

---

**IPICYT**

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**COMPÓSITOS DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS Y EL  
ELASTÓMERO POLIDIMETIL-SILOXANO: PROPIEDADES  
MAGNÉTICAS Y APLICACIONES**

TESIS QUE PRESENTA  
**JAVIER GUSTAVO CABAL VELARDE**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS**

EN LA OPCIÓN DE  
**NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

DIRECTOR DE TESIS

**DR. ARMANDO ENCINAS OROPESA**  
**DR. JOSE LUIS SANCHEZ LLAMAZARES**

SAN LUIS POTOSI, SLP., FEBRERO 2017



**IPICTY**

## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Compósitos de Partículas Magnéticas y el Elastómero Polidimetil-Siloxano: Propiedades Magnéticas y Aplicaciones**" presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **Javier Gustavo Cabal Velarde** y aprobada el **diez de febrero de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Codirector de la tesis

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**  
Codirector de la tesis

**Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano**  
Miembro del Comité Tutorial

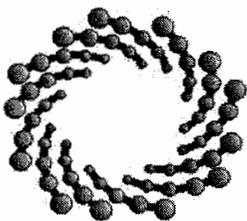
**Dr. Horacio Flores Zúhiga**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue desarrollada en los laboratorios de la UASLP en el Instituto de Física y de la División de Materiales Avanzados en el Laboratorio Nacional de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., bajo la dirección científica del Dr. Armando Encinas Oropesa y Dr. José Luis Sánchez Llamazares. La misma contó con la supervisión del comité tutorial formado por el Dr. Horacio Flores Zúñiga, el Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano (de la Facultad de Ciencias, UASLP).

Durante la realización de este trabajo se recibió el apoyo económico del Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Estado de Guanajuato, Beca de apoyos para estudios de posgrado de alta calidad de PROMEP (F-PROMEP-02/Rev-06).



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 046 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de febrero del año 2017, se reunió a las 12:20 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado Integrado por:

<b>Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano</b>	<b>Presidente</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. José Luis Rodríguez López</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Horacio Flores Zuñiga</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCION DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó el C.

**Javier Gustavo Cabal Velarde**

sobre la Tesis intitulada:

***Compósitos de Partículas Magnéticas y el Elastómero Polidimetil-Siloxano: Propiedades Magnéticas y Aplicaciones***

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Armando Encinas Oropesa  
Dr. José Luis Sánchez Llamazares**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 13:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de febrero de 2017.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico



# Agradecimientos

Considerando que muchos no verán su nombre escrito en estas páginas, me atreveré a mencionar a los siguientes, no sin antes hacer hincapié en que todos permanecerán en mi mente dejando una gran alegría interior.<sup>8</sup>

Quiero agradecer a mi esposa Flor Paula y a mis hijos Flor Celeste, Javier Ricardo y Pablo Gustavo, por el apoyo a pesar de la ausencia para la realización de este proyecto.

A mis Padres Raúl Miguel<sup>t</sup> y Julia Velarde, que siempre tuvo una palabra de aliento y que este es un producto del esfuerzo de todos.

A mis Suegros Angel<sup>t</sup> y Evangelina, por su paciencia y el apoyo en todo momento.

A mis hermanos Raúl Miguel, Victor Gerardo y Julio Daniel, que siempre estuvieron alentando a culminar este gran logro.

A mis compañeros de proyecto, Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano, Dr. Eva Romero Tela y Dr. Elsie Araujo Palomo, quienes siempre recibí camaradería y compañerismo.

A mis compañeros Caro, Juan, Miguel, Gerardo, Lino de quienes siempre recibí apoyo y compañerismo.

A todos los profesores de la División de Materiales Avanzados del IPICYT. Al personal técnico del LINAN, en especial a la Dr. Gladis Labrada, a la M. en C. Beatriz Rivero y a la M. en C. Ana Iris Peña, por sus apoyos en las caracterizaciones en SEM y DRX.

A mis asesores de tesis, el Dr. Armando Encinas Oropesa y el Dr. José Luis Sánchez Llamazares, por su gran experiencia para llevar este proyecto a buen término, así como la gran serenidad que tuvieron conmigo.

---

# Índice general

---

Resumen .....	7
1. Introducción.....	8
1.1 Motivación y Justificación .....	15
1.2 Hipótesis.....	16
1.3 Objetivo general.....	16
1.4 Objetivos específicos y Metas .....	16
2. Marco Teórico.....	18
2.1 Nomenclatura del Polidimetilsiloxano su estructura química.....	18
2.2 Propiedades del PDMS.....	19
2.3 Adición de un tercer componente compatibilizador.....	21
2.4 Entrecruzamiento o curado del polímero .....	22
2.5 Cambios durante el curado .....	23
2.6 Superparamagnetismo.....	24
2.7 Propiedades de las nanopartículas magnéticas .....	25
2.8 Síntesis de las nanopartículas de magnetita.....	26
3. Métodos de caracterización .....	29
3.1 Difracción de rayos x.....	29
3.2 El método de refinamiento de Rietveld .....	31
3.3 Caracterización del tamaño de partículas.....	32
3.4 Microscopía óptica y de barrido de electrones (SEM) .....	33
3.5 Caracterización magnética.....	35
4. Separación magnética y dinámica de partículas .....	40
4.1 Autoensamblaje y dinámica de coloides magnéticos.....	40
4.2 Separación Magnética: Remoción de contaminantes.....	42
4.3 Micro Robots.....	47
4.4 Separadores magnéticos para tratamientos de Agua.....	51
4.5 Relevancia de las emulsiones .....	52
4.5.1 Estabilidad de las emulsiones .....	54
4.6 Agentes tensioactivos como emulsificantes .....	55
4.6.1 Introducción a los agentes tensioactivos .....	55

4.6.2 Clases de agentes tensioactivos.....	56
4.6.3 Agentes tensioactivos en la interface.....	56
5. Metodología experimental.....	58
5.1 Metodología general.....	58
5.2 Preparación de nanopartículas de magnetita.....	59
5.3 Reducción del tamaño de partícula de níquel.....	60
5.4 Fabricación de compósitos usando ferrofluido.....	61
5.5 Preparación del Poldimetilsiloxano .....	62
5.6 Configuración experimental.....	63
5.7 Preparación de los compósitos magnéticos .....	64
5.8 Adsorción y separación magnética del aceite.....	65
5.8.1 Extracción de aceite en medio seco.....	65
5.8.2 Extracción de aceite en medio líquido.....