamaño menor de poro que G-2 bajo un tratamiento térmico mayor de 1100 °C en la misma proporción (d).

4.1.7.2. Estudio de los mecanismos de corrosión de los recubrimientos compuestos G-2/PCL.

La nomenclatura de los recubrimientos evaluados se define en la tabla 7. Mientras que la figura 4.12 muestra el comportamiento de degradación del material compuesto G-2 descrito en el capítulo II por polarización potenciodinámica en solución salina de Hank a 37 °C.

Tabla 7. Nomenclatura descriptiva de los recubrimientos evaluados por técnicas electroquímicas.

Nomenclatura	Sustrato	Recubrimiento PCL/ TiO ₂ /Al ₂ O ₃	
		TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (wt.%)	Temperatura de sinterización. (°C)
C1		-	-
C2	SS 316L	1.5	350
C3		3.0	350
C4		1.5	1100
C5		3.0	1100

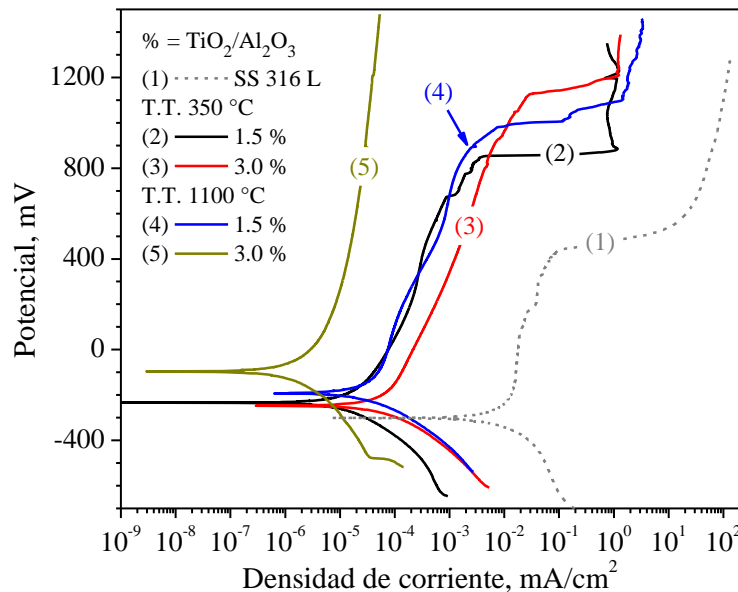


Figura 4.12. Comportamiento potenciodinámico del material compuesto PCL/G-2 con porcentaje en peso de 1.5% y 3.0%.





Las muestras sumergidas en el electrolito mostraron un mecanismo de activación en las etapas iniciales, seguido de un comportamiento de corriente limitada con un alta pendiente de i_{corr} / E_{corr} (mA/cm²/mV) presentada en la zona anódica. Las pendientes muestran el bajo aumento de la densidad de corriente con el sobre-potencial aplicado, como respuesta a la disolución anódica limitada de la superficie metálica, debido a los efectos del recubrimiento. El sustrato sin recubrimiento mostró una mayor tasa de disolución anódica; sin embargo, el recubrimiento C5 mostró la menor tasa de disolución anódica (alrededor de 1.063×10^{-4} y 3.469×10^{-8} mA/cm²/mV, respectivamente) con una diferencia de cuatro décadas.

Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas.

Muestra	i_{corr} mA/cm ²	E_{corr} mV _{vs RE}	β_a mV/decada	β_c	$i_{limited}$		Sobre-potencial		Pendiente anódica mA/cm ² /mV
					I_{inicio}	I_{fin}	E_{pass}	E_{transp}	
					mA/cm ²		mV _{vs RE}		
C1	3.035×10^{-3}	-302	108	80	1.424×10^{-2}	7.926×10^{-2}	-197	415	1.063×10^{-4}
C2	5.333×10^{-6}	-235	108	83	2.960×10^{-5}	3.095×10^{-3}	-138	843	3.125×10^{-6}
C3	2.191×10^{-5}	-247	113	75	9.464×10^{-5}	2.860×10^{-2}	-150	1115	2.253×10^{-5}
C4	1.250×10^{-5}	-192	119	78	4.712×10^{-5}	3.999×10^{-3}	-110	929	3.804×10^{-6}
C5	5.007×10^{-7}	-98	111	88	5.099×10^{-6}	5.214×10^{-5}	76	1432	3.469×10^{-8}

La observación preliminar de las curvas de polarización mostró un desplazamiento hacia el potencial más positivo y los valores más bajos de densidad de corrosión presentados por el C5, con un $i_{corr} = 5.0 \times 10^{-7}$ mA/cm² y $E_{corr} = -98$ mV vs RE. Este valor es ligeramente menor que el reportado por Jokar et al., en su mejor resultado [99]. El sustrato (C1) mostró una mayor densidad de corriente y un mayor potencial activo (3.035×10^{-3} mA/cm² y -302 mV respectivamente, C2, C3 y C4 presentaron un comportamiento similar entre ellos, con valores de E_{corr} e i_{corr} en un rango cercano al potencial. La tabla 8 también muestra las pendientes de Tafel (β_a y β_c) cuyos valores son similares para todas las muestras. Se explicó en términos de que la actividad electroquímica es similar en la superficie del sustrato metálico una vez que el electrolito lo alcanza, pero los recubrimientos compuestos tuvieron un alto efecto sobre la densidad de la corriente, actuando como una barrera física que afecta el tiempo de difusión de las especies a través del espesor de la escala.

El mecanismo de corrosión gobernante se puede analizar mediante las evaluaciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En las figuras 4.13 a 4.16 se presentan los resultados de los recubrimientos inmersos en solución salina de Hank. Las muestras con un porcentaje de 1.5 wt.% en polvo y sinterizados a 350 °C y 1100 °C presentan un módulo de impedancia ($|Z|$) de aproximadamente 10^4 k·Ohm·cm², y que están representados en los diagramas de Bode de las figuras 4.13b y 4.14b. Los resultados de Nyquist forman un semicírculo a altas frecuencias debido al mecanismo de activación en la interface en la superficie del



recubrimiento (de 100 a 1 kHz), seguido de un segundo mecanismo que ocurre entre las frecuencias medias y bajas y que está ocasionado por el efecto de barrera del recubrimiento. De igual forma, pueden observarse tres constantes de tiempo, una a alta frecuencia y otras dos acopladas en el rango de frecuencias de 1000 a 1 Hz y de 1 a 0.01 Hz. Los mecanismos de corrosión observados se asocian al efecto de las morfologías microestructurales en el comportamiento del recubrimiento, similar a un electrodo con una microestructura con dos capas porosas superpuestas y que actúa como barrera contra la difusión de electrones e iones, reduciendo las reacciones electroquímicas en la interfaz metálica.

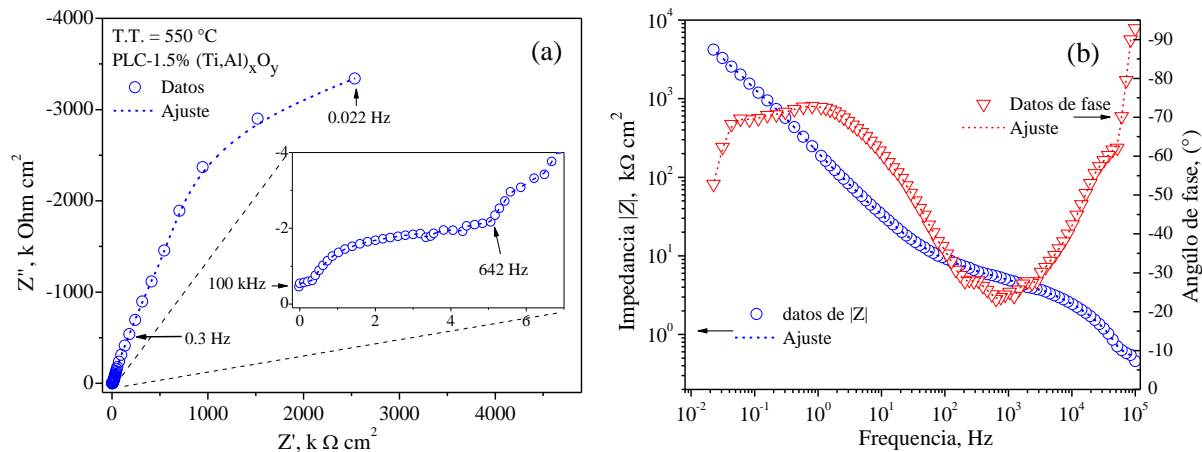


Figura 4.13. Resultados EIS del recubrimiento del material compuesto PCL/1.5 wt.% TiO_2/Al_2O_3 (350 °C), (a) Gráfico Nyquist, (b) Diagramas de Bode para módulo de impedancia y grado de fase.

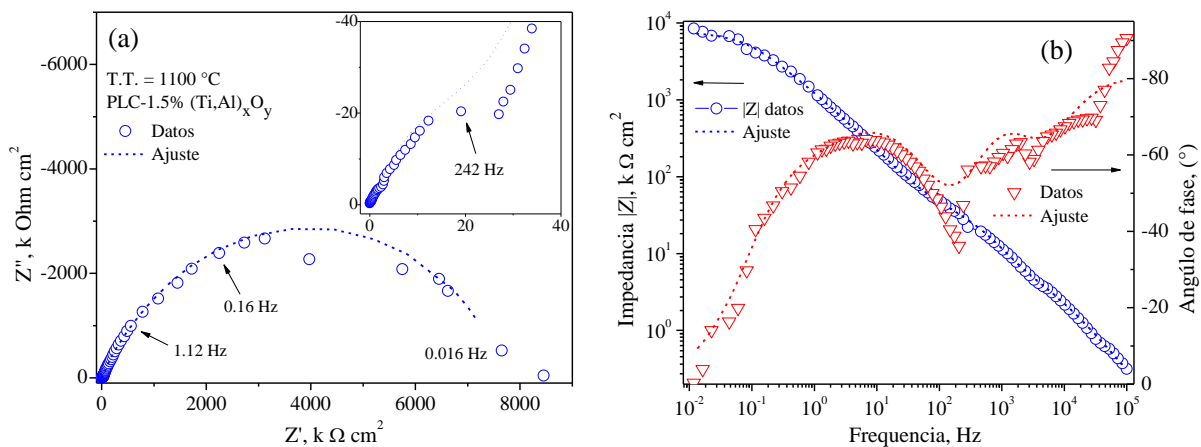


Figura 4.14. Resultados EIS del recubrimiento del material compuesto PCL/1.5 wt.% TiO_2/Al_2O_3 (1100 °C), (a) Gráfico Nyquist, (b) Diagramas de Bode para módulo de impedancia y grado de fase.

Al incrementar la cantidad de refuerzo en el material compuesto a 3.0 wt.% TiO_2/Al_2O_3 se observa una disminución en los valores del módulo de impedancia (figuras 4.15 y 4.16), aproximadamente 60 $k\cdot\Omega\cdot cm^2$ para la muestra C4 y 570 $k\cdot\Omega\cdot cm^2$ para la muestra C5. Estos resultados son menores que en los recubrimientos con 1.5 wt.%, particularmente en el recubrimiento de la muestra C4, mostrando una reducción de dos órdenes de magnitud en comparación con la





muestra C2. El aumento en peso de los polvos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovió la disminución de la resistencia de impedancia, pero el mecanismo de corrosión se mantuvo similar, con una diferencia en el mecanismo de difusión. Un comportamiento similar en la reducción de la resistencia de impedancia debido a la modificación de la microestructura por el aumento de las adiciones de partículas inorgánicas a la matriz de PCL, se informó anteriormente [99, 100]. En este trabajo, también se observaron tres constantes de tiempo, a frecuencias más altas se observó un mecanismo por activación, y dos mecanismos más, interpuestos en el rango de frecuencias medias y bajas (400 a 10 Hz; y 10 a 0.01 Hz aproximadamente), se asociaron tanto con la escala resistiva como el mecanismo de difusión a través del recubrimiento.

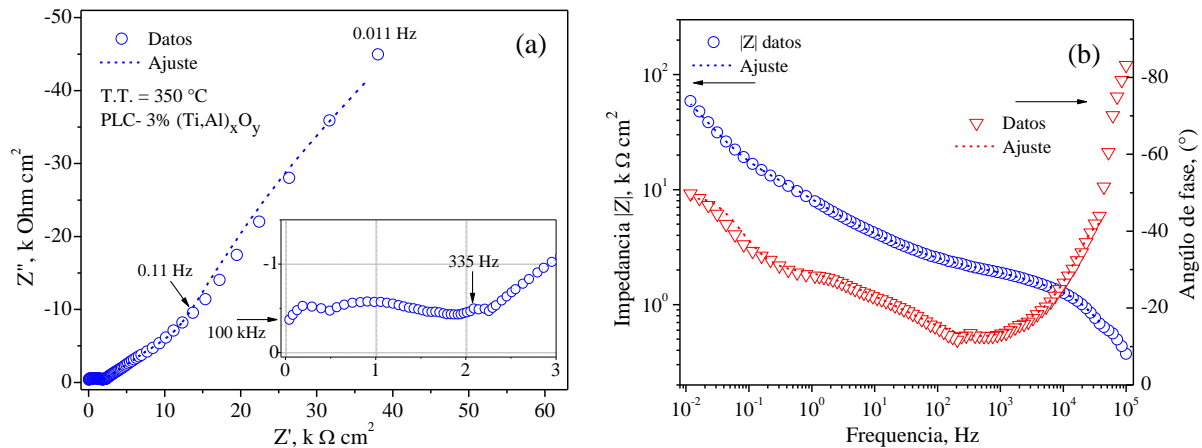


Figura 4.15. Resultados EIS del recubrimiento del material compuesto PCL/3.0 wt.% $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (350 °C), (a) Gráfico Nyquist, (b) Diagramas de Bode para módulo de impedancia y grado de fase.

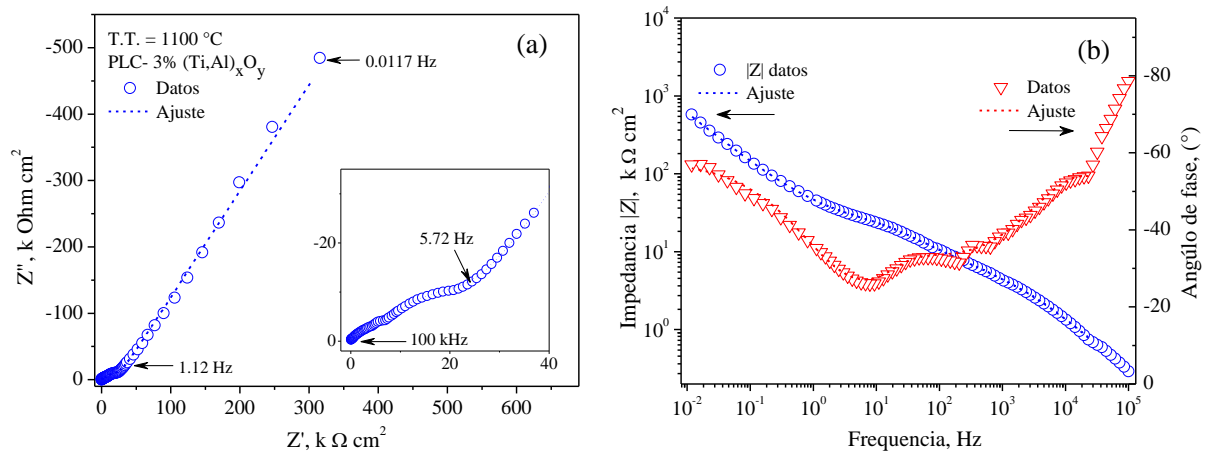


Figura 4.16. Resultados EIS del recubrimiento del material compuesto PCL/3.0 wt.% $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1100 °C), (a) Gráfico Nyquist, (b) Diagramas de Bode para módulo de impedancia y grado de fase.

El modelo de circuito equivalente (ECM) de elementos eléctricos en analogía con los parámetros físicos de las interfaces sustrato / recubrimiento / electrolito, que representan los mecanismos de



corrosión observados, se muestra en la figura 4.17. El ECM consiste en una resistencia eléctrica, como la resistencia del electrolito (R_s), configurado en serie con una disposición paralela de un elemento de fase constante (CPE_i ; como comportamiento capacitivo en la doble capa) y la resistencia a la polarización de la capa externa (R_{L1}), que representa el mecanismo de activación en la interfaz de recubrimiento / electrolito. Agregando en serie el arreglo $CPE_1 \parallel R_{L1}$, el elemento de fase constante (CPE_2) en paralelo con el elemento R_{L2} representa la capacitancia de la capa interna y la resistencia óhmica del electrolito a través del recubrimiento. El R_{L2} está en serie con la disposición paralela de la capacitancia de doble capa catódica (CPE_3) y la rama de Faraday de una impedancia de difusión (Z_D), que describe la difusión a través de las superficies con alta rugosidad y porosidad, mediante un mecanismo electroquímico gobernado por el transporte de masas. Limitado. Z_D se puede combinar con una resistencia de transferencia de carga catódica (R_{ct}) en serie con un elemento de impedancia de difusión de Warburg (Z_f). La tabla 9 muestra los valores de ajuste obtenidos para cada elemento eléctrico equivalente del ECM utilizado en el análisis de ajuste de los datos experimentales.

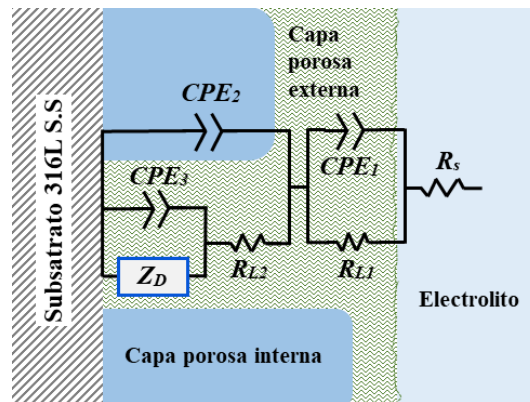


Figura 4.17. Modelo de circuito equivalente de los mecanismos de corrosión observados en las interfaces sustrato/recubrimiento/electrolito empleado para el ajuste de los datos obtenidos.

En el modelo ECM presentado, el elemento Z_D solo está compuesto por el elemento Z_f (longitud finita de Warburg), ya sea utilizando el elemento corto Warburg (W_s) o el elemento abierto Warburg (W_o). El elemento W_s se usó para el ajuste de los resultados experimentales del EIS medidos con las muestras C2 y C3, y el elemento W_o se usó para el ajuste de los resultados experimentales del EIS de las muestras C4 y C5. En general, el ECM aquí descrito representa el circuito eléctrico equivalente análogo de la impedancia para un electrodo revestido por dos capas porosas superpuestas. La versión W del elemento Warburg tiende a terminar en una resistencia finita. En frecuencias muy bajas, Z' se aproxima al máximo y Z'' tiende a cero; este comportamiento fue presentado por los datos de las muestras C2 y C3 (fig.4.13 y fig.4.14). Mientras que el elemento W_o termina en un circuito abierto, donde a frecuencias muy bajas, Z'' continúa aumentando, similar al comportamiento de un capacitor, este fue el comportamiento presentado por las muestras C4 y C5 (fig.4.15 y fig.4.16). Los elementos de ECM se definen con las siguientes ecuaciones:

$$Z(CPE_i) = \frac{1}{T_{CPE_i}(j\omega)^\alpha} \quad (18)$$





$$Z(R_s) = R_s \quad \text{ó} \quad Z(R_{Li}) = R_{Li} \quad (19)$$

$$Z_{W_s} = \sigma \frac{\tanh(jT_D\omega)^P}{(jT_D\omega)^P}, \quad \text{o} \quad Z_{W_o} = \sigma \frac{\text{ctnh}(jT_D\omega)^P}{(jT_D\omega)^P} \quad (20)$$

Dónde: R_s es la resistencia del electrolito, T_{CPEi} es la constante de la fase de capacitancia; números adimensionales de potencial ($0 < \alpha \leq 1$; mientras $\alpha = 1$ supone que el CPE es una capacitancia perfecta: C_{dl}). La frecuencia angular es $\omega = 2\pi f$, con f = frecuencia lineal, número complejo $j = \sqrt{-1}$, y Z_f es la impedancia de Faraday en la interfaz metálica. El término T_D representa la relación del espesor de escala L y el coeficiente de difusión efectivo D_{eff} de esa escala, la potencia $T_D = L^2 D_{eff}^{-1}$ se encuentra en el rango de $0 < P < 1$, y σ es la constante de difusión del módulo de la resistencia de Warburg.

Tabla 9. Parámetros EIS de los ajustes del ECM.

Elementos ECM	Recubrimientos			
	(a) C2	(a) C3	(b) C4	(b) C5
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	10	10	274	130
T_{CPE1} (F cm^2)	5.975×10^{-6}	3.013×10^{-8}	4.144×10^{-7}	1.894×10^{-6}
α_1 (*)	0.475	0.909	0.916	0.990
R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	17777	2136	346.9	4023
T_{CPE2} (F cm^2)	6.907×10^{-9}	1.897×10^{-8}	7.125×10^{-9}	1.259×10^{-7}
α_2 (*)	1	0.966	1	0.778
$R_{e1}(+)$	2484	45600	975.4	4672
T_{CPE3} (F cm^2)	5.371×10^{-7}	7.597×10^{-8}	2.076×10^{-5}	1.838×10^{-7}
α_3 (*)	1	0.886	0.314	0.787
σ ($\Omega \text{ cm}^2/\text{s}$)	$7.435 \times 10^{+6}$	$7.606 \times 10^{+6}$	$3.990 \times 10^{+4}$	$4.694 \times 10^{+4}$
T_D (s)	14.45	2.694	5.012	0.299
P (*)	0.56983	0.40152	0.42349	0.32145

Nota: (*) Adimensionales, (a) W_s and (b) W_o versiones del elemento Warburg

Los elementos CPE_i se aplicaron en lugar de la capacitancia perfecta para un mejor ajuste. Estos elementos de fase capacitiva se asociaron a la morfología heterogénea de la superficie de recubrimiento, compuesta por una matriz de fase PCL reforzada con los óxidos mixtos binarios de la muestra G-2 y la densidad de la fase porosa presente en el volumen de recubrimiento. Además, la rugosidad metálica del sustrato y el efecto del retardo de tiempo del mecanismo de transferencia de masa debido a la difusión finita de las especies a través del espesor del recubrimiento, causó una depresión a bucle difusivo para las frecuencias medias y bajas. Los valores obtenidos de $\alpha = 1$ consideran la equivalencia del elemento CPE como capacitancia de doble capa pura (C_{dl}), esto se presentó por la capacitancia de capa interna de las muestras de C2 y C4, y las superficies de poros del recubrimiento de C2 también. Mientras, un valor de $\alpha < 1$ considera el efecto de la morfología de la superficie imperfecta. En este trabajo, su valor disminuyó con el porcentaje en peso de adiciones de polvo, la temperatura de sinterización



(1100 °C) y las densidades de poros por la evaporación de la fracción de solvente; lo que indica un aumento de la rugosidad de la superficie, así como el área efectiva de la superficie de recubrimiento del electrodo y, por lo tanto, mejora la capacidad para almacenar cargas. Esto es consistente con los valores correspondientes de pseudocapacitancia de la doble capa eléctrica que se muestra en la tabla 9.

El efecto de la solución de Hank después de 48 horas de inmersión promovió la rotura de la estructura polimérica. La formación de vacíos se produjo en los sitios con mayor concentración de estrés, en los bordes de los granos y en la interfaz de partículas inorgánicas/PCL. Algunos defectos microestructurales también fueron sitios preferenciales de nucleación de huecos. La figura 4.18 muestra imágenes de la formación de huecos en las superficies de recubrimiento después de la inmersión en la solución de Hank. A partir del estado de la microestructura compuesta sin macroporos al comienzo de la inmersión, los huecos esféricos crecieron durante la inmersión de 48 horas, alcanzando un tamaño de 2 a 4 μm de diámetro para el recubrimiento C2, y una formación de huecos interconectados con diámetros de alrededor de 1 μm para el revestimiento C4, (figuras a y b).

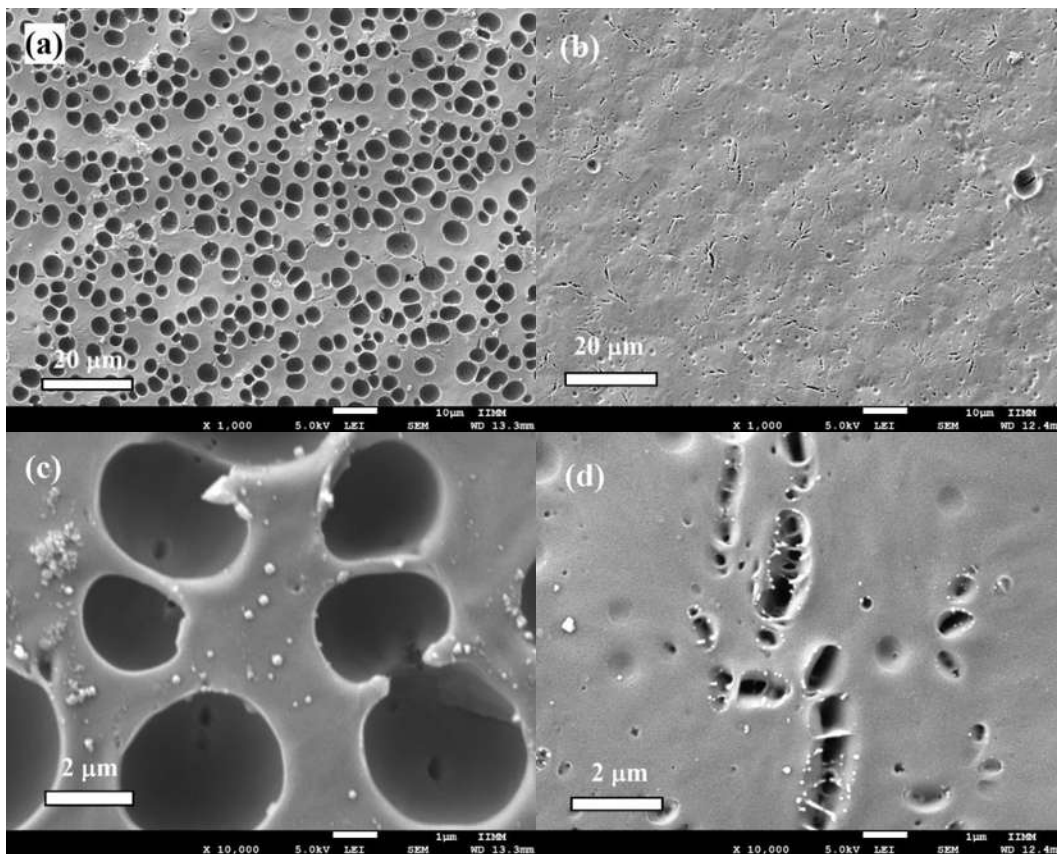


Figura 4.18. Imágenes SEM de las muestras corroídas por 48 horas en solución de Hank a 37 °C para los recubrimientos (a) C2, (b) C4, (c) C2, (d) C4.

El recubrimiento compuesto primario con polvos de G-2 al 1,5% en peso era denso sin una estructura porosa evidente, por lo que la producción de hidrógeno durante las reacciones electroquímicas es baja y la presión osmótica aumenta.





Los pequeños microporos en el rango de nanómetros contenidos en el recubrimiento restringieron la liberación de hidrógeno de las reacciones, es decir, el gas hidrógeno no se puede eliminar a una velocidad adecuada, y luego la acumulación de hidrógeno promueve el aumento de la presión del gas debajo del polímero, comenzando la formación de poros. Las superficies de los compuestos cambian gradualmente hacia una estructura más hidrófila en ambientes polares acuosos. Esto fue evidente en los recubrimientos con 1,5% en peso de G-2, mientras que las muestras con 3,0% en peso de polvos G-2, que presentaban inicialmente una red porosa, mejoraron la red porosa interconectada, aumentando las sendas para el transporte masivo. Eso se asoció a la magnitud de impedancia menor observada por los resultados del EIS, particularmente por el comportamiento mostrado por el recubrimiento C3, por lo tanto, la difusión de iones a través del espesor del recubrimiento fue más rápida.

Los recubrimientos compuestos tuvieron un alto efecto sobre la densidad de la corriente, actuando como una barrera física que afecta el tiempo de difusión de las especies a través del espesor del recubrimiento. Estos resultados muestran el efecto de la barrera física que presentan los recubrimientos, mejorando la resistencia a la corrosión entre un amplio rango de potencial, que podría ser de interés en aplicaciones biomédicas [101-103] como andamiaje en ingeniería de tejidos, permitiendo el transporte controlado de masa por la microestructura porosa.

4.1.7.3. Matriz poliestireno (GPPS)

Para elaborar el material compuesto con poliestireno, se eligió el sistema de óxidos G-3, su análisis por microscopía electrónica de barrido se muestra en la figura 4.19, en ella se denota el inicio de porosidad en la matriz de poliestireno con una superficie lisa y con las partículas adheridas a ella. El tratamiento térmico que recibieron las partículas fue de 650 °C.

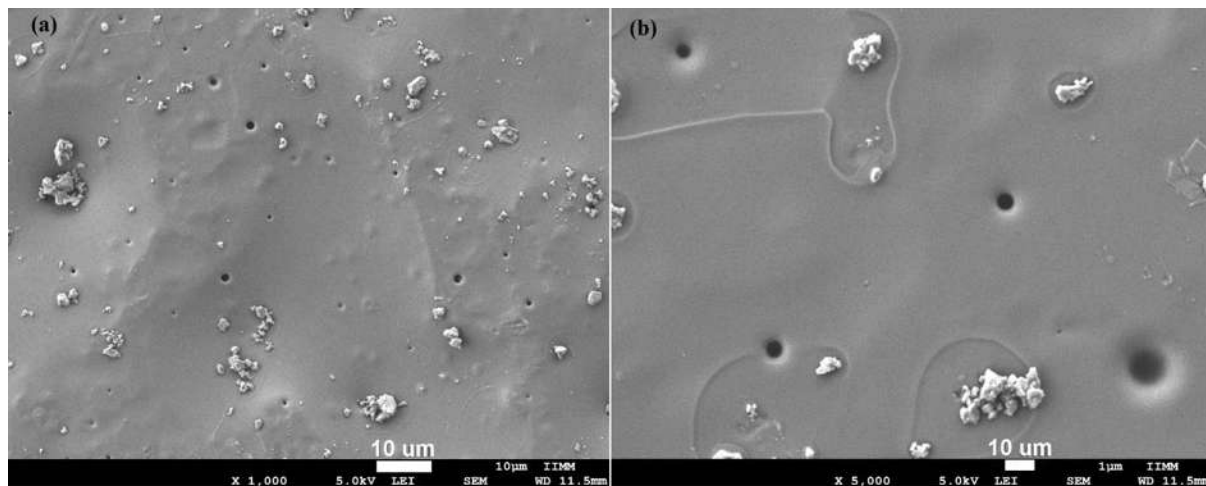


Figura 4.19. Morfología del material compuesto con adición del sistema G-3 embebido en matriz de poliestireno





4.2. Sistema de partículas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por método oxidación-reducción

En la síntesis desarrollada por el método de óxido reducción, se obtuvo el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando como precursor de Al^{+3} , papel aluminio de uso doméstico (Al^0), con una pureza del 98.5% e isopropóxido de titanio como fuente de los iones Ti^{+4} , una mezcla de tolueno/tetrahidrofurano en una proporción 75/25 %V fue utilizado como solvente, y ácido clorhídrico concentrado (HCl) como catalizador.

Las condiciones de síntesis se definieron como atmósfera abierta (O-1), atmósfera a vacío de -300 mm Hg (presión relativa a la atmosférica) (O-2) y atmósfera con 1.34 g de gas helio (O-3).

4.2.7. Análisis FTIR

Una vez realizadas las síntesis químicas bajo las condiciones descritas en el apartado 2.3.1, las muestras se secaron para la evaporación del solvente y se llevaron a análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para observar sus bandas vibracionales definiendo los enlaces que las caracterizan (figura 4.20).

En los espectros obtenidos se presentan las bandas de absorción atribuibles a las vibraciones en estiramiento de los grupos OH representados por los valores de 3414 cm^{-1} , 3229 cm^{-1} y 3386 cm^{-1} para cada una de las síntesis realizadas. En la síntesis O-2 (4.20 b), queda visible un pico en 2964 cm^{-1} , que deja en claro la presencia de grupo CH_2 en su modo asimétrico y que forma parte del solvente utilizado, por otra parte; las vibraciones en 1637 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} y 1627 cm^{-1} en O-1, O-2 y O-3 respectivamente identifican a las moléculas $\text{C}=\text{O}$ mientras que en la banda de 1376 cm^{-1} para O-2 también aparece la vibración $\text{C}-\text{O}$ del alcóxido de titanio empleado como precursor. Las vibraciones de los grupos $\text{Ti}-\text{O}$, se observan en las bandas de 669 cm^{-1} en O-1, en 516 cm^{-1} (no visible en la figura) para O-2 y en 585 cm^{-1} para O-3, mientras que las bandas en los rangos de $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ son indicativas de los doblamientos simétricos y asimétricos de los grupos AlOH .



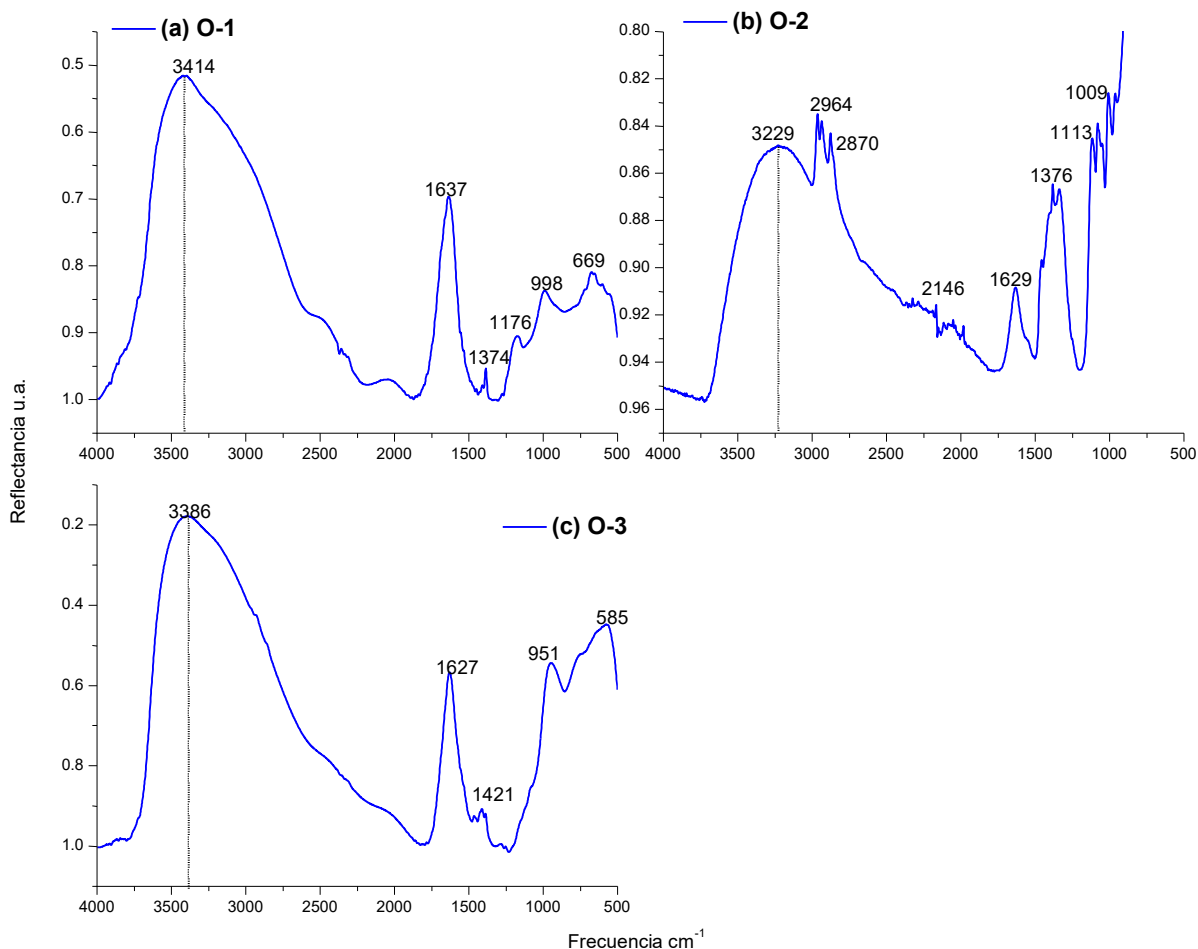


Figura 4.20. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos de $TiO_2-Al_2O_3$ obtenidos mediante síntesis oxido-reducción (a) condiciones atmosféricas, (b) condiciones de vacío y (c) atmósfera de helio.

4.2.8. Análisis TGA/DSC

En el análisis termo-gravimétrico-calórico mostrado en la figura 4.21 se indica la pérdida de peso que sufre el material O-2 (línea roja), lo cual inicia con una pérdida sustantiva de aproximadamente un 33% y que se deriva de la evaporación del solvente remanente en la muestra ya que la temperatura a la que se asocia esta pérdida es de 175 °C, posteriormente disminuye un 10% más llegando a perder casi el 50% de su peso de arranque a una temperatura de 260 °C, manteniéndose semi estable hasta los 700 °C para finalmente perder a los 1000 °C un total de 60.79% del peso original. La muestra obtenida por síntesis redox con condiciones de gas inerte (O-3, línea azul), pierde inicialmente un 31.7% de su peso inicial a una temperatura de 415 °C, nuevamente, esta pérdida es atribuible a la evaporación de los solventes orgánicos presentes en la reacción, además es observable que se forma una curva positiva comprendida



entre los 443 °C y 611 °C; este comportamiento puede atribuirse a una posible descomposición térmica con formación de productos de reacción volátiles.

En las curvas DSC obtenidas se distinguen las reacciones exotérmicas y endotérmicas que sufre el material por efecto de calorimetría. Para O-2 se distingue un proceso representado por un pico negativo a una temperatura de 161 °C, el cual está referido a la evaporación del solvente, una posterior cristalización de los cristales de anatasa a 426 °C, mientras que la temperatura a la que la alúmina deshidrata está representada por el valle observado a una temperatura de 636 °C.

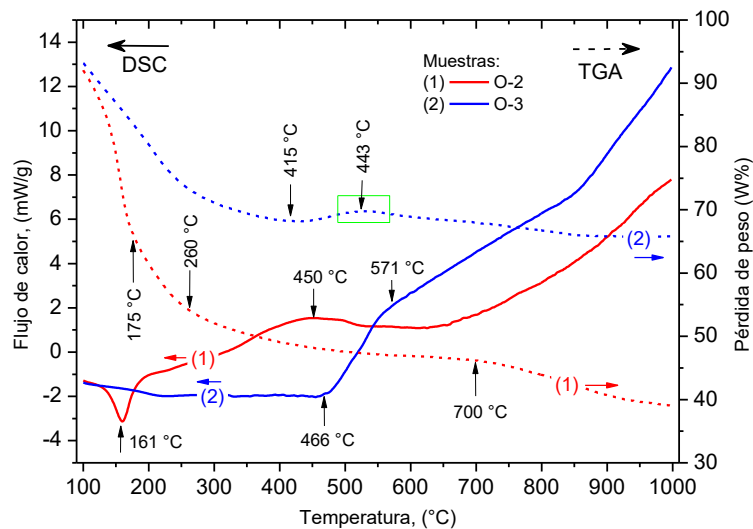


Figura 4.215. Curvas obtenidas del análisis termo-gravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis redox a condiciones de vacío (O-2) y a condiciones de gas inerte (O-3).

El comportamiento para O-3 difiere sustancialmente, ya que el primer proceso significativo se encuentra a una temperatura de 466 °C en donde la mayoría del solvente se ha evaporado y mostrando una breve cresta en 571 °C, lo que es representativo de las cristalizaciones de los óxidos conformantes del material.

Los tratamientos térmicos realizados a los materiales obtenidos mediante el método redox se determinaron para las condiciones O-1 de 600 °C y 1100 °C, para O-2 de 500 °C y 1100 °C y para O-3 de 550 °C y 1100 °C.

4.2.9. Caracterización XRD

Las fases que conforman los materiales se determinaron mediante difracción de rayos X (figura 4.22), al igual que para la síntesis realizada por metodología sol-gel, se identificaron los picos característicos de las fases de los óxidos binarios titanio aluminio $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ y $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$. Los patrones de difracción con los que se compararon son PDF 04-008-2609, PDF 04-008-2608 y PDF 04-002-8136.



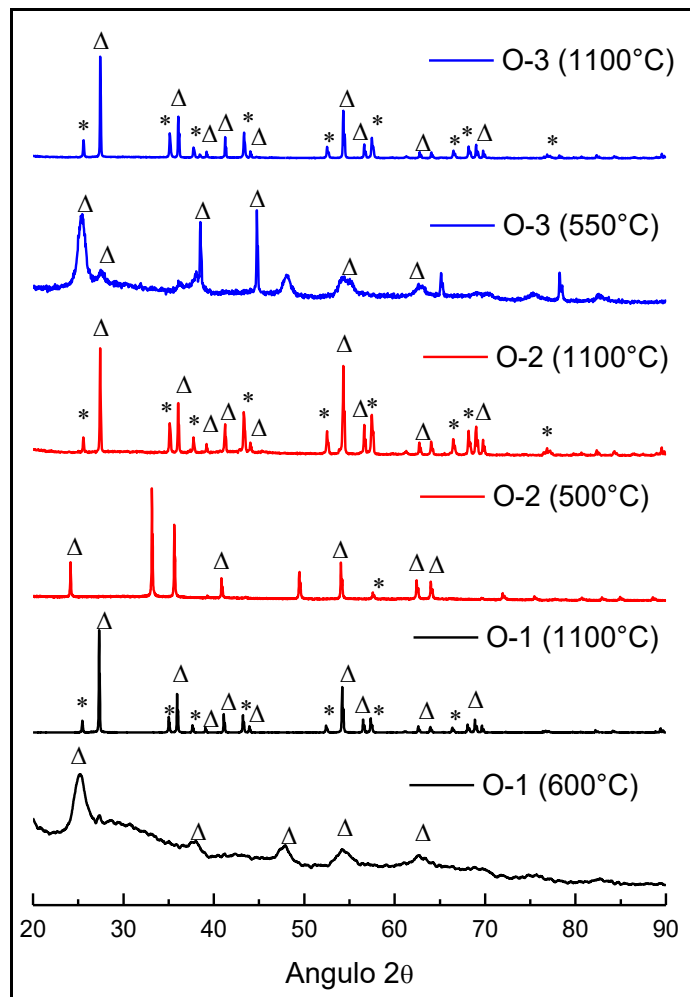


Figura 4.22. Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis por oxidación-reducción para el sistema $TiO_2-Al_2O_3$.

4.2.10. Caracterización SEM

La morfología que presentaron los sistemas de óxidos de titania-alúmina mediante la síntesis de oxidación-reducción se determinó mediante la caracterización por microscopía electrónica de barrido, en donde para las condiciones O-1 (figura 4.23), se observa la formación a 600 °C de un material amorfo y con aglomeraciones de partículas de orden nanométrico, sin embargo, al aumentar la temperatura de calcinación a 1100 °C, las partículas cristalizan diferenciándose los cristales de los óxidos (figura 4.23 d); los cristales de mayor contenido de aluminio $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ presentan un menor tamaño y cristalizan sobre la superficie de los cristales de $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$, en donde se observa el crecimiento de la partícula.

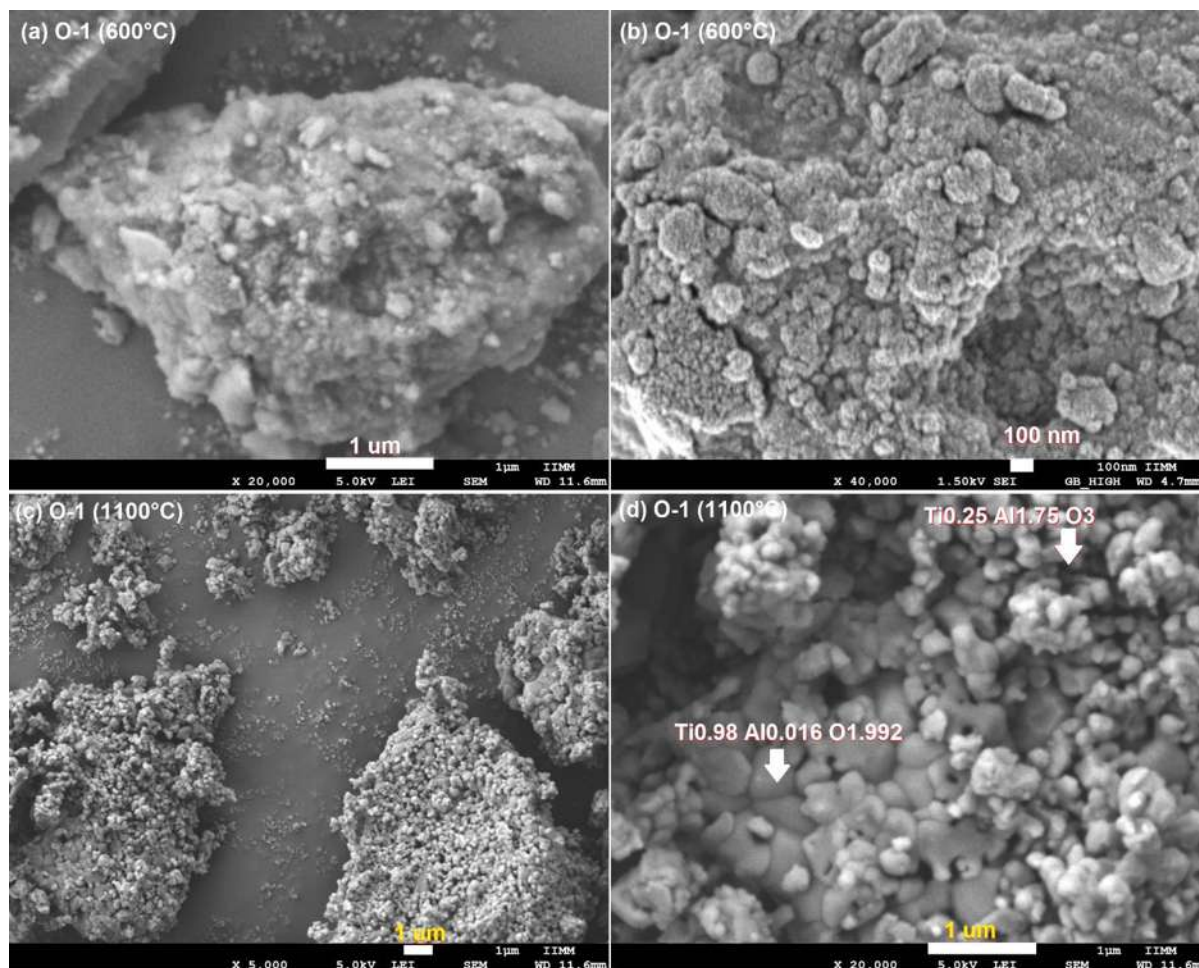


Figura 4.23. Morfología del sistema de óxidos $Ti_{0.984} Al_{0.016} O_{1.992}$ y $Ti_{0.25} Al_{1.75} O_3$ sintetizadas por el método redox a condiciones ambiente (O-1) y sinterizadas a 600 °C y 1100 °C.

La inclusión del vacío en la síntesis de oxidación-reducción repercute directamente en la morfología del material (figura 4.24) observándose que para este sistema (O-2), incluso a una temperatura de 100 °C menor que la realizada a condiciones ambiente, muestra la formación de cristales definidos, lo que está en concordancia con los resultados de DRX que indican picos mucho más definidos e intensos. Los tamaños de las partículas son del orden de los nanómetros, tomando como referencia la imagen (b) en donde una medida arbitraria de aglomerado particulado mide 404 nm.

El incremento de temperatura en el sinterizado, nuevamente provoca que las partículas de óxidos binarios con mayor contenido de titanio crezcan y formen un soporte para que las de $Ti_{0.25} Al_{1.75} O_3$ de menor tamaño se depositen en su superficie, como es de esperarse, el tamaño de los cristales aumenta con la temperatura.



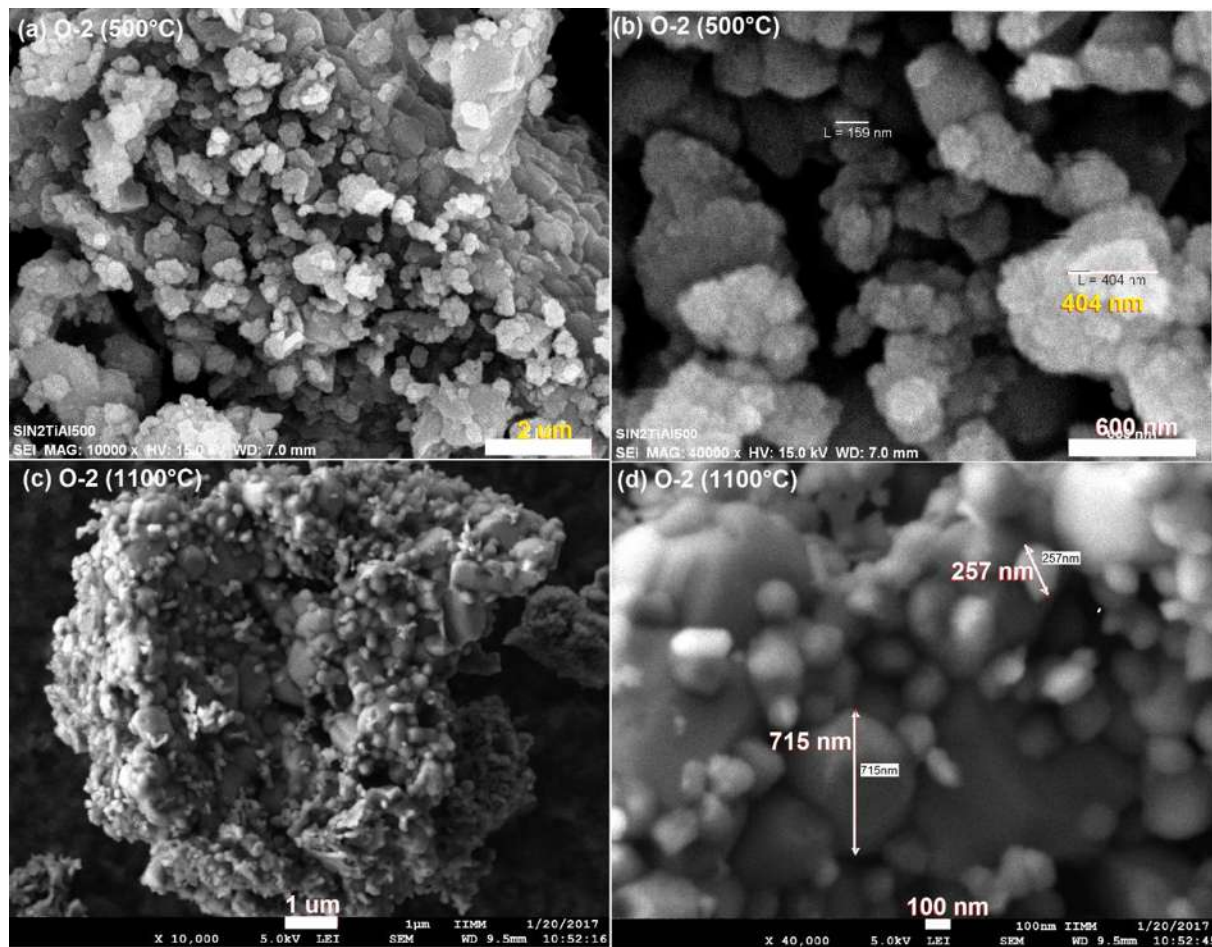


Figura 4.24. Morfología del sistema de óxidos $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ y $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ sintetizadas por el método redox a condiciones de vacío (O-2) y sinterizadas a 500 °C y 1100 °C.

Cuando la síntesis redox se realizó bajo una atmósfera de gas helio y se sinterizó a 550 °C (figuras 4.25 a, b) la morfología presentada en el sistema de óxidos consiste en aglomerados de partículas nanométricas con cristalinidad en la fase de $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$, la cual se identificó mediante la caracterización por difracción de rayos X.

Al realizar el sinterizado a la temperatura de 1100 °C (figuras 4.5 c y d) la formación de la fase densa de $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ fungiendo como soporte de las partículas de menor tamaño de la fase minoritaria en titanio aparece nuevamente; sin embargo, el material obtenido se visualiza más homogéneo en cuanto a la morfología y los tamaños de las partículas de $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ que en promedio miden 183 nm de diámetro.



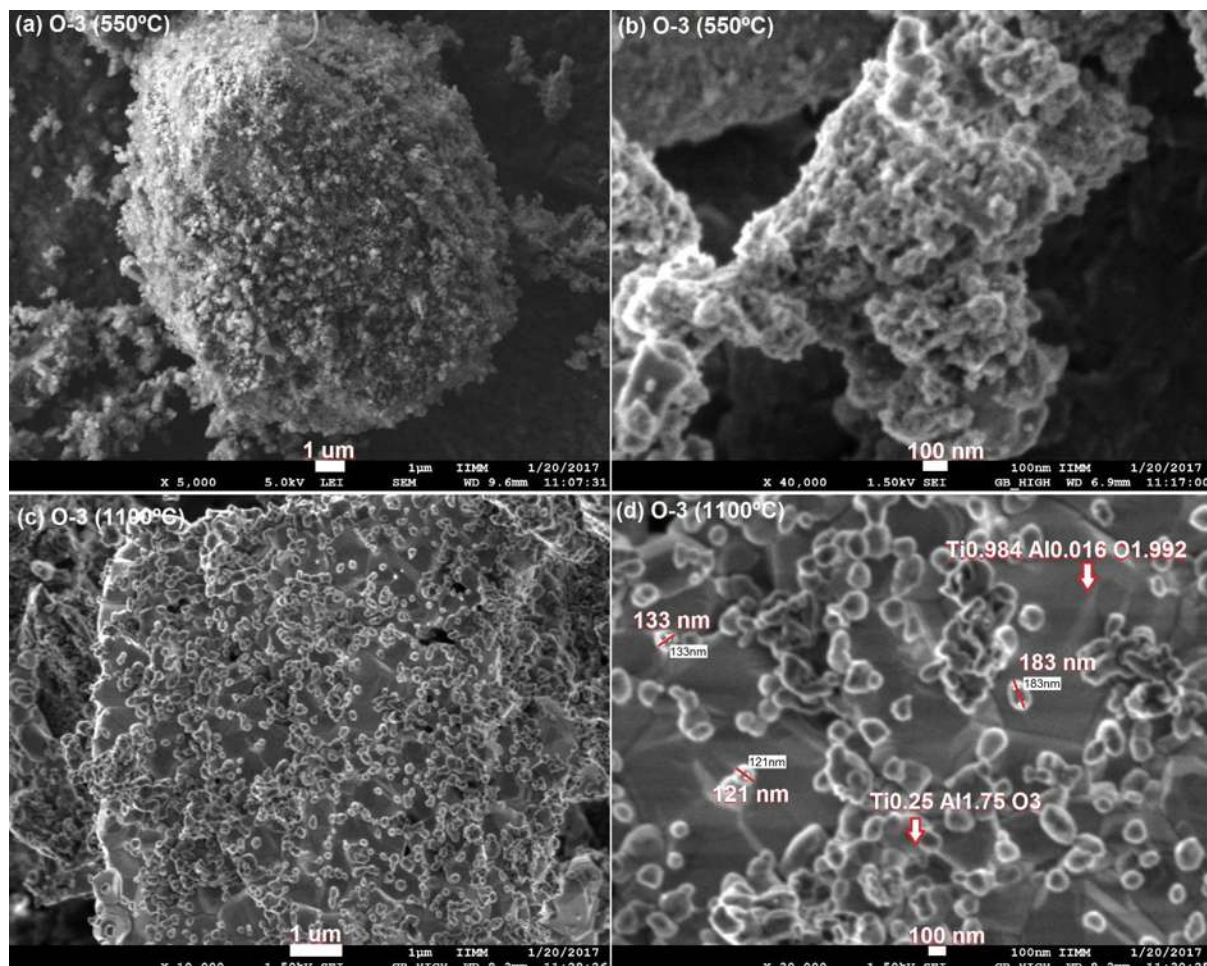


Figura 4.25. Morfología del sistema de óxidos $Ti_{0.984}Al_{0.016}O_{1.992}$ y $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ sintetizadas por el método redox a condiciones de atmósfera de helio (O-3) y sinterizadas a 550 °C y 1100 °C.

4.2.11. Caracterización TEM

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión se realizó únicamente para los sistemas sinterizados a 1100 °C, (figura 4.26), en donde se observa la morfología de los especímenes en sus diferentes condiciones de síntesis química (O-1, O-2 y O-3).

El tratamiento por HRTEM se realiza para la muestra O-3 (figura 4.26 d) obteniéndose una distancia interplanar de 2.556 Å, la cual es representativa para el material $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ en su plano cristalográfico en (104) y que refleja en el ángulo $2\theta = 35.052^\circ$



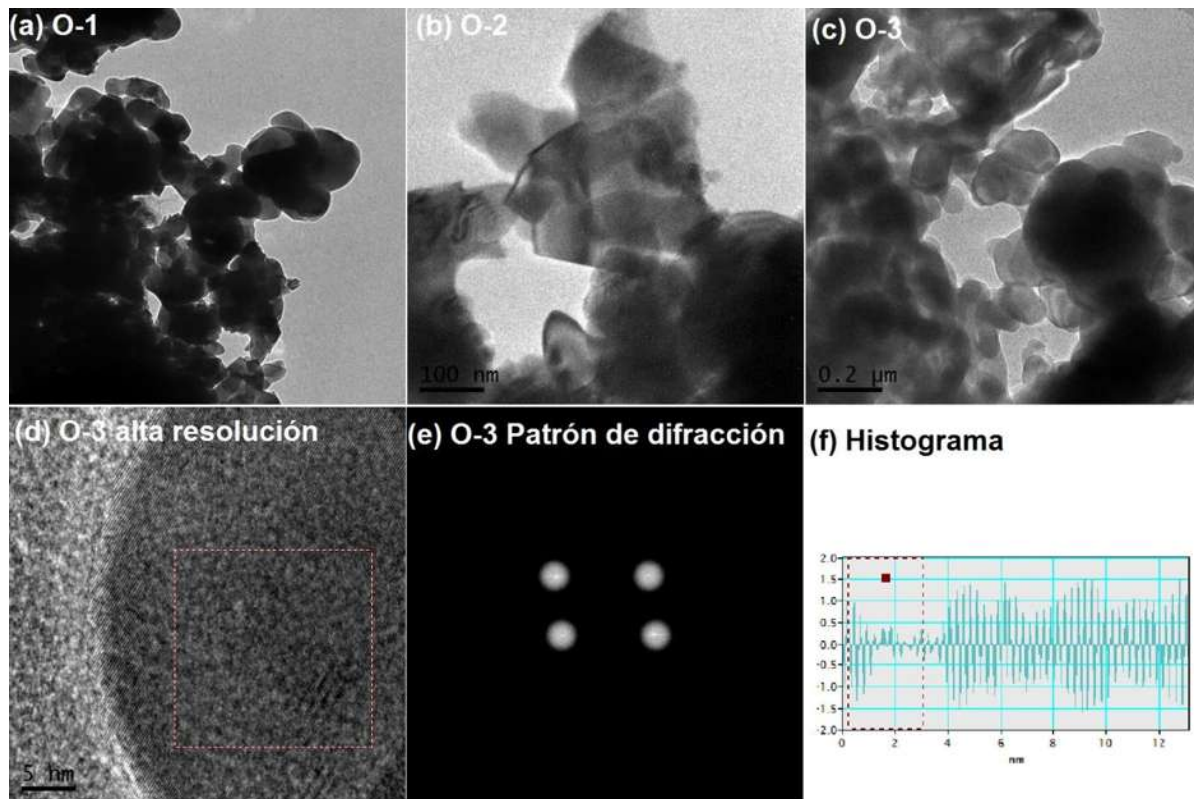


Figura 4.26. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM). (a, b y c) Muestran las morfologías de los sistemas de óxidos O-1, O-2 y O-3 respectivamente. (d) Tratamiento por alta resolución (HRTEM) para el sistema O-3; (e) Patrón de difracción cristalográfico (f) histograma de 2.556 Å.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se demuestra la importancia que tiene la temperatura de sinterización sobre el tamaño y morfología de las partículas obtenidas, de igual forma, es notable que la atmósfera influye en la organización y homogeneidad del sistema de óxidos ya que en las síntesis sujetas a atmósfera de gas inerte (He) se obtienen estructuras bien diferenciadas.

4.2.12. Obtención y caracterización de los materiales compuestos

Los materiales compuestos descritos en este apartado son representativos de todo el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por síntesis óxido-reducción.

4.2.12.3. Matriz policaprolactona (PCL)

Para la elaboración del material compuesto con matriz polimérica de policaprolactona con el sistema de óxidos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por síntesis redox, se eligieron los sistemas O-2 y O-3 sinterizados a 1100 °C. La microestructura de ambos compuestos se observa en la figura 4.27;



en la fig.4.27 a, se distingue la morfología que adquiere el polímero en donde se aprecian una topografía abovedada e irregular para el compuesto O-2 sinterizado a 1100 °C y dispersa en la matriz de policaprolactona; en un acercamiento a x5000 (fig.4.27 b) se observan las partículas que se encuentran adheridos en el material. La figura 4.27 c, es representativa del material sintetizado por método redox bajo condiciones de atmósfera de gas inerte (O-3) y sinterizado también a 1100 °C, en ella se observa la formación de una red polimérica cuyas fibras se combinan atrapando a las partículas del sistema de óxidos (fig.4.27 d).

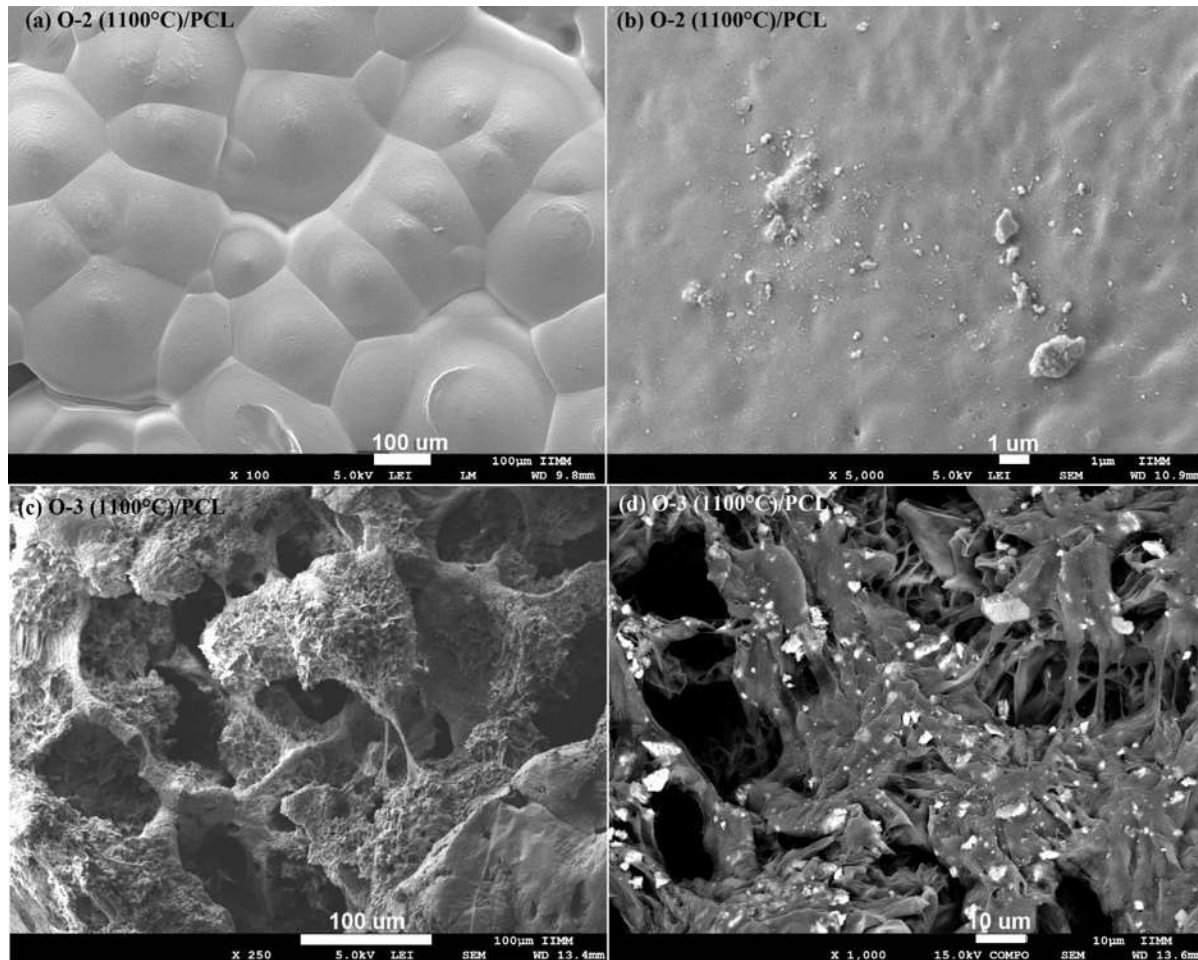


Figura 4.27. Morfología del material compuesto con matriz PCL y partículas sinterizadas a 1100 °C. (a, b) Sistema O-2 y (c, d) Sistema O-3.

Es determinante que el método de obtención y la atmósfera, juega un papel fundamental en la formación y morfología del material compuesto de matriz polimérica.





4.2.12.4. Matriz poliestireno (GPPS)

El poliestireno utilizado como matriz polimérica en los materiales compuestos provee una estructura diferente a la que se ha observado en la policaprolactona, ya que forma una estructura densa y con algunos defectos (figura 4.28) que están asociados a la evaporación del solvente. Las partículas del sistema de óxido que representa la imagen son los obtenidos a condiciones de vacío (O-2) y sinterizados a 1100 °C. En la fig. 4.28 (b) se identifica la presencia de algunas burbujas de aire atrapadas en la matriz, lo que indica que existe la posibilidad de que se formen ciertos poros cuando se empiece a degradar.

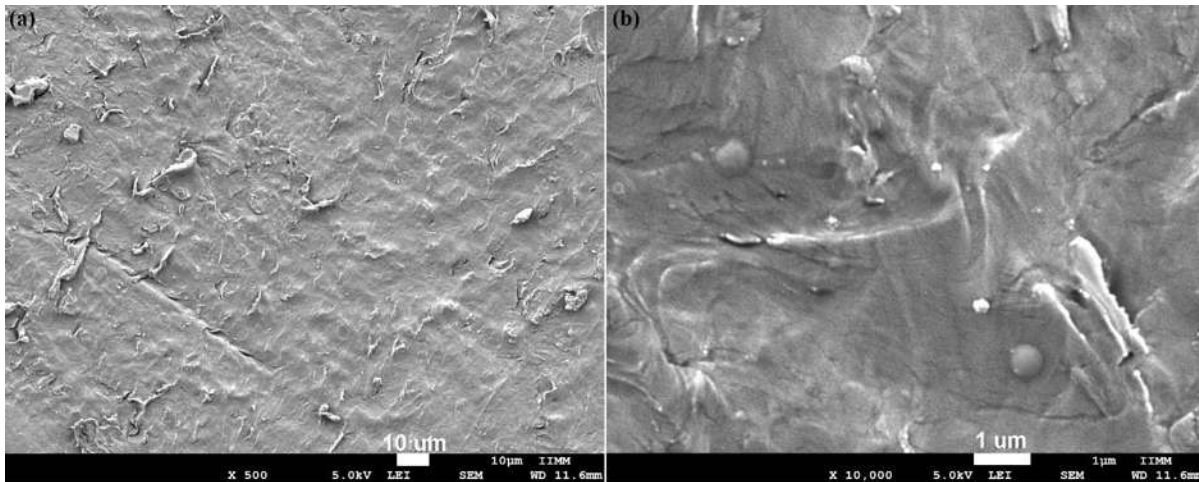


Figura 4.28. Morfología del material compuesto con matriz GPPS y partículas sinterizadas a 1100 °C del sistema O-2.





Capítulo V. Sistema de partículas NiO-Al₂O₃

5.1. Sistema de partículas NiO-Al₂O₃ por método sol-gel

La obtención de este sistema de óxidos siguió la metodología descrita en el diseño experimental esquematizado en el apartado 2.2.1., mediante la hidrólisis y condensación de los precursores de isopropóxido de aluminio Al(OC₃H₇)₃ y cloruro de níquel (NiCl₂), nuevamente se utilizó 1-propanol como solvente y ácido nítrico como catalizador en una concentración 6M.

Las condiciones experimentadas se definieron como (E-1) para la atmósfera abierta, (E-2) para la atmósfera a vacío de -300 mm Hg y (E-3) para la inclusión de una atmósfera con 1.34 g de gas helio.

5.1.1. Análisis FTIR

Posterior a la obtención de los materiales, los geles se llevaron a análisis por FTIR, lo que permitió observar las bandas vibracionales presentadas en el sistema de óxidos formados para dilucidar su composición y enlaces químicos presentes.

Los espectros se observan en la figura 5.1, en donde las bandas centradas en 3405 cm⁻¹ (E-1), 3322 cm⁻¹ (E-2) y 3414 cm⁻¹ (E-3) representan a los estiramientos de los grupos OH, mientras que las vibraciones moleculares de C=O se identifican en las bandas 1637 cm⁻¹, la representación de las vibraciones C-O correspondientes al alcóxido de aluminio precursor se presenta en las bandas 1384 cm⁻¹, 1376 cm⁻¹ y 1384 cm⁻¹ para E-1, E-2 y E-3 respectivamente, mientras que la presencia de los enlaces en las frecuencias de 500-900 cm⁻¹ corresponden a los estiramientos de los enlaces Ni-O, Al-O, y Ni-O-Al [104].

En el caso de la muestra E-2, se identifican además los picos en la frecuencia de 1028-1157 cm⁻¹ que muestran la presencia del modo de doblamiento simétrico y asimétrico del AlOH.



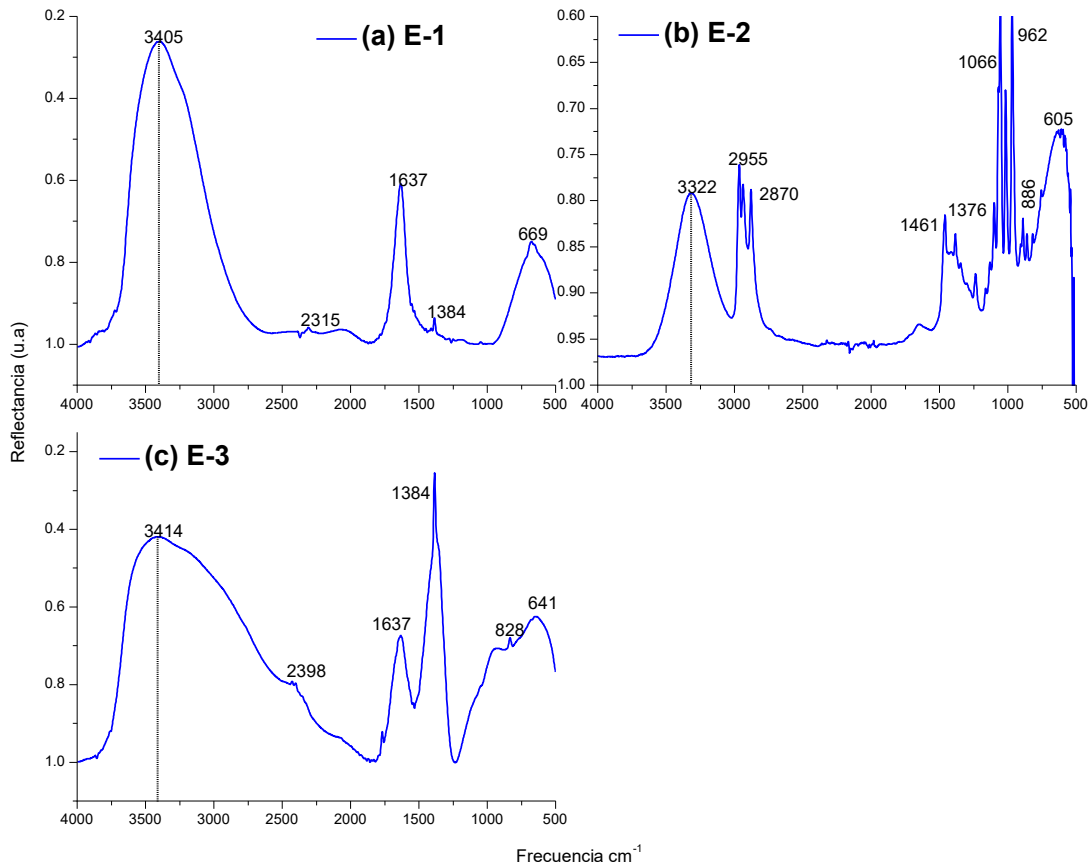


Figura 5.1. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos de $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos mediante síntesis sol-gel (a) condiciones atmosféricas, (b) condiciones de vacío y (c) atmósfera de helio.

5.1.2. Análisis TGA/DSC

El análisis de los materiales por la técnica TGA/DSC se realizó para los sistemas de óxidos obtenidos mediante condiciones de vacío (E-2) y con atmósfera de helio (E-3); en la figura 5.2 se analiza el comportamiento másico frente a la temperatura observando que ambas condiciones presentan un comportamiento similar, en donde primeramente se da una pérdida continua de peso, hasta una temperatura aproximada de 650 °C lo que supone la descomposición de los hidróxidos presentes en la muestra; en el caso del material E-2, la pérdida de peso es grande (pierde alrededor de 24.84%) en el rango de 650-780 °C, para mantenerse estable posteriormente hasta los 1000 °C.

El sistema E-3, presenta una variación en la cantidad de peso perdido (en el mismo rango de temperaturas solamente pierde un 12.86%, la mitad del peso perdida por el sistema E-2), sin embargo; el comportamiento es similar, ya que después de esta temperatura, el peso se mantiene prácticamente estable hasta los 1000 °C.



Los resultados de los análisis DSC en donde se observan los eventos de cristalización y oxidación de las especies en 137 °C para E-2 seguida de una evaporación de solvente a 177 °C; la temperatura de 482 °C marca una posible descomposición térmica en donde las fases de los óxidos de níquel comienzan a cristalizar, así como a 672 °C se formen los primeros cristales de los óxidos binarios NiO-Al₂O₃. A una temperatura de 125 °C y 181 °C el material obtenido E-3 cristaliza para posteriormente presentar una absorción de calor continua.

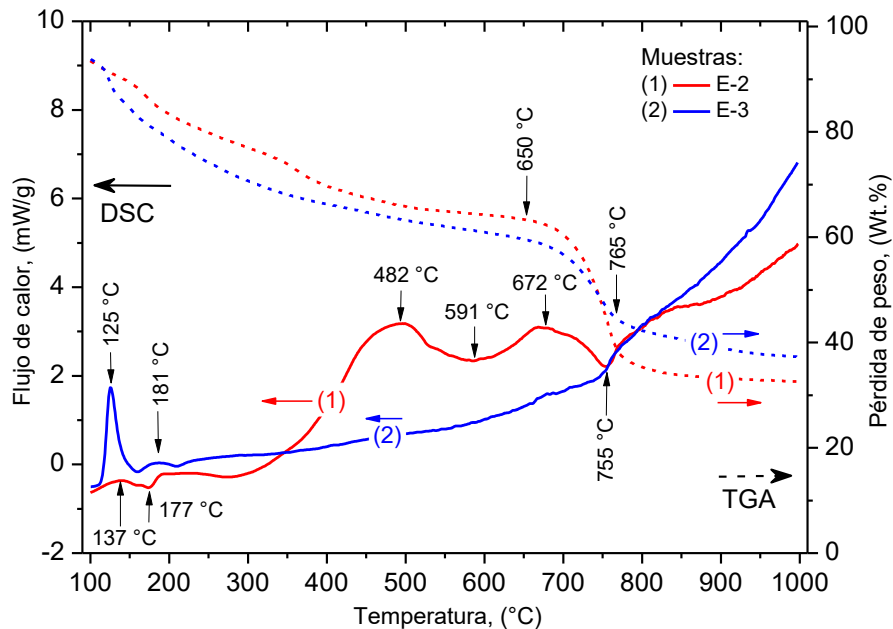


Figura 5.26. Curvas obtenidas del análisis termo-gravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis sol-gel a condiciones de vacío (E-2) y a condiciones de gas inerte (E-3).

Los tratamientos térmicos otorgados en base al análisis de las curvas TGA/DSC, se determinaron en 600 y 1100 °C para E-1, 600, 800 y 1100 °C para las condiciones E-2 y de 800 y 1100 °C para el material E-3.

5.1.3. Caracterización XRD

Los resultados de las caracterizaciones por difracción de rayos X realizados a los sistemas de óxidos obtenidos se integran en la figura 5.3, con los cuales podemos identificar la composición de los materiales cristalinos en donde se identifica la formación de las fases de óxido de níquel (NiO) y de un aluminato de níquel de composición NiAl₂O₄.



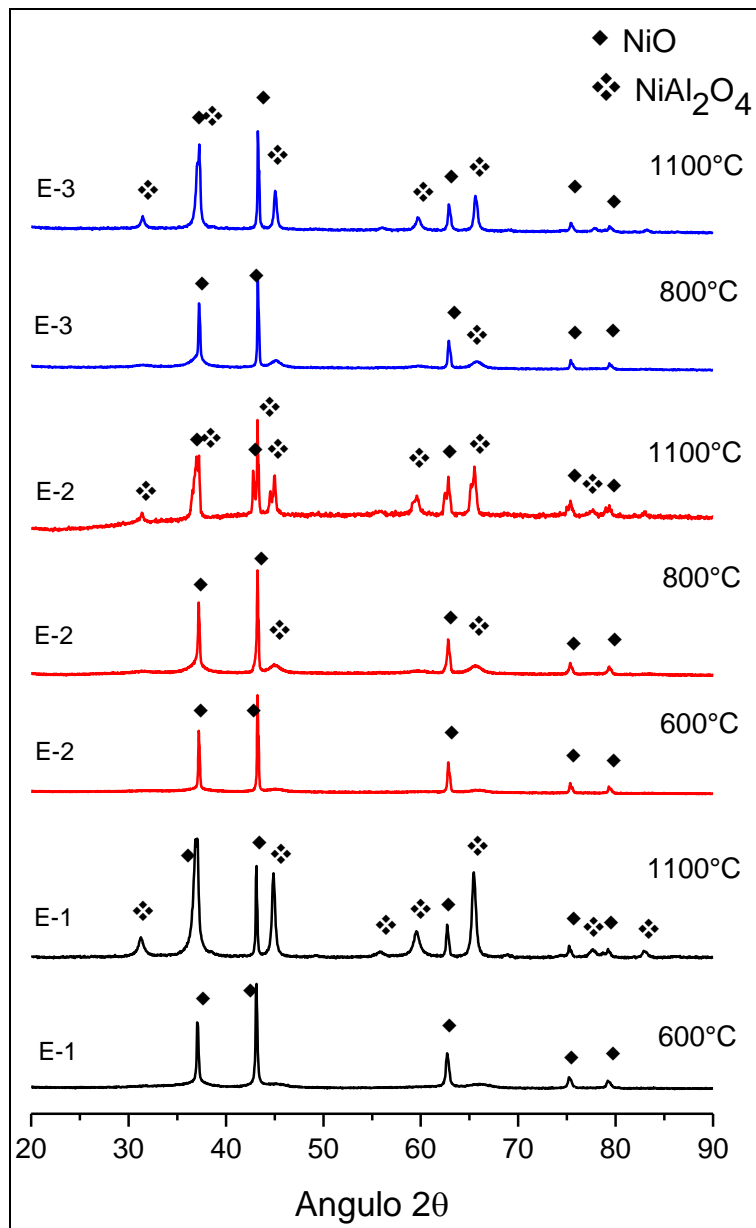


Figura 5.3. Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis por sol-gel para el sistema NiO-Al₂O₃, obtenidas por condiciones E-1, E-2 y E-3 y sus respectivos tratamientos térmicos.

Es notorio que la presencia del NiO aparece cristalina desde la temperatura de sinterización a 600 °C, no así para el aluminato cuya cristalinidad se hace visible a partir de los tratamientos térmicos de 800 °C. Los patrones de difracción con los que se comparan los difractogramas son: COD 4329323 para la fase NiO con grupo espacial Fm-3m y COD 9005989 para la fase del óxido espinela NiAl₂O₄ con grupo espacial Fd-3m; ambos de estructuras cúbicas. Los ángulos y planos cristalográficos correspondientes a las difracciones que los representan están indicados en 2θ y para la fase del óxido de níquel se encuentran en: 37.14° ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), 43.19° ($\bar{2}00$), 62.76° ($\bar{2}\bar{2}0$), 75.27°



$(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ y 79.43° ($\bar{3}\bar{3}\bar{3}$); mientras que para la fase espinela se localizan en: 31.29° ($\bar{2}\bar{2}0$), 45° ($\bar{4}00$), 59.84° ($\bar{3}\bar{3}\bar{3}$), 65.56° ($\bar{4}\bar{4}0$), 77.64° ($\bar{5}\bar{3}\bar{3}$) y 83° ($\bar{4}\bar{4}\bar{4}$).

5.1.4. Caracterización SEM

La morfología del sistema de óxidos se analizó mediante microscopía electrónica de barrido en donde puede claramente observarse que la temperatura de sinterización determina la transformación de los óxidos de níquel (NiO) con el aluminio para transformar el aluminato de níquel tipo espinela NiAl_2O_3 . En la figura 5.4 se muestra la morfología de la síntesis E-1 con tratamientos térmicos de 600°C (fig.5.4 a y b) y 1100°C (fig.5.4 c y d). Al realizar un tratamiento térmico de 600°C , la morfología de los óxidos de níquel se encuentra diferenciada, mostrando una estructura cúbica cristalina y con tamaños micrométricos, mientras que las partículas de tamaño nanométrico, aglomeradas y amorfas de NiAl_2O_3 se encuentran en sus alrededores dispersas, razón por las que en los difractogramas de rayos X no se observan picos intensos, sin embargo, a una temperatura de 1100°C , la fase NiO parece degradarse y formar mayoritariamente la fase aluminato de níquel, como se observa en las figuras 5.4 c y d.

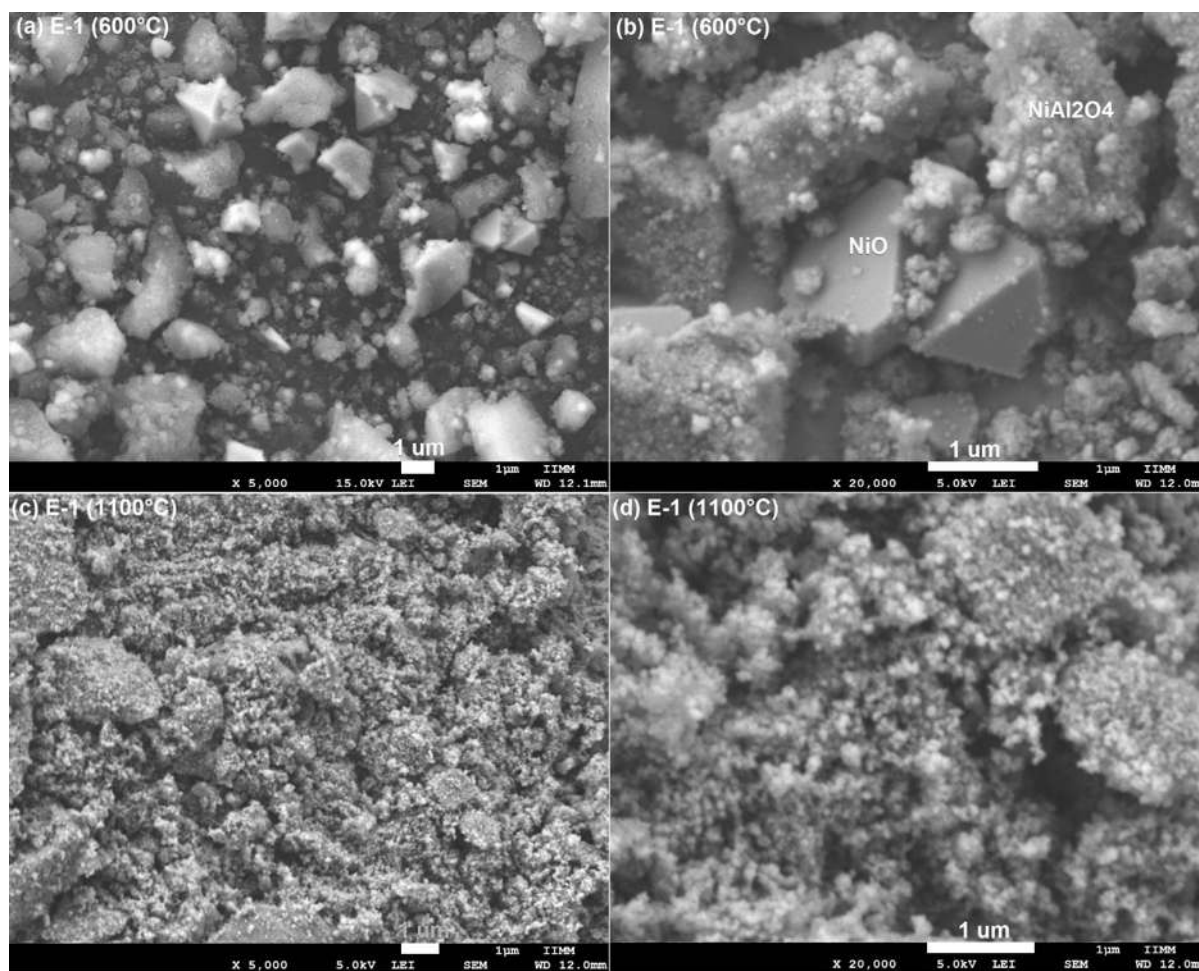


Figura 5.4. Morfología del sistema de óxidos $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas por el método sol-gel a condiciones ambiente (E-1).



La adición del vacío a la síntesis química, promueve que la fase de NiO sea más cristalina y definida como se observa en la figura 5.5 (a y b) donde se identifican los cristales cúbicos que conforman la fase sinterizada a 600 °C; a sus alrededores es posible observar la presencia de la fase incipiente de aluminato de níquel de tamaño nanométrico la cual aumenta en cantidad y en tamaño en proporción al aumento de temperatura, ya que como se observa en las figuras (fig.5.5 c y d) comienzan a aglomerarse a una temperatura mayor de tratamiento térmico (800 °C), mientras que los cristales de NiO crecen y se adhieren entre sí, para posteriormente desintegrarse cuando la temperatura de sinterización aumenta a 1100 °C (figura 5.6), en donde se pierde la morfología de las partículas de óxido de níquel y se observa una fase homogénea y distribuida tanto en composición como en tamaño.

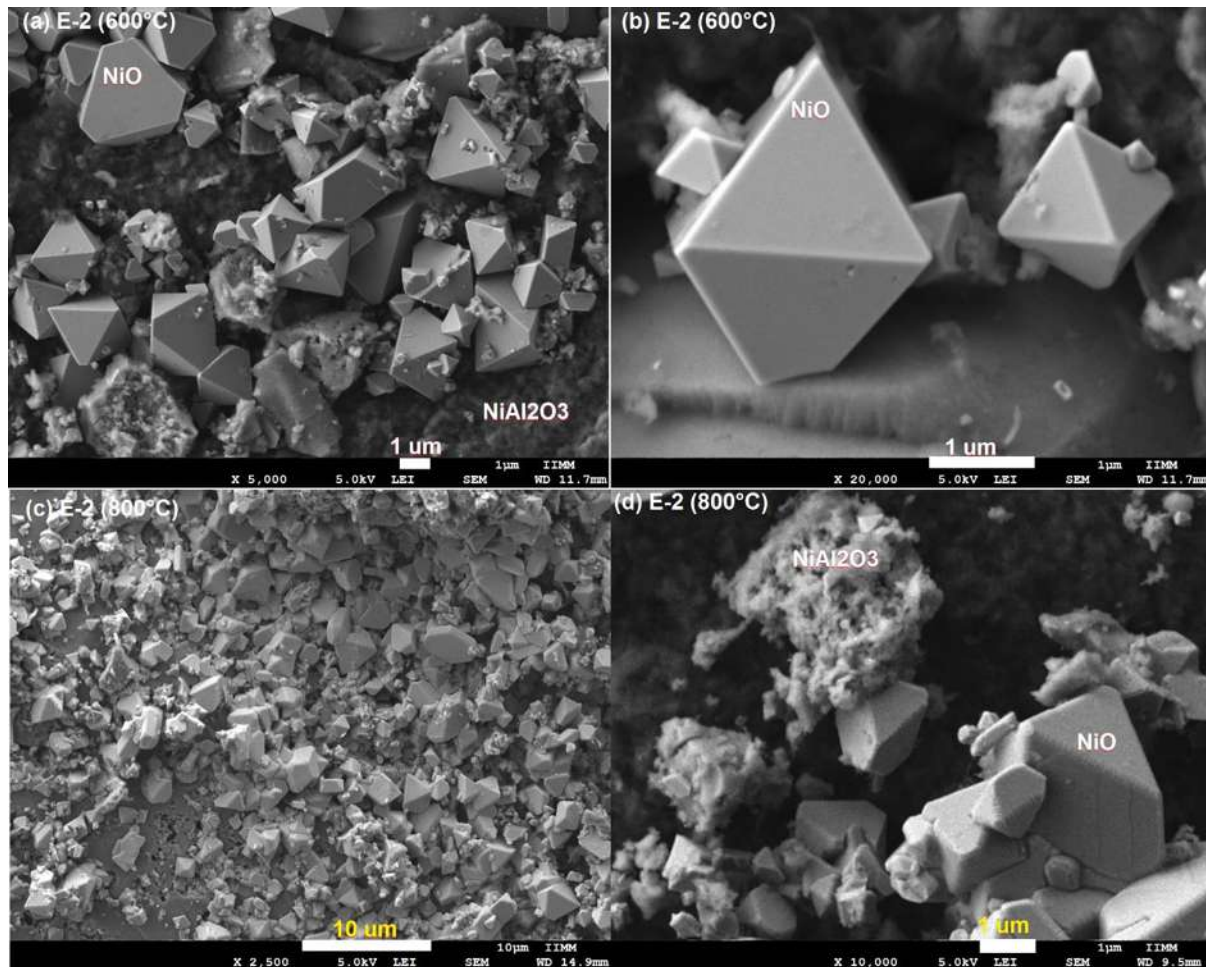


Figura 5.5. Morfología del sistema de óxidos NiO-Al₂O₃ sintetizadas por el método sol-gel a condiciones de vacío (E-2). (a y b) con tratamiento térmico de 600 °C, (c y d) sinterizadas a 800 °C.

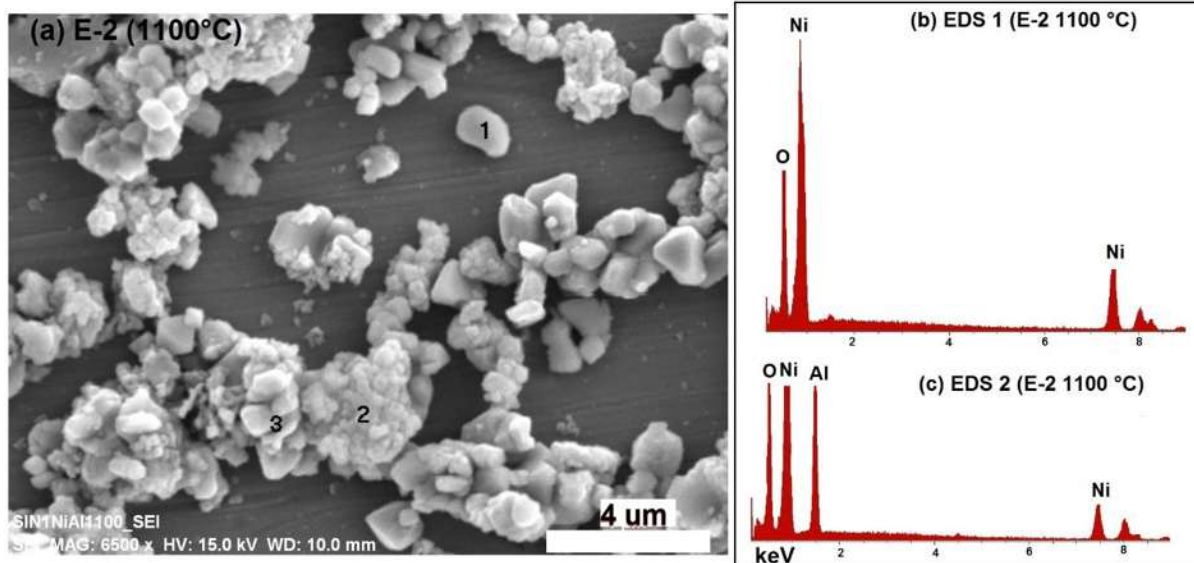


Figura 5.6. Morfología del sistema de óxidos $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas por el método sol-gel a condiciones de vacío (E-2) y sinterizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. (b y c) Grafico EDS para las partículas 1 y 2, en donde se representa su composición química elemental.

Con la finalidad de identificar las fases conformantes de la muestra E-2 bajo tratamiento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, se realiza una cuantificación química elemental (EDS) puntual de las partículas cuyos valores se aprecian en la tabla 10 y están acorde a los gráficos mostrados en la figura 5.7 (b y c), donde se identifica que la partícula 1 está formada por óxido de níquel NiO , mientras que los aglomerados están compuestos por el aluminato de níquel NiAl_2O_3 .

La presencia del gas helio en la síntesis sol-gel, produce, sin embargo; material totalmente amorfo de composición homogénea (figura 5.7) en donde a una temperatura de sinterización de $800\text{ }^\circ\text{C}$ se observan aglomerados de nanopartículas, sin diferenciación entre las fases presentes; al aumentar a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura de tratamiento térmico, el tamaño de las partículas aumenta, observándose la formación de compuestos aglomerados con la presencia de ambas fases, este comportamiento puede estar claramente determinado por la eliminación selectiva de cierta cantidad de oxígeno, lo que inhibe desde un inicio la formación completa de los cristales de óxido de níquel, favoreciendo tamaños de partículas nanométricas.

Tabla 10. Valores del análisis por EDS para la síntesis E-2 sinterizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. La composición identifica las fases de las partículas puntuales de la figura 5.6 a.

Elemento	Wt.%		At%	
	1	2	1	2
Oxígeno	22.07	25.33	50.95	49.37
Aluminio	--	17.54	--	20.28
Níquel	77.93	57.13	49.05	30.35



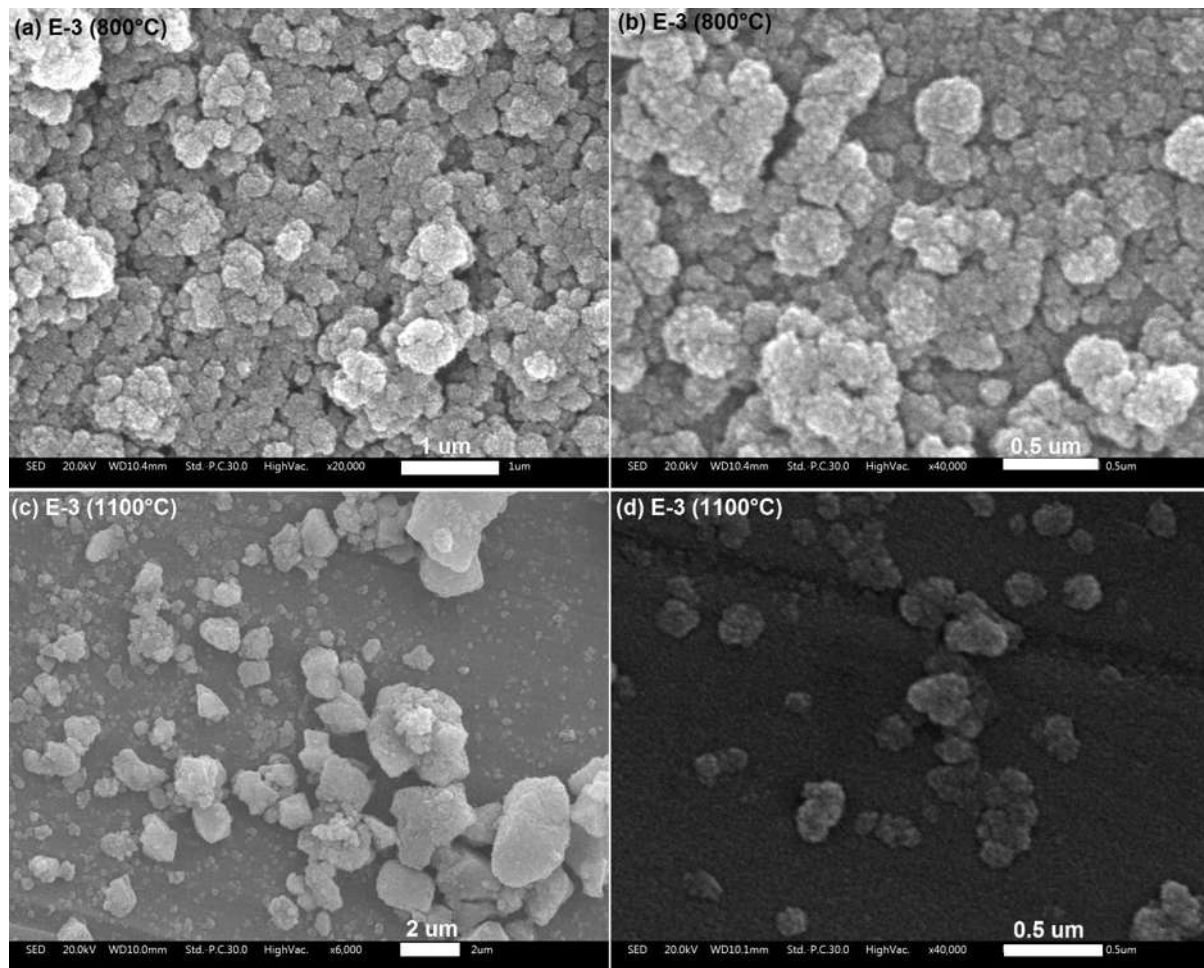


Figura 5.7. Morfología del sistema de óxidos $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas por el método sol-gel a condiciones de gas helio (E-3).

5.1.5. Caracterización TEM

Siguiendo un patrón de análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM), los sistemas observados son los que estuvieron en un tratamiento térmico de 1100 °C (figura 5.8) en donde se puede corroborar el tamaño nanométrico de las partículas del aluminato de níquel NiAl_2O_3 mediante el análisis HRTEM de las partículas obtenidas por síntesis a condiciones de atmósfera de gas inerte (He). En la figura 5.8 (d), se muestra la alta resolución de las partículas y derivado de su análisis se obtiene la distancia interplanar de 4.362 Å la cual corresponde al plano cristalográfico de $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$ que difracta en el ángulo $2\theta = 19.09^\circ$.

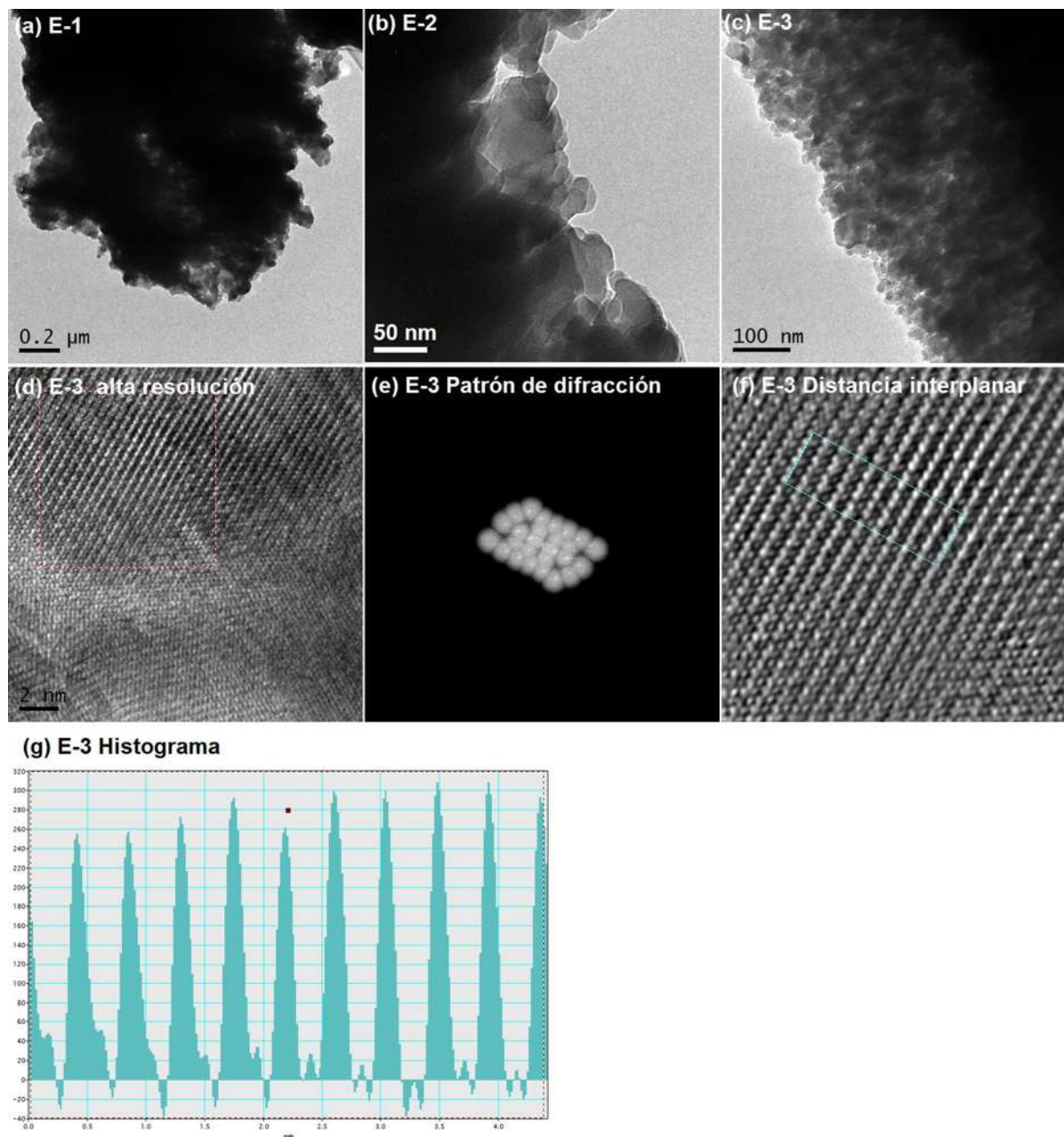


Figura 5.8. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM). (a, b y c) Muestran las morfologías de los sistemas de óxidos E-1, E-2 y E-3 respectivamente. (d) Tratamiento por alta resolución (HRTEM) para el sistema E-3; (e) Patrón de difracción cristalográfico (f) Distancia interplanar, (g) histograma de 4.362 Å.

5.1.6. Análisis VSM

Debido a las características peculiares de la morfología obtenida para el compuesto elaborado a condiciones de vacío E-2 y sinterizado a una temperatura de 1100 °C, se le realizó una





caracterización por magnetometría de muestra vibrante (VSM), en donde se identifica su curva de histéresis magnética (figura 5.9). Esta curva se genera midiendo el flujo magnético del material mientras la fuerza magnetizante va cambiando, al realizar el análisis correspondiente, se encuentra que el material presenta un comportamiento paramagnético, su curva de histéresis angosta y su punto de saturación indefinido hasta los 262.5 emu/g presenta un pequeñísimo campo coercitivo (H_c) de -22.28 Oe y una retentividad $M_r = 0.1264$ emu/g. Este comportamiento representa a un material que apenas presenta histéresis lo que significa que el material está formado de pocas unidades fácilmente imantables, es decir, que responden consecuentemente con el campo imantante.

El hecho de que no se haya alcanzado la saturación en el material es consecuencia de que no es posible aumentar lo suficiente el voltaje para que H alcance los valores tales que M sea realmente despreciable [105].

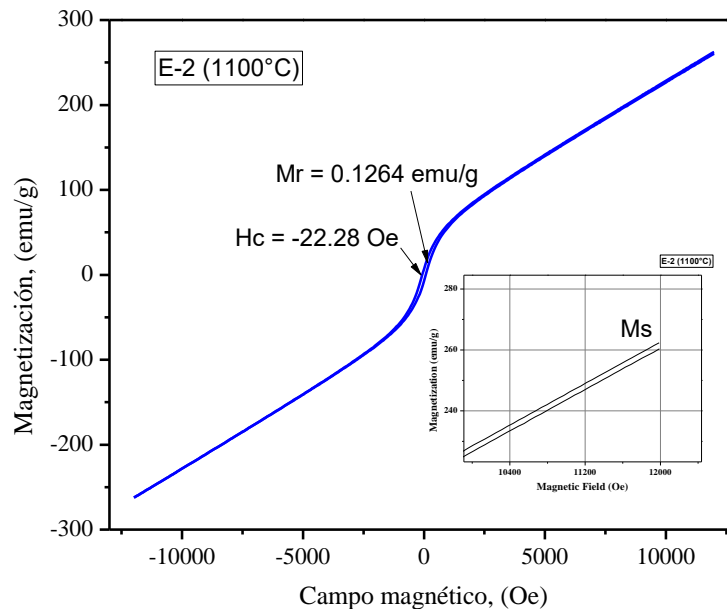


Figura 5.9. Curva de histéresis para el material E-2 sinterizado a 1100 °C.

5.1.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos

Estos materiales son evaluados en las matrices poliméricas, aunque su posible uso no aplique dentro del área biomédica ya que el óxido de níquel es tóxico para el cuerpo humano, la finalidad es visualizarlos en membranas para su uso en catálisis.



5.1.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)

La evaluación del material compuesto del sistema de óxidos NiO-Al₂O₃ se realiza con la incorporación del sistema E-2 (figura 5.10) con tratamiento térmico de 600 °C (a y b) y 800 °C (c y d). Las partículas en (c) se identifican dispersas de forma homogénea embebidas en la matriz de poliestireno además de observa un tamaño nanométrico.

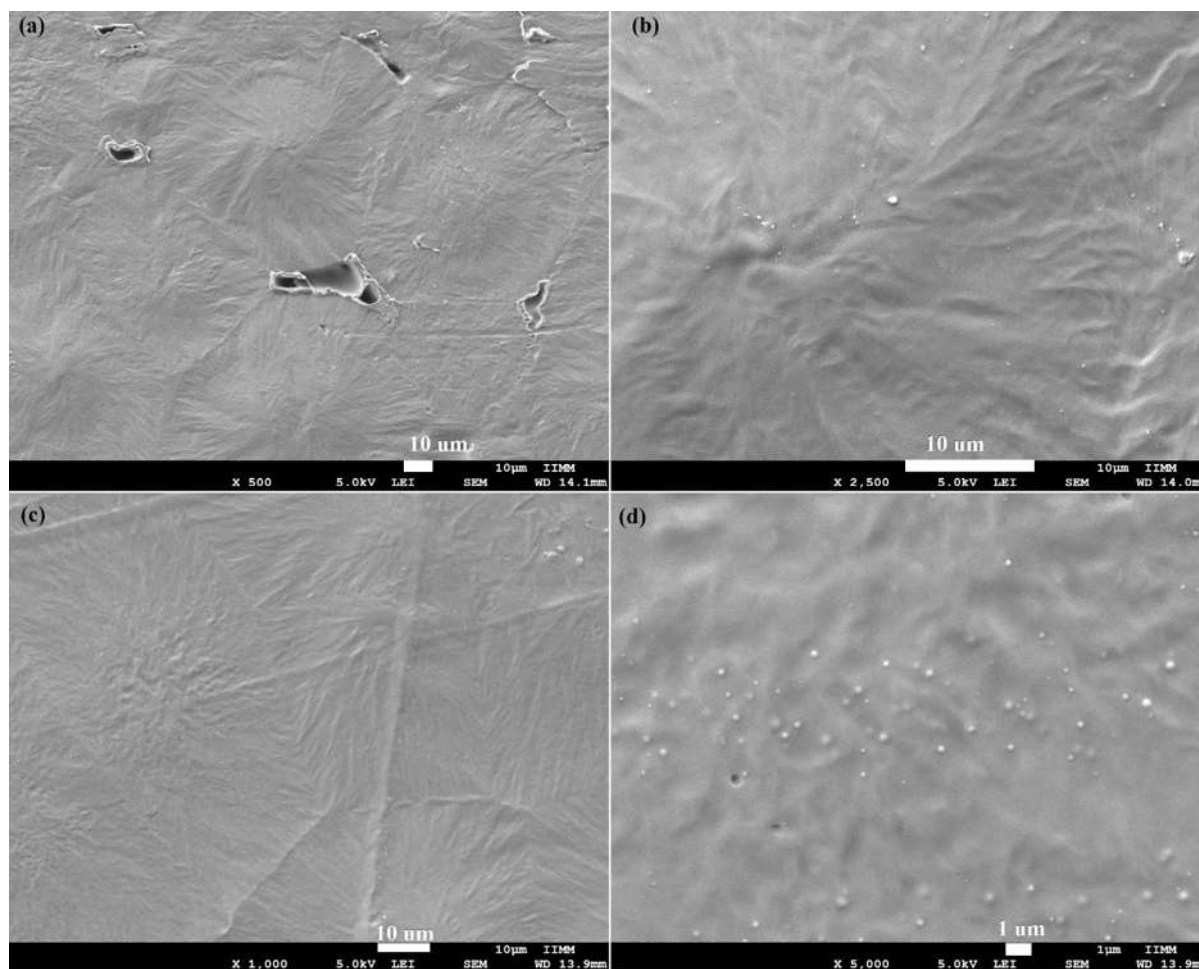


Figura 5.10. Material compuesto E-2/PCL con tratamientos térmicos de (a y b) 600 °C y (c y d) 800 °C.

5.1.7.2. Matriz poliestireno (GPPS)

La elaboración del material compuesto con matriz polimérica de poliestireno y óxidos del sistema E-2 sinterizados a 600 °C (a y b) y 800 °C (c y d), se muestran en la figura 5.11.

Aquí se identifica la topografía plana propia del poliestireno hasta magnificaciones menores a x5000 en donde comienza a hacerse visible la fase de los óxidos presentes. Cabe destacar que





el tamaño nanométrico de las partículas que se encuentran dispersas de forma homogénea en el material compuesto, encontrándose uniformes y distribuidas en toda la superficie del material.

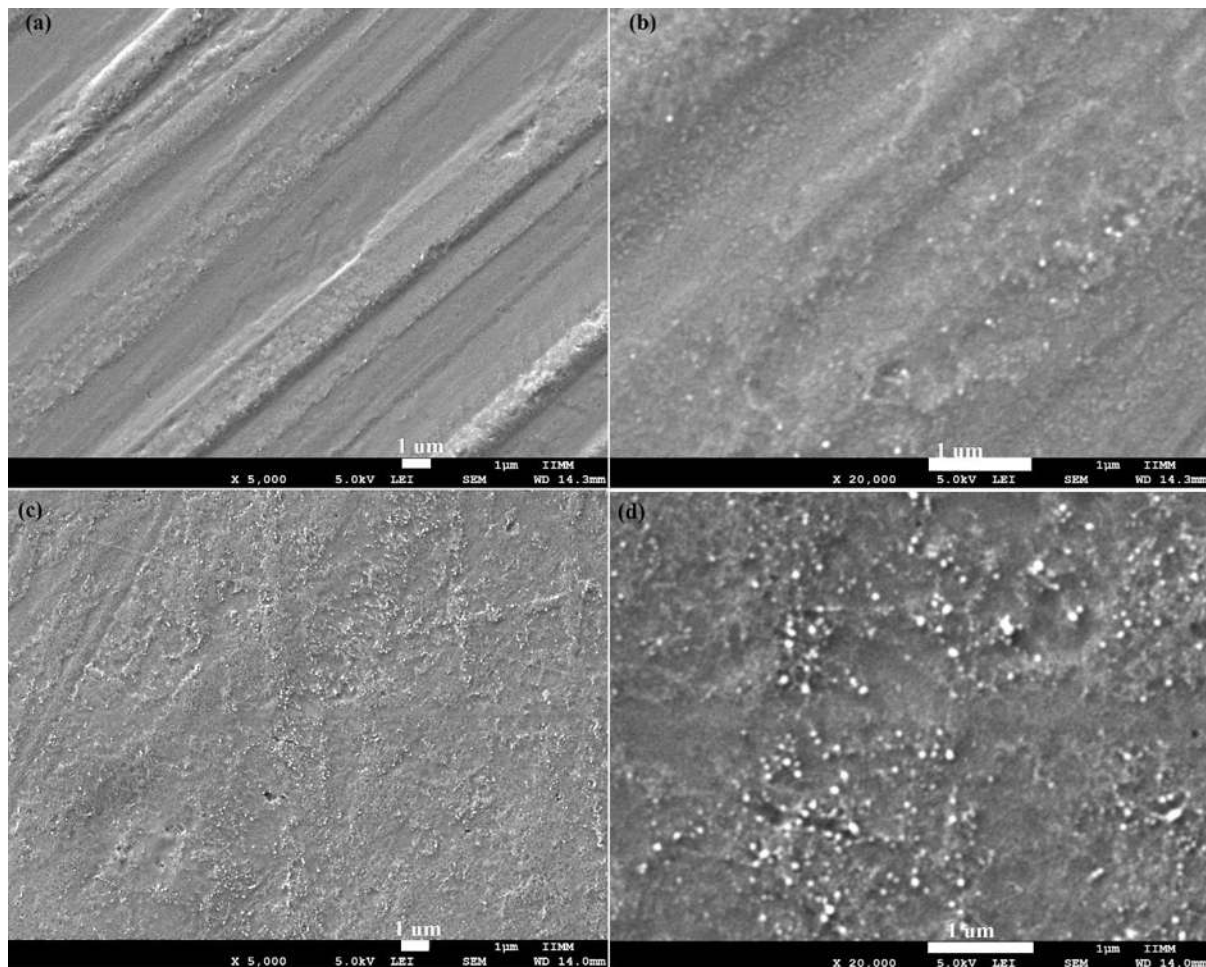
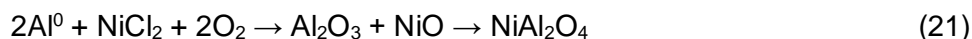


Figura 5.11. Material compuesto E-2/PS con tratamientos térmicos de (a y b) 600 °C y (c y d) 800 °C.

5.2. Sistema de partículas NiO-Al₂O₃ por método oxidación-reducción

Mediante esta técnica se obtuvieron partículas del sistema de óxidos metálicos formados por NiO-Al₂O₃ utilizando como precursor de Al³⁺, papel aluminio de uso doméstico (Al⁰), con una pureza del 98.5%, y cloruro de níquel (NiCl₂) como fuente de los iones Ni²⁺, una mezcla de tolueno/tetrahidrofurano en una proporción 75/25 %V fue utilizado como solvente, y ácido clorhídrico concentrado (HCl) como catalizador. Las condiciones de síntesis se definieron como atmósfera abierta (D-1), atmósfera a vacío de -300 mm Hg (presión relativa a la atmosférica) (D-2) y atmósfera con 1.34 g de gas helio (D-3), y la reacción que define la obtención del sistema está representada en la ecuación 21.



5.2.1. Análisis FTIR

Una vez realizadas las síntesis químicas bajo las condiciones descritas en el apartado 2.3.1, las muestras se secaron para la evaporación del solvente y se llevaron a análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para observar sus bandas vibracionales definiendo los enlaces que las caracterizan (figura 5.12), en donde puede observarse la gran semejanza de los espectros mostrados en D-1 y D-3, donde las bandas de absorción están claramente identificadas en 3405 cm^{-1} para los grupos OH presentes, 1627 cm^{-1} para las vibraciones de $\text{C}=\text{O}$, 1384 cm^{-1} para enlaces $\text{C}-\text{O}$ (este enlace se describirá posteriormente en un análisis por espectroscopía de rayos X) y la banda en 679 cm^{-1} que indica la presencia de los enlaces $\text{Ni}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{O}$, y $\text{Ni}-\text{O}-\text{Al}$ [94]. Para el sistema D-2, se observa además un pico en la frecuencia de 1164 cm^{-1} que representa el doblamiento simétrico y asimétrico del AlOH .

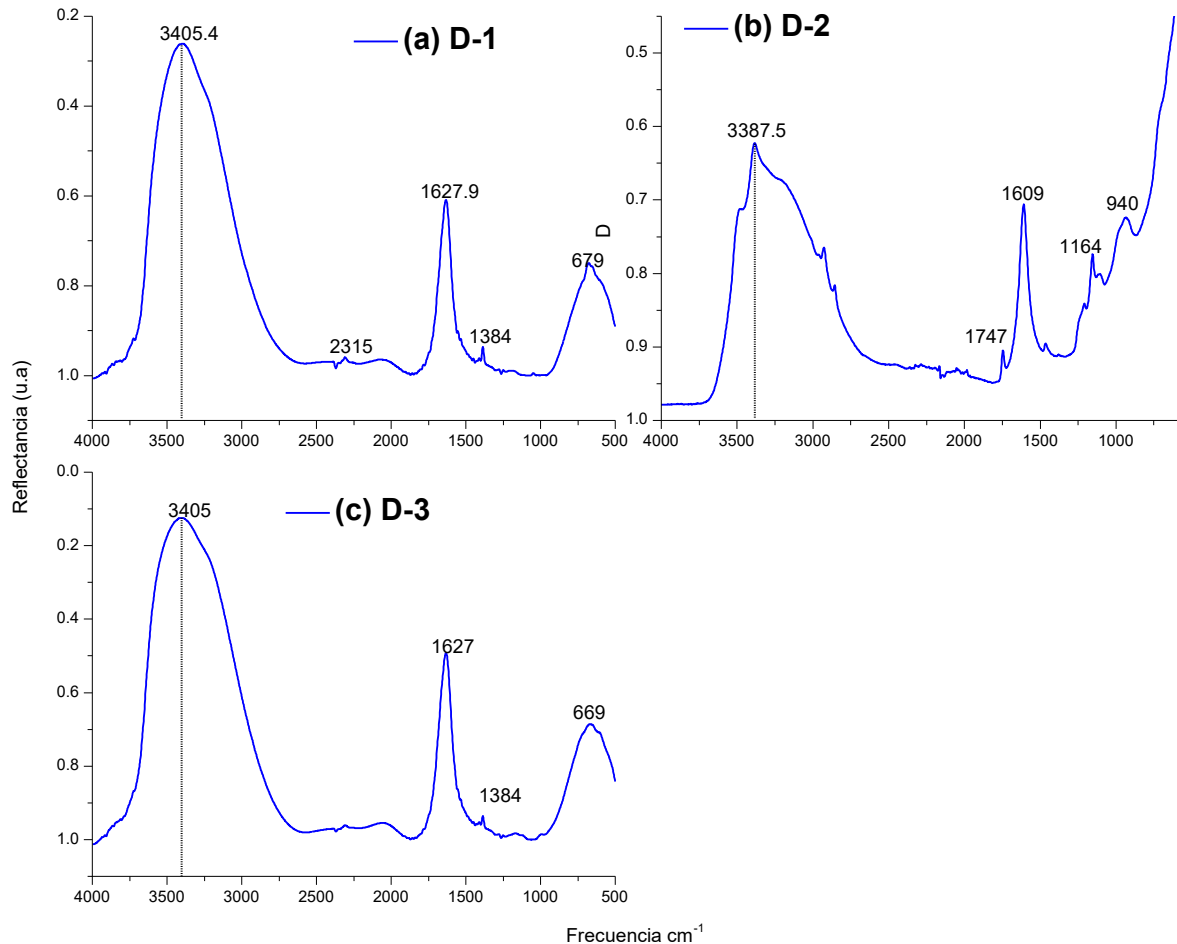


Figura 5.12. Espectros infrarrojos de transformada de Fourier que representan a los sistemas de óxidos obtenidos de $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidos mediante síntesis oxido-reducción (a) condiciones atmosféricas, (b) condiciones de vacío y (c) atmósfera de helio.





Además, al relacionar los resultados obtenidos en la espectroscopía, podemos referirnos también al sistema E-1 obtenido por técnica sol-gel, observando de igual manera, que las bandas reflectadas son similares con las obtenidas en D-1 y D-3, lo que muestra que ambas síntesis son congruentes en la obtención de los óxidos.

5.2.2. Análisis TGA/DSC

Para determinar el comportamiento másico de los polvos obtenidos por esta síntesis, se recurrió una vez más a la caracterización TGA/DSC, cuya gráfica está indicada en la figura 5.13 para las condiciones D-2 y D-3. En el análisis TG, se observa una pérdida del 50% en el peso en forma continua hasta los 685 °C para el material D-2; tal como se ha discutido anteriormente, este comportamiento indica la descomposición de material, en este caso, y analizando la ecuación dominante de obtención de los aluminatos de níquel (ecuación 21), puede relacionarse con la respectiva descomposición del óxido de níquel, el cual se conjuga con la alúmina nanométrica y forma la fase incipiente de NiAl_2O_3 . Las pérdidas de peso en las condiciones D-3 difieren un poco, ya que se observa un primer declive a 250 °C con una pérdida del 30% de peso, esto está influenciado por la evaporación de solvente para continuar con una aparente ganancia en masa de los 400 °C a los 700 °C, lo que nuevamente nos indica el rango de temperaturas en los que se forma el óxido tipo espinela de níquel-aluminio, el proceso se termina a una temperatura de 1000 °C en donde la pérdida observable de peso corresponde a un 70% para las condiciones D-2 y un 52% para las condiciones D-3.

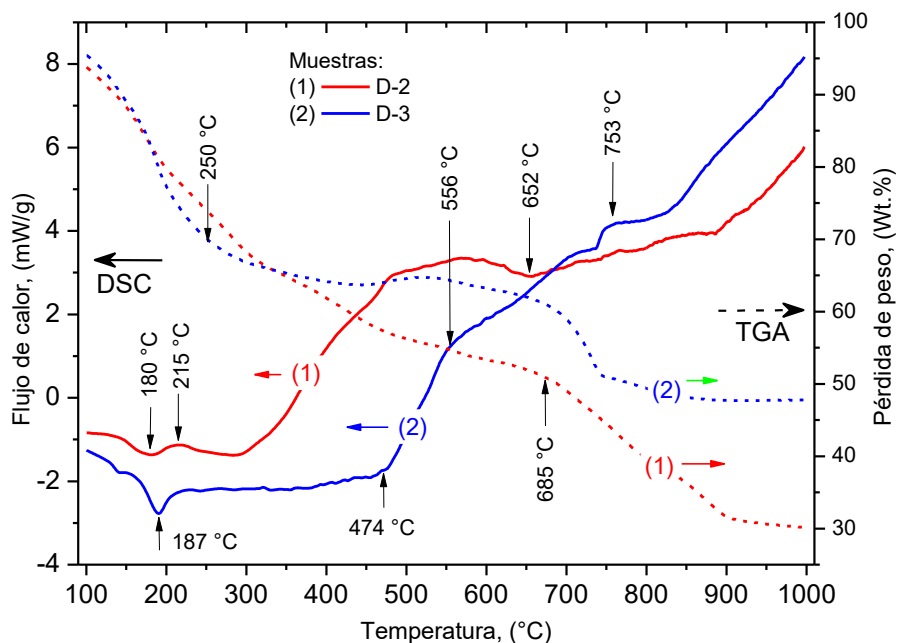


Figura 5.137. Curvas obtenidas del análisis termo-gravimétrico y calorimétrico diferencial TGA/DSC. Síntesis redox a condiciones de vacío (D-2) y a condiciones de gas inerte (D-3).





Dados estos resultados, se demuestra la importancia de la atmósfera en las síntesis químicas y como la presencia de helio favorece la formación de la fase NiAl_2O_3 .

La calorimetría diferencial de barrido también nos indica que en la condición D-2, los eventos de evaporación de solvente a $180\text{ }^\circ\text{C}$, presentando una absorción continua de calor hasta los $479\text{ }^\circ\text{C}$ representando la descomposición térmica de cristalización de los óxidos presentes para conformar la fase aluminato a $652\text{ }^\circ\text{C}$; mientras que el comportamiento térmico de la especie obtenida a condiciones de atmósfera de helio (D-3) muestra el pico de evaporación de solvente a $187\text{ }^\circ\text{C}$ y descomposición de óxidos a $474\text{ }^\circ\text{C}$, aumentando progresivamente el flujo de calor hasta $753\text{ }^\circ\text{C}$ donde una transformación de fase se lleva a cabo en el material.

Los tratamientos térmicos para el material obtenido por síntesis óxido-reducción se determinaron de $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para las condiciones D-1, de $650\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ y $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para las condiciones D-2 y de $550\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para las condiciones D-3.

5.2.3. Caracterización XRD

La identificación mediante XRD se indica en la figura 5.14; observando las composiciones de los sistemas de óxidos obtenidos.

En condiciones D-1 a $600\text{ }^\circ\text{C}$, se observa que la fase mayoritaria es el óxido de níquel (NiO), claramente se demuestra la importancia de la temperatura de sinterización, ya que en las mismas condiciones de síntesis (atmosféricas) pero a una temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ la composición principal del material está determinado por la presencia de los cristales de la espinela y que están relacionadas con los ángulos en $2\theta = 31.33^\circ, 45.06^\circ, 55.79^\circ, 59.57^\circ, 65.47^\circ, 77.81^\circ$ y 83.09° . La síntesis a vacío (D-2) deja ver que a una temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ se forma mayor cantidad del aluminato de níquel que la comparada a condiciones atmosféricas, la fase de óxido de níquel sigue presente, aunque las proporciones se encuentran más equilibradas en estas condiciones, continuando con esta proporción a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y nuevamente observando que el factor de temperatura es determinante al corroborar que la proporción de la fase del aluminato de níquel se incrementa a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

De forma interesante, los difractogramas representativos para la síntesis a condiciones D-3 (atmósfera de helio) muestran que a una temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ se forma una fase cristalina única de NiO , lo que se asocia con formación de nanopartículas de la estructura espinela; a $700\text{ }^\circ\text{C}$ los picos relacionados a esta fase incrementan intensidad, pero aparecen con una amplitud que sugiere tamaños pequeños de partículas, mientras que a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, la fase aluminato incrementa su proporción en el material. Esto comprueba que las temperaturas más altas muestran tasas de nucleación bajas, ya que los núcleos de las fases NiO aumentan hasta que interactúan con el aluminio convirtiéndose en estructuras cristalinas de aluminatos a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [106].

Los resultados de los espectrogramas de XRD y los patrones de difracción de las muestras obtenidas (NiO y NiAl_2O_4) en el rango de 20 a 90° en 2θ indican los picos en $31.3, 37.1, 38.75, 45.3, 55.96, 59.9$ y 65.6° (COD 9006011) y los picos en $37.2, 43.1, 62.9, 75.2$ y 79.3° (COD 1010095), que se relacionan adecuadamente a los de la estructura de espinela cúbica del NiAl_2O_4





(grupo espacial $Fd3m$) y NiO (grupo espacial $Fm3m$) en fases cúbicas, respectivamente. La difracción $NiAl_2O_4$ mostró (220), (311), (400), (422), (511) y (440) índices de Miller que correspondían a la estructura de la espinela a las temperaturas de sinterización de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

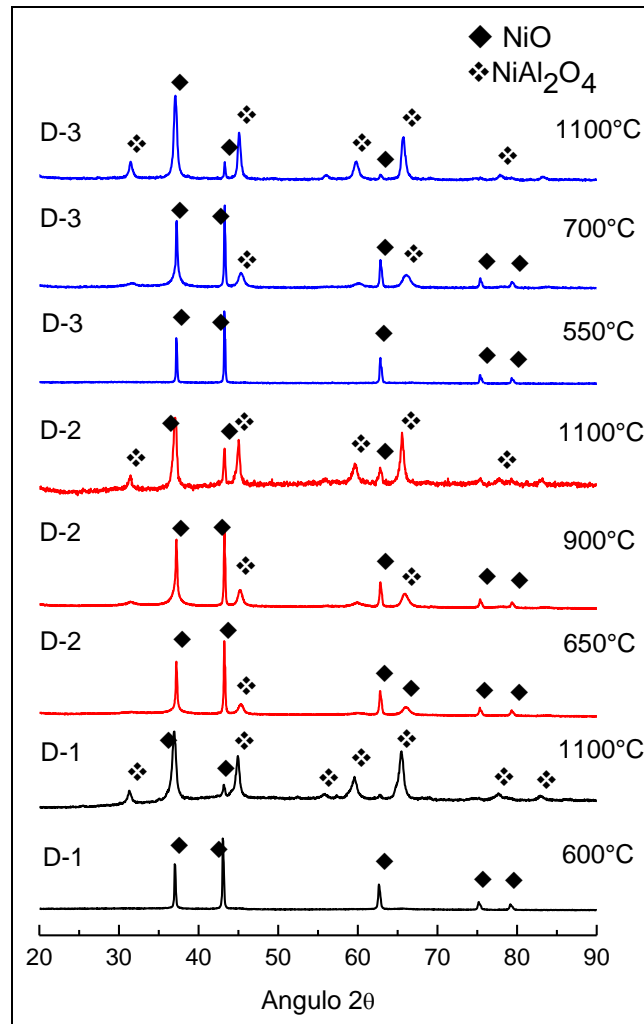


Figura 5.14. Difractogramas de rayos X obtenidos en la síntesis por óxido-reducción para el sistema $NiO-Al_2O_3$, obtenidas por condiciones D-1, D-2 y D-3 y sus respectivos tratamientos térmicos.

5.2.4. Caracterización SEM

Las morfologías de las partículas obtenidas también se definen en función de las temperaturas de tratamiento térmico, así como de las atmósferas bajo las cuales se realizaron las síntesis químicas. En la figura 5.15 se muestran las microfotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido para el sistema de óxidos D-1 con tratamiento térmico de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, en donde se determina la homogeneidad de la muestra y el tamaño de partícula nanométrico para el óxido espinela.



Cuando se cambia la atmósfera abierta a una con inclusión de vacío se observa que el tamaño de partícula decrece significativamente al aumentar la temperatura de sinterización, los cristales de NiO son visibles a una temperatura de 650 °C, mientras que los de la espinela se encuentran adheridos en la superficie mostrando tamaños de partícula nanométricos (figura 5.16 a y b), cuando la temperatura se incrementa a 900 °C, la fase de NiO disminuye y las nanopartículas de NiAl₂O₄ se aglomeran en cúmulos con morfología esférica, mientras que a 1100 °C de tratamiento térmico, la fase se vuelve homogénea, favoreciendo la formación del aluminato de níquel con tamaños de partícula muy pequeños (figura 5.16 f).

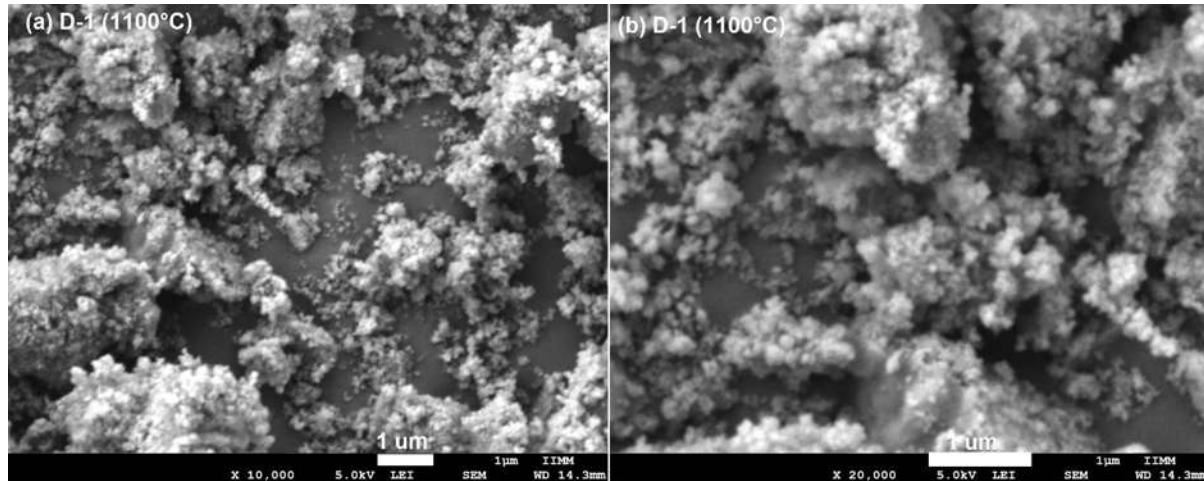


Figura 5.15. Morfología del sistema de óxidos NiO-Al₂O₃ sintetizadas por el método óxido-reducción a condiciones ambiente (D-1), con tratamiento térmico de 1100 °C se observa una fase homogénea conformada principalmente por el aluminato de níquel.

Para la síntesis D-3 a 550 °C se identifican las fases de NiO y NiAl₂O₄ de acuerdo a los resultados de XRD. En la figura 5.17 se muestra su morfología. Las partículas más brillantes se identificaron como la fase de NiO mediante el modo de electrones retrodispersados (BSE), los cuales mostraron una partícula de tamaño máximo aproximado de 1 µm, mientras que el aglomerado de partículas más oscuras se identificó como la fase de NiAl₂O₄, en el aumento de x20000 se identifican las nanopartículas presentes de NiO y NiAl₂O₄ (figura b, en modo de electrones secundarios, SE).

La morfología y el tamaño de las partículas también se pueden ver en esta fase, mientras que las nanopartículas de aluminuro de níquel se observaron como aglomerado y forma amorfa y las partículas de óxido de níquel bien definidas como microestructura cúbica.

A una temperatura de sinterización de 700 °C, los resultados de SEM mostraron la modificación del grano de las nanopartículas de NiAl₂O₄ debido al crecimiento del cristal, además de observarse una fase más homogénea. La figura 5.18 muestra la morfología de las partículas obtenidas en donde se observa que las partículas de NiO crecieron a diferentes dimensiones, con tamaños menores de 1 µm, pero con morfología bien definida, mientras que la fase del aluminato de níquel tiene un tamaño de partícula alrededor de 50 nm.

En las condiciones de sinterización a 1100 °C (figura 5.19), la morfología de los polvos se observa homogéneo, particularmente para la fase de la fase espinela cuyas aglomeraciones de partículas





tienen un tamaño de 0.5 μm y menores (figura a), la fase de NiO no se aprecia, incluso con aumentos mayores de $\times 70000$ (b) en donde se aprecia el tamaño de partícula cercano a los 100 nm.

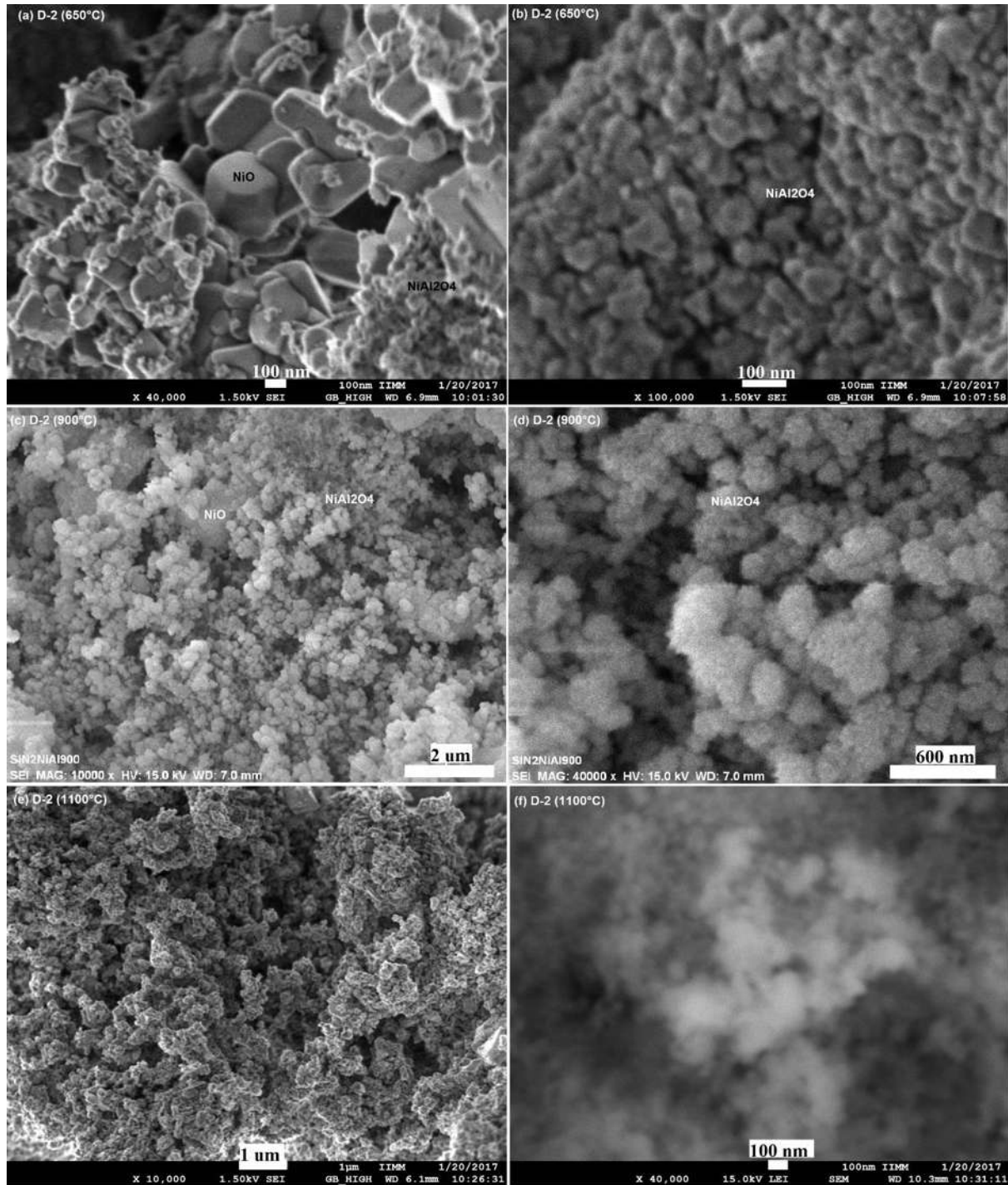


Figura 5.16. Morfología del sistema de óxidos NiO-Al₂O₃ sintetizadas por el método óxido-reducción a condiciones de vacío (D-2).



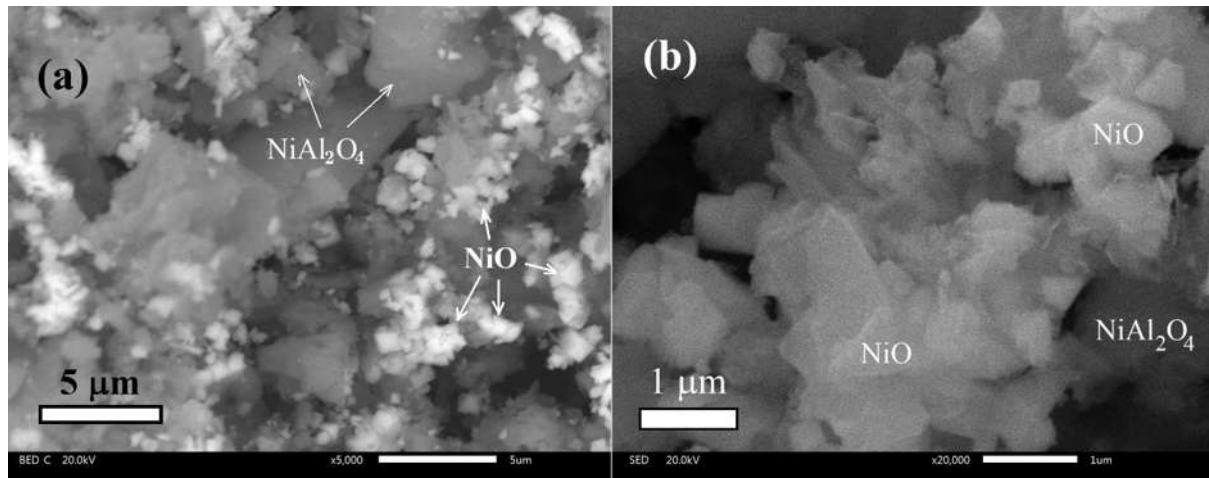


Figura 5.17. Morfología del sistema de óxidos NiO-Al₂O₃ sintetizadas por el método óxido-reducción a condiciones de atmósfera de helio (D-3), sinterizada a 550 °C (a) Análisis BSE a una magnificación de x5000 y (b) acercamiento de las partículas a x20000.

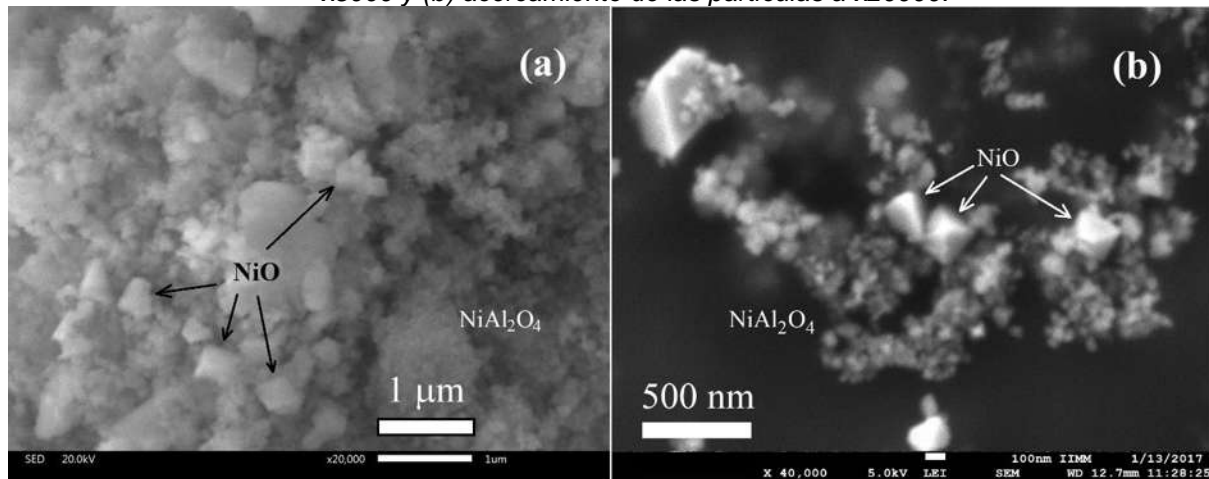


Figura 5.18. Morfología del sistema de óxidos NiO-Al₂O₃ sintetizadas por el método óxido-reducción a condiciones de atmósfera de helio (D-3), sinterizada a 700 °C (a) Vista general de la muestra en modo SE y (b) Análisis BSE en acercamiento de las partículas a x40000.

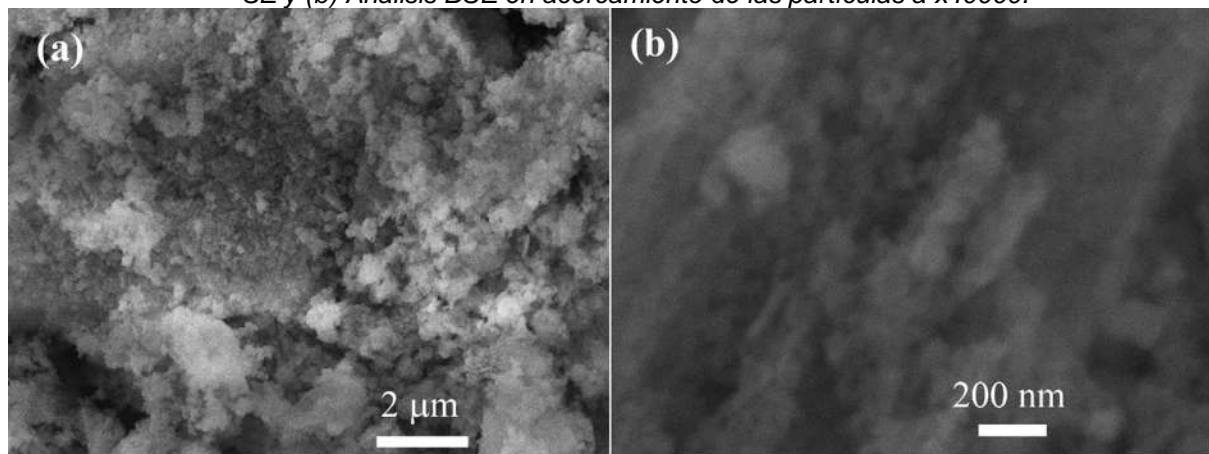


Figura 5.19. Morfología del sistema de óxidos NiO-Al₂O₃ sintetizadas por el método óxido-reducción a condiciones de atmósfera de helio (D-3), sinterizada a 1100 °C (a) Vista general de la muestra y (b) Análisis BSE acercamiento de las partículas a x70000.





De acuerdo al mapeo elemental (figura 5.20), no se refiere evidencia clara de partículas con alta composición de NiO, asociándose con el aluminato de níquel como fase principal.

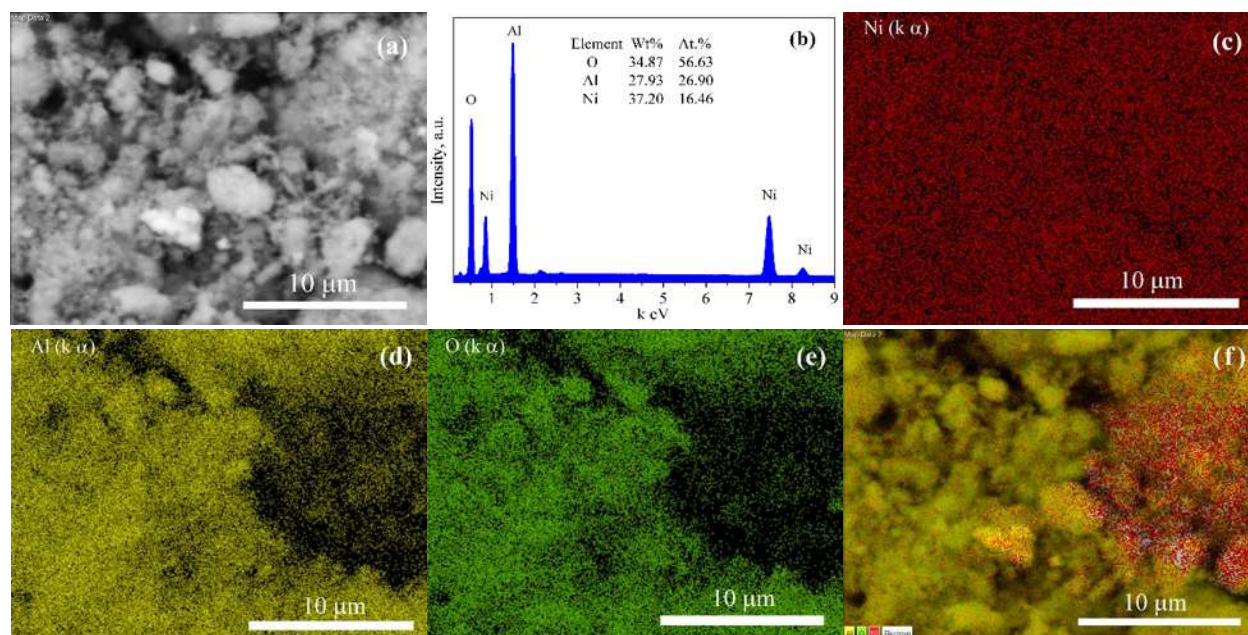


Figura 5.20. Mapeo elemental de la muestra D-3 sinterizada a 1100 °C. (a) Imagen general de la muestra, (b) Análisis EDS. Mapeo elemental químico de (c) Ni, (d) Al, (e) O, y (f) Imagen sobrepuesta del mapeo elemental.

5.2.5. Análisis XPS

Dadas las características de la muestra D-3 (1100 °C), se realizó un análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en tres regiones diferentes las cuales se expresan en las figuras 5.21 y 5.22. El promedio de las concentraciones (% en peso) del análisis representa para Al 2p = 47.8, O 1s = 32.2, Ni 2p = 13.4 y C 1s = 6.7. Los elementos se ilustran en la figura 5.21. La presencia de los picos relacionados con Na 1s y Cl 2p se asoció a residuos de sales derivada de alguna contaminación en la muestra, sin embargo, no es representativo del material. El valor de la energía de unión (BE) para la especie de Ni 2p a 855 eV indica la presencia de Ni²⁺, lo que confirma la presencia de partículas NiO. La energía de enlace a 68 eV se asigna a la especie Ni 3p, mientras que la de 75 eV se asocia a la especie Al 2p (figura 5.24 a), estos valores muestran la formación del aluminato de níquel.

Debido a la muestra se secó al aire; se esperaba que la presencia del carbono estuviera presente en forma de especies carbonosas (CO, CO₂). Estos compuestos se identificaron por los dos picos de C-C y el CO / CO₂ adsorbido a 284.3 eV (figura 5.22 b) de acuerdo con los resultados informados por Burke et al. [107], donde se agregaron las regiones C 1s de las exploraciones de la encuesta para C-C, C-O y C = O y se ajustaron a la curva final obtenida de sus datos sin procesar.



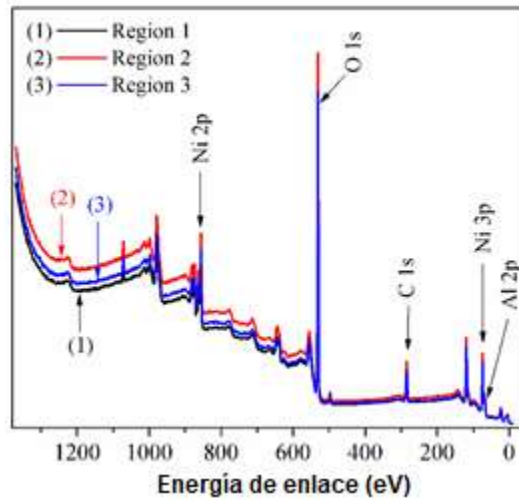


Figura 5.21. Curvas XPS en tres regiones de la muestra D-3 sinterizada a 1100 °C.

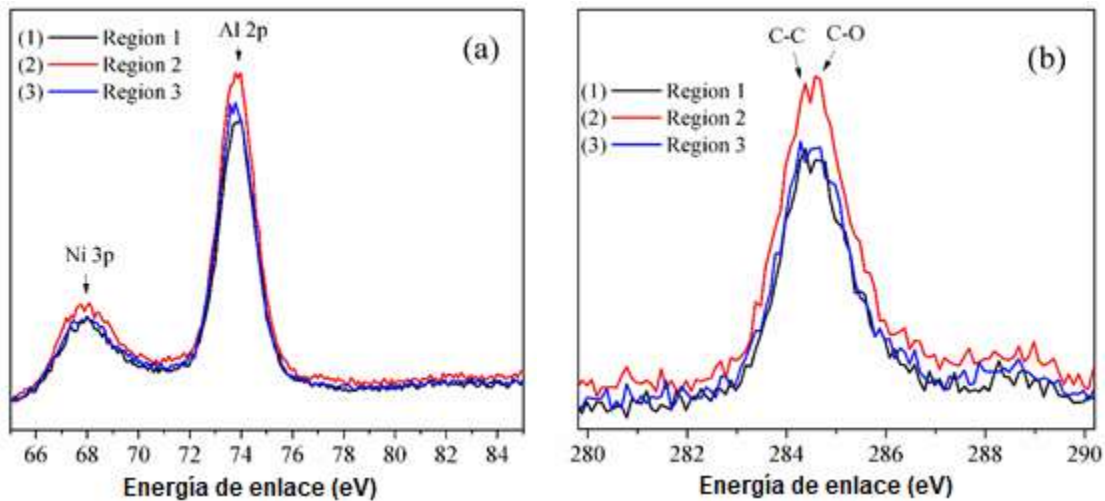


Figura 5.22. Curvas XPS para las especies (a) Ni 3p – Al 2p asociada a la formación de la fase $NiAl_2O_4$, y (b) enlaces de carbono asociadas a las especies carbonosas.

5.2.6. Caracterización TEM

Las imágenes obtenidas por TEM se proporcionan en la figura 5.23, las muestras observadas por esta técnica son las referidas a las sinterizaciones de 1100 °C, en ellas se observa el tamaño nanométrico de las partículas obtenidas por este método. Mediante el análisis HRTEM de la especie D-3 a 1100 °C, se obtiene un valor de una distancia interplanar de 2.7 nm, las cuales corresponden a un valor de 2.8 Å e indican el plano cristalográfico $(\bar{2} \bar{2} 0)$ de la fase aluminato de níquel, y que difracta en el ángulo de 31.43° en 2θ de acuerdo al patrón COD 9006027.



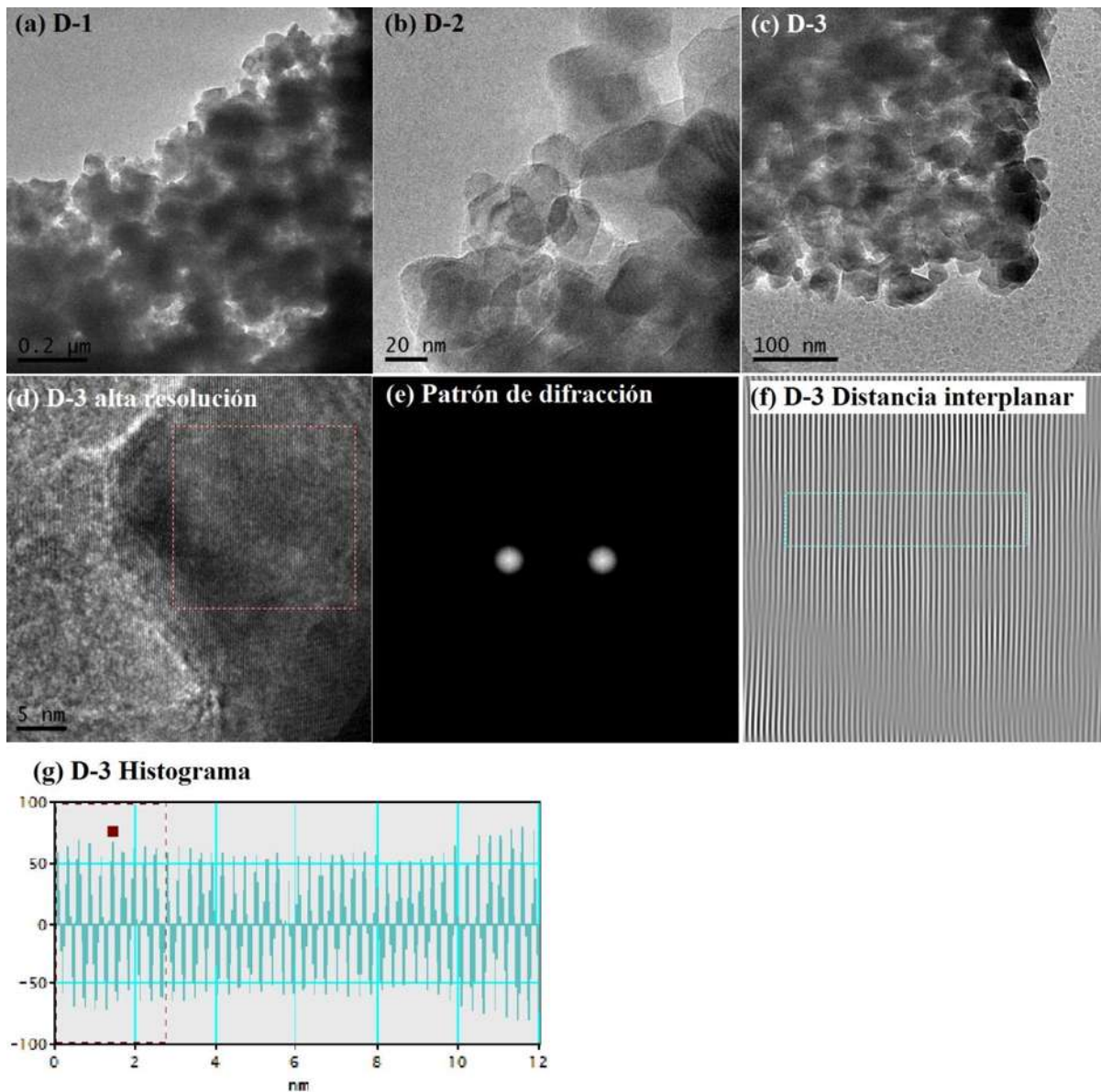


Figura 5.23. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM). (a, b y c) Morfologías de los sistemas D-1, D-2 y D-3; (d) HRTEM para el sistema D-3; (e) Patrón de difracción cristalográfico, (f) Distancia interplanar y, (g) Histograma de 2.8 Å.

5.2.7. Obtención y caracterización de los materiales compuestos

5.2.7.1. Matriz policaprolactona (PCL)

El material compuesto D-2 (1100 °C)/PCL se representa en la figura 5.24, en (a) se observa la topografía representativa del polímero mientras que en un acercamiento a x5000, se distinguen las partículas de refuerzo que están embebidas en la matriz así como la rugosidad del material.



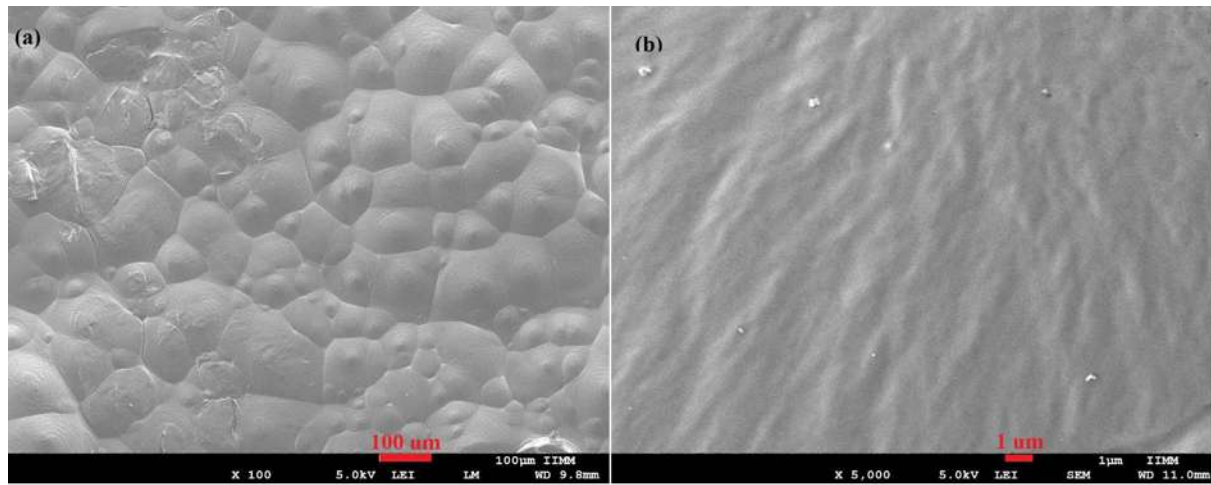


Figura 5.24. Material compuesto D-2 (1100 °C)/PCL. (a) Superficie del material, (b) rugosidad del polímero y partículas de refuerzo.



Capítulo VI. Conclusiones, aplicaciones y trabajo futuro

6.1. Conclusiones

Este documento analiza la síntesis y caracterización de materiales compuestos nanoestructurados polímero-óxido metálico mediante métodos sencillos, económicos y de interés ambiental, al usar como precursor de síntesis un material comercial como lo es el papel aluminio.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las síntesis de los sistemas de óxidos base alúmina se concluye que la atmósfera y la temperatura de sinterización son determinantes para las propiedades de las partículas que conforman el sistema.

Bajo condiciones atmosféricas, los sistemas en general presentaron un mayor desorden en el crecimiento de partículas, como el poco control de la cantidad de oxígeno en la síntesis que propicia la formación aleatoria de estructuras de material, encontrándose diversas morfologías. Cuando se aplica una atmósfera de vacío, la obtención de los materiales se vuelve homogéneo y con tamaños particulados de menor tamaño. El control de la atmósfera con gas inerte (He), hace que la cantidad de oxígeno presente en la síntesis, oriente a una homogeneidad en las morfologías presentadas en los sistemas de óxidos, y en el tamaño de partícula, los cuales tienden a ser del orden de los nanómetros.

En la tabla 11 se muestra la comparativa de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$; donde se expresan las principales características de las partículas obtenidas mediante las síntesis realizadas, así como la atmósfera y el tratamiento térmico, como forma de resumen visual y claro de los resultados descritos en este documento.

En la síntesis de los materiales compuestos, se observó la formación de microporos asociados a la matriz de los polímeros, este efecto se describe como la promoción de la contracción de la membrana de la matriz polimérica la cual tiene a formar cristalinidad en una proporción de la red, formando las porosidades y sendas descritas en los materiales compuestos obtenidos. Este resultado, potencializa la aplicación de estos materiales en el área biomédica, como andamios en ingeniería de tejidos, donde se permite a través el transporte controlado de masa debido a la microestructura porosa.



Tabla 11. Comparativa de los sistemas de óxidos obtenidos por método sol-gel y óxido-reducción y sus respectivos tratamientos térmicos.

Sistema $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (Hematita-Corindón)														
(°C)	Sol-gel					Óxido-reducción					R-3			
	S-1	S-2		S-3		R-1		R-2			700	1100		
Fases distinguibles	800	1100	600	1100	600	1100	400	800	1100	550	700	1100	700	1100
Morfología	Dendrita / Partícula	Esférica/ Partícula	Piramidal/ Partícula	Amorfa/ Partícula	--	Partícula	Partícula/ Rod	Esférica/ Rod, Esponjas	Red compleja y densa	Amorfo	Partícula	Partícula	Partícula/ Esponja	Partícula/ Esponja
Tamaño partícula	5µm/ nano	2µm/ nano	3µm/ nano	3µm/ nano	--	3µm/ nano	--	1µm/ 12.63µm, nano	--	--	nano	150 nm	nano	1µm/ nano
Homogéneo	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	Sí	Sí	No	Sí	Sí	Sí
Mr (emu/g)		124.79		50.42		47.65			110.33			38.96		91.68
Sistema $TiO_2-Al_2O_3$ (Ti0.984 Al0.016 O1.992 – Ti0.25 Al1.75 O3) (Rutilo-Corindón)														
(°C)	Sol-gel					Óxido-reducción					O-3			
	G-1	G-2		G-3		O-1		O-2			550	1100		
Fases distinguibles	600	1100	350	1100	650	1100	600	1100	1100	500	1100	1100	550	1100
Morfología	Amorfo	Densa/ Partícula	Partículas	Estructura densa	Amorfo	Cristales adheridos	Agglomerado partículas	Placa cristalina/ Partículas	Placa cristalina/ Partículas	Agglomerado partículas	Placa cristalina/ Partículas	Placa cristalina/ Partículas	Agglomerado partículas	Placa cristalina/ Partículas
Tamaño partícula	nano	nano	10µm/ nano	100µm	--	--	nano	nano	715 nm/ 257 nm	nano	715 nm/ 257 nm	--	--	133 nm
Homogéneo	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Mr (emu/g)						4.38								
Sistema $NiO-Al_2O_3$ (NiO-NiAl ₂ O ₄)														
(°C)	Sol-gel					Óxido-reducción					D-3			
	E-1	E-2		E-3		D-1		D-2			550	1100		
Fases distinguibles	600	1100	600	800	800	1100	1100	1100	900	650	900	1100	550	700
Morfología	Cúbica/ Amorfa	Partícula	Cúbica/ Partícula	Cúbica/ Partícula	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Partículas	Partícula	Partículas	Partículas	Cúbica/ Partícula	Cúbica/ Partícula
Tamaño partícula	1µm/ nano	nano	3µm/ nano	3µm/ nano	0.5µm/ nano	nano	nano	nano	nano	1µm/ nano	nano	nano	1µm/ nano	<1µm/ 50 nm
Homogéneo	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Mr (emu/g)						0.1264								





El estudio de los mecanismos de corrosión de los recubrimientos compuestos muestra en forma general, un comportamiento de activación en las etapas iniciales, seguido de un comportamiento de corriente límite provocado por la barrera física formada por los recubrimientos, afectando el tiempo de difusión de las especies a través del espesor de la escala. En este análisis es posible identificar que el efecto del tratamiento térmico que reciben los sistemas de óxidos es un factor relevante en el comportamiento de polarización, ya que los mejores resultados se observan para los recubrimientos con sinterizaciones de 1100 °C, este comportamiento se asocia a la estructura cristalina, homogeneidad y tamaño de los polvos lo que promueve un mejor enlace con la matriz polimérica.

Al incrementar la cantidad de refuerzo en el material compuesto a 3.0 wt.% se observa una disminución en los valores del módulo de impedancia, lo que sugiere que se modifica la microestructura por el aumento de las adiciones de partículas inorgánicas a la matriz de PCL promoviendo la disminución de la resistencia de impedancia, pero manteniendo similar el mecanismo de corrosión, con una diferencia en el mecanismo de difusión.

Los mecanismos de corrosión observados se asocian al efecto de las morfologías microestructurales en el comportamiento del recubrimiento, similar a un electrodo con una microestructura con dos capas porosas superpuestas y que actúa como barrera contra la difusión de electrones y iones, reduciendo las reacciones electroquímicas en la interfaz metálica.

6.2. Posibles aplicaciones

Los materiales presentados en este proyecto, presentan diversas aplicaciones; esto, es derivado de la amplia diversidad de propiedades que se encontraron en el diseño de los sistemas de óxidos, así como de sus combinaciones con los materiales poliméricos. De tal forma, los compuestos presentados pueden ser una alternativa en tratamiento de aguas, industria médica, farmacéutica y cosmética.

La hematita, por ejemplo, tiene aplicaciones importantes en el ámbito de la industria metalúrgica ya que se utiliza frecuentemente como materia prima en las industrias del acero y del hierro, además de que su uso en polvo se puede también enfocar al pulido de joyas y lentes; de acuerdo a la bibliografía [108] el dióxido de titanio puede presentar propiedades antibacteriales mediante ciertos procesos de fotoactivación, además de ser ampliamente conocido que protegen de las radiaciones UV y a que se ha estudiado su uso como materiales de limpieza o anti-empañamiento; mientras que los sistemas aluminato de níquel obtenido han encontrado una fuerte aplicación en el área de catálisis.

6.2.1. Biomedicina

El uso de nanopartículas magnéticas dentro del campo de la biomedicina ha estado en auge desde 1990. El hecho de que el hierro sea fácilmente metabolizado dentro del cuerpo lo hacen





interesante desde el punto de vista biomédico. Los estudios que han tomado mayor auge en la actualidad radican en aplicaciones como liberación y administración de fármacos, y dadas las características de comportamiento magnético que presentaron los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden perfilar su uso en la modificación del paramagnetismo para destruir células cancerosas mediante hipertermia o como agentes de contraste en resonancia magnética.

El sistema de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ descrito en este proyecto, puede analizarse como antibacterial o para conocer su efecto en las bacterias como *E-coli* y células tumorales de cáncer.

Debido a las características presentadas el material compuesto formado por policaprolactona y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un alto potencial en aplicaciones biomédicas en donde el comportamiento ferromagnético suave, la evolución de la red porosa del material cuando está en contacto con la solución salina de Hank y los resultados electroquímicos que muestran una clara mejoría en la resistencia a la corrosión respecto al sustrato de acero inoxidable, lo hacen un material altamente interesante para estudios en este sector.

6.2.2. Catálisis

En el ámbito catalítico, el sistema de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede considerarse como agente de recuperación y reactivación de catalizadores, sobre todo, por tratarse de materiales eficientes y económicos, su empleo puede estar asociado a utilizarse en la conversión del monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas, en la deshidrogenación del etilbenceno a estireno y en la deshidrogenación oxidativa del buteno al butadieno. Su estudio se ha extendido en las reacciones fotocatalíticas como lo es la degradación de contaminantes en medio acuoso como los compuestos orgánicos y colorantes textiles y en la producción de hidrógeno a través de la escisión fotocatalítica del agua mediante la transferencia de protones a la molécula de agua para formar H_2 [109].

El reformado catalítico de metano con CO_2 implican un alto riesgo de acumulación de carbón por craqueo de metano, por lo que el problema requiere el uso de catalizadores con resistencia a la acumulación de carbón; la importancia del sistema del óxido de espinela aluminato de níquel y la facilidad de obtención del material en tamaño nanométrico, hacen que este material encuentre una muy alta aplicación en esta área tan compleja de la industria química.

6.3. Trabajos futuros

1. Caracterizaciones ópticas y eléctricas de los materiales
2. Caracterizaciones de conductividad térmica
3. Caracterizaciones de citotoxicidad
4. Inclusión de fármacos en las matrices porosas de alúmina
5. Caracterizaciones mecánicas de los materiales compuestos





6. Estudios de los mecanismos de corrosión de los sistemas compuestos restantes, y estudios en otros medios electrolíticos

Publicaciones

1. Synthesis and characterization of nickel aluminate nanoparticles; *Materials Research Express* (2018), DOI: 10.1088/2053-1591/aae6af
2. Chemical reduction of iron aluminum powders; *Characterization of Metals and Alloys* (2016), Part of DOI: 10.1007/978-3-319-31694-9_20

Referencias

- [1] Hunt, W.H., *Nanomaterials: Nomenclature, Novelty, and Necessity*. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, pp. 13-18 (2004).
- [2] Bayramov, A.A., *Environmental Risk Assessment of Nanomaterials*. *NATO Science for Peace and Security Series -C: Environmental Security*. Springer, p.p. 317-325 (2009). DOI 10.1007/978-1-4020-9491-0_25
- [3] Fahlman, B.D., *Nanomaterials. Materials Chemistry*. Springer, Dordrecht, p.p. 275-356 (2007). DOI 10.1007/978-1-4020-6120-2_6
- [4] Habib, A.H., Ondeck, C.L., Chaudhary, P., Bockstaller, M.R., and McHenry, M.E. Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer chemotherapy. *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, pp. 2012–2015 (2008). DOI 10.1063/1.2830975
- [5] Kemp, M.M., Kumar, A., Mousa, S., Park, T-J., Ajayan, P., Kubotera, N., Mousa, S.A., and Linhardt, R.J. Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Stabilized with Glycosaminoglycans Having Distinctive Biological Activities. *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 3, pp. 589–595 (2009). DOI 10.1021/bm801266t
- [6] Christides, C., and Speliotis, T. Exchange bias and negative magnetoresistance in [Co/Bi/Co]/IrMn thin films]. *J. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 1, pp. 65–68 (2010). DOI 10.1016/j.jmmm.2009.08.027
- [7] CIMAV, FUNTEC, and Secretaría de Economía. *Diagnóstico y Prospectiva de la Nanotecnología en México*. (2008).
- [8] Maturana-Sepúlveda, A.O., and Palza-Cordero, H. Estudio preliminar de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso para su utilización en catálisis. Tesis de Ingeniería civil-química. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología (2012).
- [9] Wu, J., Cao, J., Han, W., Janotti, A., and Kim, H. *Functional Metal Oxide Nanostructures*. Springer, vol. 149. (2012). DOI 10.1007/978-1-4419-9931-3





- [10] Fernández-García, M., and Rodríguez, J.A. Metal Oxide Nanoparticles. *Nanomater. Inorg. Bioinorg. Perspect.*, p. 60 (2007). DOI 10.1002/0470862106.ia377
- [11] Benítez-Guerrero, M., Pérez-Maqueda, L.A., Castro, P.P., and Pascual-Cosp, J. Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 52, no. 6, pp. 251–267, (2013). DOI 10.3989/cyv.322013
- [12] Treccani, L., Klein, T.Y., Meder, F., Pardun, K., and Rezwan, K. Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 7, pp. 7115–7150 (2013). DOI 10.1016/j.actbio.2013.03.036
- [13] Zhang, H., Liu, X., Jiang, Y., Gao, L., Yu, L., Lin, N., He, Y., and Liu, C.T. Direct separation of arsenic and antimony oxides by high-temperature filtration with porous FeAl intermetallic. *J. Hazard. Mater.*, vol. 338, pp. 364–371 (2017). DOI 10.1016/j.jhazmat.2017.05.049
- [14] Padmaja, P., Warriar, K.G.K., Padmanabhan, M., and Wunderlich, W. High surface area sol-gel alumina-titania nanocatalyst. *J. Sol-Gel Sci Technol.*, pp. 88–96 (2009). DOI 10.1007/s10971-009-1998-y
- [15] Vega-Martínez, V. Fabricación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados Obtenidos Mediante Técnicas Electroquímicas. Tesis Doctoral en Ciencias y Tecnología de Materiales. Univ. Oviedo, p. 231 (2012).
- [16] Vicario-Gomez, I. Influence of nano-particles of alumina (Al₂O₃) and titanium di-boride (TiB₂) on the microstructure and properties of the alloy Al-Cu 3-Fe1-Si9 for foundry applications to high pressure. *Materials chemistry. Université Sciences et Technologies* (2012).
- [17] Luches, P. Ultrathin Transition Metal Oxide Films. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry. Elsevier*, (2018). DOI 10.1016/B978-0-12-409547-2.12869-0
- [18] Kalantar-zadeh, K., Ou, J.Z., Daeneke, T., Mitchell, A., Sasaki, T., and Fuhrer, M.S. Two dimensional and layered transition metal oxides. *Appl. Mater. Today*, vol. 5, pp. 73–89 (2016). DOI 10.1016/j.apmt.2016.09.012
- [19] Sadowska, M., Adamczyk, Z., and Nattich-Rak, M. Formation of hematite nanoparticle monolayers of controlled coverage and structure at polymeric microparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 505, pp. 509–518 (2017). DOI 10.1016/j.jcis.2017.06.031
- [20] Ramasami, A.K., Ravishankar, T.N., Sureshkumar, K., Reddy, M.V., Chowdari, B.V.R., Ramakrishnappa, T., and Balakrishna, G.R. Synthesis, Exploration of Energy Storage and Electrochemical Sensing Properties of Hematite Nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, vol. 671, pp. 552–559 (2016). DOI 10.1016/j.jallcom.2016.02.050
- [21] Alagiri, M., and Hamid, S.B.A. Sol-gel synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles and its photocatalytic application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 74, no. 3, pp. 783–789 (2015). DOI 10.1007/s10971-015-3663-y
- [22] Ruzicka, J.Y. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles: phase, morphology and size control. Doctoral Thesis. University of Canterbury (2013).





- [23] Akbari, A., Amini, M., Tarassoli, A., Eftekhari-Sis, B., Ghasemian, N., and Jabbari, E. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions. *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 14, pp. 19–48 (2018). DOI 10.1016/j.nanoso.2018.01.006
- [24] Arenas-Hernandez, A. Síntesis y Caracterización De Nanotubos De Dióxido De Titanio. Tesis de Maestría. Inst. Nac. Astrofísica, Óptica y Electrónica, p. 79 (2016).
- [25] Buono-Core, G.E., Tejos, M., Schrebler, R., Klahn, A., and Hill, R. Nickel Tropolonate Complexes as Precursors for the Direct Photodeposition of NiO Thin Films. *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 49, no. 3, pp. 223–226 (2004). DOI 10.4067/S0717-97072004000300006
- [26] Kofstad, P. Defects and transport properties of metal oxides. *Oxid. Met.*, vol. 44, no. 1–2, pp. 3–27 (1995). DOI 10.1007/BF01046721
- [27] Adler, D., and Feinleib, J. Electrical and optical properties of narrow-band materials. *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 8, pp. 3112–3134 (1970). DOI 10.1103/PhysRevB.2.3112
- [28] Gawande, M.B., Pandey, R.K., and Jayaram, R.V. Role of mixed metal oxides in catalysis science-versatile applications in organic synthesis. *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 6, p. 1113 (2012). DOI 10.1039/c2cy00490a
- [29] Itzhak, H., et al. The effect of pressure on the structure of NiAl₂O₄. *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 44, p. 10511 (2002). DOI 10.1088/0953-8984/14/44/324
- [30] Ragupathi, C., Vijaya, J.J., Surendhar, P., and Kennedy, L.J. Comparative investigation of nickel aluminate (NiAl₂O₄) nano and microstructures for the structural, optical and catalytic properties. *Polyhedron*, vol. 72, pp. 1-7 (2014). DOI 10.1016/j.poly.2014.01.013
- [31] Nazemi, M.K., Sheibani, S., Rashchi, F., Gonzalez-Delacruz, V.M., and Caballero, A. Preparation of nanostructured nickel aluminate spinel powder from spent NiO/Al₂O₃ catalyst by mechano-chemical synthesis. *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 6, pp. 833–838 (2012). DOI 10.1016/j.appt.2011.11.004
- [32] Ruiz-Briones, P. Nanopartículas Magnéticas para Tratamiento y Diagnóstico de Cáncer. Universidad Complutense. Facultad de Farmacia. p. 20 (2016).
- [33] Chamé-Fernández, K. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas. Tesis de Maestría. Centro de Investigaciones en Optica, A.C., p. 87 (2013).
- [34] Callister, W.D. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. Reverté, S.A. (1995).
- [35] Laboratorio de Materiales Magnéticos. Curso 2015/2016. Ciclo de Histéresis de Materiales Ferromagnéticos. p. 34 (2016).
- [36] Sagrario, M. Materiales magnéticos puros, compuestos e híbridos. Tesis Doctoral. Centro de Investigación en Química Aplicada., pp. 1–140 (2006).
- [37] Aradilla, D., Oliver, R., and Estrany, F. Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente. *Tec. Ind.*, pp. 1–8 (2012).





- [38] Chávez-Montes, W.M. Estudio de las propiedades termomecánicas del nanocomposito PLA/C30B con distintos pesos moleculares después de ser sometido a condiciones de intemperismo acelerado. Tesis Doctoral. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, p. 94 (2016).
- [39] Azimi, B., Nourpanah, P., Rabiee, M., and Arbab, S. Poly(ϵ -caprolactone) Fiber: An Overview. *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 9, no. 3 (2014).
- [40] Abedalwafa, M., Wang, F., Wang, L., and Li, C. Biodegradable Poly-Epsilon-Caprolactone (PCL) for Tissue Engineering Applications: A Review. *Rev. Adv. MAter. Sci.*, vol. 34, pp. 123–140 (2013).
- [41] Tran, P.A., Biswas, D.P., and O'Connor, A.J. Simple one-step method to produce titanium dioxide-polycaprolactone composite films with increased hydrophilicity, enhanced cellular interaction and improved degradation for skin tissue engineering. *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 18, pp. 6373–6382 (2014). DOI 10.1007/s10853-014-8364-3
- [42] Brito-Tineo, Y. Estudio de la Miscibilidad, Morfología y Degradación Hidrolítica de Mezclas Polidioxanona-Policaprolactona. Universidad Simón Bolívar. Maestría en Ingeniería de Materiales., p. 173 (2005).
- [43] Gooch, J.W. General Purpose Polystyrene. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer, p.339 (2011). DOI 10.1007/978-1-4419-6247-8_5477
- [44] Castrillón-García, M.M. Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas. Tesis de la Universidad de Zaragoza. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (2012).
- [45] Moral-Borque, A., Nogueira-López, M. Materiales de Última Generación y MAteriales Eficientes: Materiales Compuestos - Composites. ETSAG.UAH. (2007).
- [46] González, C., Vilatela, J.J., Molina-Aldareguía, J.M., Lopes, C.S., and Llorca, J. Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends. *Prog. Mater. Sci.*, vol. 89, pp. 194–251 (2017). DOI 10.1016/j.pmatsci.2017.04.005
- [47] Haldorai, Y., and Shim J.J. Fabrication of Metal Oxide-Polymer Hybrid Nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.*, vol. 267, pp. 249-282 (2014). DOI 10.1007/12_2014_285
- [48] Gupta, S., Sheikh, H.N., Kalsotra, B.L., Kumar, N., and Kumar, S. Magnetic Nanocomposites of Mixed Oxides of Iron and Barium Synthesized under Different Oxidative Environments. *Inorganic Materials*, vol. 44, no. 9, pp. 990-1008 (2008).
- [49] Mangual, J.O., Li, S., Ploehn, H.J., Ebner, A.D., and Ritter, J.A. Biodegradable nanocomposite magnetite stent for implant-assisted magnetic drug targeting. *J. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 20, pp. 3094–3100 (2010). DOI 10.1016/j.jmmm.2010.05.036
- [50] Erb, R.M., Libanori, R., Rothfuchs, N., and Studart, A.R. Composites reinforced in three dimensions by using low magnetic fields. *Science*, vol. 335, no. 6065, pp. 199–204 (2012). DOI 10.1126/science.1210822
- [51] Janani, I., Lakra, R., Kiran, M.S., and Korrapati, P.S. Selectivity and sensitivity of





- molybdenum oxide-polycaprolactone nanofiber composites on skin cancer: Preliminary in-vitro and in-vivo implications. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 49, no. April, pp. 60–71 (2018). DOI 10.1016/j.jtemb.2018.04.033
- [52] Ahmed, N., Ahmad, N.M., Fessi, H., and Elaissari, A. In vitro MRI of biodegradable hybrid (iron oxide/polycaprolactone) magnetic nanoparticles prepared via modified double emulsion evaporation mechanism. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 130, pp. 264–271 (2015). DOI 10.1016/j.colsurfb.2015.04.022
- [53] Khoshroo, K., Kashi, T.S., Shah, P., Tahriri, M., and Tayebi, L. 3-dimensional scaffolds based on PCL/titania nanotube fabricated via microsphere sintering. *Dent. Mater.*, vol. 32, p. e49 (2016). DOI 10.1016/j.dental.2016.08.100
- [54] Khoshroo, K., Jafarzadeh-Kashi, T.S., Moztafzadeh, F., Tahriri, M., Jazayeri, H.E., and Tayebi, L. Development of 3D PCL microsphere/TiO₂nanotube composite scaffolds for bone tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, pp. 586–598 (2017). DOI 10.1016/j.msec.2016.08.081
- [55] Mofokeng J.P., and Luyt, A.S. Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO₂as nanofiller. *Thermochim. Acta*, vol. 613, pp. 41–53 (2015). DOI 10.1016/j.tca.2015.05.019
- [56] Fahad, A., Abbas, Z., Zainuddin, M.F., Jabbar, S., and Yakubu, A.B. Dielectric Characterization of Oil Palm Fiber Reinforced Polycaprolactone-nickel Oxide Composite at Microwave Frequency. *Procedia Environ. Sci.*, vol. 30, pp. 273–278 (2015). DOI 10.1016/j.proenv.2015.10.049
- [57] Bhavsar, S., Patel, G.B., and Singh, N.L. Investigation of optical properties of aluminium oxide doped polystyrene polymer nanocomposite films. *Phys. B Condens. Matter*, vol. 533, no. 108, pp. 12–16 (2018). DOI 10.1016/j.physb.2017.12.055
- [58] Nazemosadat, S.M., Foroozmehr, E., and Badrossamay, M. Preparation of alumina/polystyrene core-shell composite powder via phase inversion process for indirect selective laser sintering applications. *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 596–604 (2018). DOI 10.1016/j.ceramint.2017.09.218
- [59] Yang, Y., Dong, H., Wang, Y., He, C., Wang, Y., and Zhang, X. Synthesis of octahedral like Cu-BTC derivatives derived from MOF calcined under different atmosphere for application in CO oxidation. *J. Solid State Chem.*, vol. 258, no. November 2017, pp. 582–587 (2018). DOI 10.1016/j.jssc.2017.11.033
- [60] Hong, I.P., Li, N., Zhang, Y.J., Wang, H., Song, H.J., Bai, M.L., Zhou, X., Li, J.L., Gu, G.C., Zhang, X., Chen, M., et al. Vacuum synthesis of magnetic aluminum phthalocyanine on Au(111). *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 68, pp. 10338–10341 (2016). DOI 10.1039/c6cc03359h
- [61] Castañeda-Contreras, J. Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. *Boletín la Soc. Mex. Física*, vol. 20, no. 1 (2006).
- [62] Ramírez-Palma, M.T., Huirache-Acuña, R., Espinosa-Acosta, G., y Hernández-Padrón, G.





- Estado del arte del proceso sol-gel en México. CIENCIA ergo-sum, revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva [en línea] (2010). ISSN 1405-0269
- [63] Kudryavtsev, P., Figovsky, O., and Kudryavtsev, N. Advance in Nanocomposites Based on Hybrid Organo-Silicate Matrix. Chem. Chem. Technol., vol. 10, no. 1, pp. 45–53 (2016). DOI 10.23939/chcht10.01.045
- [64] Carbajal-De la Torre, G. Síntesis y caracterización de nanopartículas de sílice-alúmina para producir recubrimientos anticorrosivos. Tesis Doctoral. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (2002).
- [65] Wang, Y., Liu, W., He, P., Fan, Z., Wang, X., Yu, D., Guo, J., and Shen, H. Synthesis of SnAgCu nanoparticles with low melting point by the chemical reduction method. Microelectronics Reliability; vol 78, pp. 17-24 (2017). DOI 10.1016/j.microrel.2017.07.069
- [66] Osman, A.I., Abu-Dahrieh, J.K., McLaren, M., Laffir, F., Nockemann, P., and Rooney, D. A Facile Green Synthetic Route for the Preparation of Highly Active γ -Al₂O₃ from Aluminum Foil Waste. Sci. Rep., vol. 7, no. 1, pp. 1–11 (2017). DOI 10.1038/s41598-017-03839-x
- [67] Martin, R. Nanoparticle-polymer-composites: The solution and spray drying process with an emphasis on colloidal interactions. Tesis Doctoral. Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg eingereichte. (2012).
- [68] Guo, Q., Ghadiri, R., Weigel, T., Aumann, A., Gurevich, E.L., Esen, C., Medenbach, O., Cheng, W., Chichkov, B., and Ostendorf, A. Comparison of in situ and ex situ methods for synthesis of two-photon polymerization polymer nanocomposites. Polymers (Basel), vol. 6, no. 7, pp. 2037–2050 (2014). DOI 10.3390/polym6072037
- [69] Castro-Martín, M.Y., Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. (2003).
- [70] Nieto, E., Fernandez, J.F., Durán, P., and Moure, C. Películas delgadas fabricación y aplicaciones. Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr., vol. 33, no. 5, pp. 245–258 (1994).
- [71] Hincapié-Úsuga, S., Rios-Bravo, B.E., Cruz-Muñoz, B. Dorantes-Rodríguez, R.J. Disposición y caracterización de películas delgadas CERMET por medio de la técnica CVD-AA con aplicaciones en tecnología solar. Universidad Tecnológica de Pereira. Ponencia. Obtenido de: <http://media.utp.edu.co/vicerrectoria-de-investigaciones/archivos/PONENCIA%20-%20ESTUDIO%20DE%20MATERIALEY%20DESARROLLO%20DE%20TECNOLOGIAS.pdf>
- [72] Durán, P., and Moure, C. Películas delgadas, fabricación y aplicaciones. Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr., vol. 33, no. 5, pp. 245–258 (1994).
- [73] Granados-Cristancho, Y.A. Importancia de los ensayos TGA y DSC en el estudio de las propiedades térmicas de mezclas asfálticas. Tesis de Ingeniería. Universidad Distrital Francisco de Caldas. Facultad del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2015).
- [74] Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología. IPICYT. Difractómetro de Rayos-X (XRD). Bruker D8 Advance. Obtenido de: <http://www.linan->





ipicyt.mx/XRD_Bruker_D8_Advance.html

- [75] Micó-Vicent, B. Síntesis y caracterización de nanopigmentos, como compuestos híbridos formados por un colorante orgánico y montmorillonita. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Instituto Universitario de Física aplicada a las Ciencias y Tecnologías. (2012).
- [76] Egas-Ribadeneira, D. Microscopía Electrónica: Fundamentos, Teoría y Aplicaciones. Tesis de Ingeniería. Escuela Politécnica Nacional. Facultad de Ingeniería Eléctrica. (1998).
- [77] Laboratorio de Técnicas Instrumentales UVA. Espectrometría FTIR. Obtenido de: <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectrometra-ftir>
- [78] Fields, D., Robertson, S. ¿Qué es la microscopía electrónica de transmisión? News Medical Life Sciences. (2018). Obtenido de: [https://www.news-medical.net/life-sciences/What-is-Transmission-Electron-Microscopy-\(Spanish\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/What-is-Transmission-Electron-Microscopy-(Spanish).aspx)
- [79] Alamdar, S. Vibrating Sample Magnetometry: Analysis and Construction. Doctoral Thesis. Department of Physics, Syed Babar Ali School of Science and Engineering, LUMS. (2013).
- [80] España, C., Aperador, W., Cocuy, C., Amaya, C. Análisis y caracterización electroquímica para nanoestructuras [TiN/TiAlN]_n en condiciones de corrosión dinámica,” Supl. la Rev. Latinoam. Metal. y Mater., vol. 1, no. 3, pp. 949–953 (2009).
- [81] Salazar-Jiménez, J.A. Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). Tecnología en Marcha. Vol 28, No.3, pp. 127-136. (2015).
- [82] Henández-Muñoz, W. Caracterización de la microestructura y resistencia a la corrosión de las multicapas de nitruro de niobio y niobio depositadas con el sistema sputtering magnetrón desbalanceado. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. (2011).
- [83] Rodríguez-Gómez, F. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión. Resistencia a la polarización. pp. 1–9 (s.f).
- [84] Vázquez-Gutiérrez, J.L. Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. Tesis de Maestría. Universidad Politécnica de Valencia. Ingeniería y Producción Industrial., p. 138 (2007).
- [85] Lara-Rodríguez, P.Y., Mena-Montoya, M., Carranza-Bernal, S.Y., Garza-Navarro, M.A., Hinojosa-Rivera, M., and González-González, V. Síntesis y caracterización de nanocompuestos magnéticos. Ingenierías, vol. 8, no. 29, pp. 47–51 (2005).
- [86] Starbird-Pérez, R., and Montero-Campo, V. Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. Tecnol. en Marcha, vol. 28, no. 3, pp. 45–54 (2015). DOI 10.18845/tm.v28i3.2410
- [87] Boumaza, A., Favaro, L., Lédion, J., Sattonnay, G., Brubach, J.B., Berthet, P., Huntz, A.M., Roy, P., and Tétot, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. J. Solid State Chem., vol. 182, no. 5, pp. 1171–1176 (2009). DOI 10.1016/j.jssc.2009.02.006





- [88] Lippens, B. C. Structure and Texture of Aluminas. Doctoral Thesis. Uttgeverij Waltman-DELFT. p. 179 (1961).
- [89] Cobo-Quezada, J., Villaquiran, C.F., Scian, A., and Rodríguez-Páez, J.E. Síntesis de nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: Estudio de los mecanismos de formación de las partículas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 26, no. 2, pp. 95–106 (2006).
- [90] American Society for Testing and Materials. ASTM G102. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. American Society for Testing and Materials (1989).
- [91] Chemistry LibreTexts. Infrared: Interpretation. (2018). [Online]
- [92] Prado, L., Sriyai, M., Ghislandi, M., Barros-Timmons, A., and Schulte, K. Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 21, no. 12, pp. 2238–2245 (2010). DOI 10.1590/S0103-50532010001200010
- [93] Cordeiro, D., Conceição, V., Henrique, E., Claret, A., Gasparon, M., and Luiz, W. Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel. *Mater. Sci. Appl.*, vol. 02, no. 10, pp. 1375–1382 (2011). DOI 10.4236/msa.2011.210186
- [94] Hema, M., Yelil-Arasi, A., Tamilselvi, P., and Anbarasan, R. Titania Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Technique. *Chem. Sci. Trans.*, vol. 2, no. 1, pp. 239–245 (2012). DOI 10.7598/cst2013.344
- [95] Acierno, S., Di-Maio, E., Iannace, S., and Grizzuti, N. Structure development during crystallization of polycaprolactone. *Rheologica Acta*, vol.45, no 4, pp. 387–392 (2006). DOI 10.1007/s00397-005-0054-2
- [96] Li, L., Sankara-Narayanan, T.S.N., Kyoung-Kim, Y., Kong, Y., Song-Park, I., Sung-Bae, T., and Ho-Lee, M. Deposition of microarc oxidation–polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants. *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 561–567 (2014).DOI 10.1016/j.tsf.2014.04.004
- [97] Xi, Z., Tan, C., Xu, L., Yang, N., Li, Q. Preparation of novel functional Mg/O/PCL ZnO composite biomaterials and their corrosion resistance. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 410–415 (2015). DOI 10.1016/j.apsusc.2015.05.163
- [98] Bakhsheshi-Rad, H.R., Hamzah, E., Abdul-Kadir, M.R., and Daroonparvar, M. Corrosion and mechanical performance of double-layered nano-Al/PCL coating on Mg-Ca-Bi alloy. *Vacuum*, vol. 119, pp. 95–98 (2015). DOI 10.1016/j.vacuum.2015.04.039
- [99] Jokar, M., Darvishi, S., Torkaman, R., Kharaziha, M., and Karbasi, M. Corrosion and bioactivity evaluation of nanocomposite PCL-forsterite coating applied on 316L stainless steel. *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 324–331 (2016). DOI 10.1016/j.surfcoat.2016.08.094
- [100] Yang, Y., Michalczyk, C., Singer, F., Virtanen, S., and Boccaccini, A. R. In vitro study of polycaprolactone/bioactive glass composite coatings on corrosion and bioactivity of pure Mg. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 832–841 (2015). DOI 10.1016/j.apsusc.2015.07.053





- [101] Teng, S., Wang, P., and Dong, J. Bioactive hybrid coatings of poly (ϵ -caprolactone)–silica xerogel on titanium for biomedical applications. *Mater. Lett.*, vol. 129, pp. 209–212 (2014). DOI 10.1016/j.matlet.2014.05.068
- [102] Li, L., Cui, L., Zeng, R., Li, S., Chen, X., Zheng, Y., and Kannan, M.B. *Acta Biomaterialia* Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys—A review. *Acta Biomater.*, vol. 79, pp. 23–36 (2018). DOI 10.1016/j.actbio.2018.08.030
- [103] Catauro, M., Nunziante, P., and Bollino, F. Preparation of 0.7SiO₂.0.3CaO/PCL hybrid layers via sol–gel dip coating for the surface modification of titanium implants: characterization, bioactivity and biocompatibility evaluation. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 76, no. 2, pp. 241–250 (2015). DOI 10.1007/s10971-015-3771-8
- [104] Dhak, D., and Pramanik, P. Particle size comparison of soft-chemically prepared transition metal (Co, Ni, Cu, Zn) aluminate spinels. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 3, pp. 1014–1021 (2006). DOI 10.1111/j.1551-2916.2005.00769.x
- [105] Alarcón-Soriano J.M. *Ciclo de Histéresis*. Universidad de Murcia. Licenciatura en Física. pp. 1–25 (2004).
- [106] Carbone, M. Cu-Zn-Co nanosized mixed oxides prepared from hydroxycarbonate precursors. *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 202–209 (2016). DOI 10.1016/j.jallcom.2016.07.175
- [107] Burke, G.M., Wurster, D.E., Berg, M.J., Veng-Pedersen, P., and Schottelius, D.D. Surface Characterization of Activated Charcoal by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Correlation with Phenobarbital Adsorption Data. *Pharmaceutical Research*, vol. 9, no. 1. pp. 126–130 (1992). DOI 10.1023/A:1018900431661
- [108] Betancur-Henao, C.P., Hernández-Montes, V., and Buitrago-Sierra, R. Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio. *Rev. Cuba. Investig. Biomédicas*. vol. 3535, no. 44, p. 16 (2016). ISSN 0864-0300
- [109] Oliveira, L., Fabris, J., and Pereira, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Quim. Nova*, vol. 36, no. 1, pp. 123–130 (2013). DOI 10.1590/S0100-40422013000100022

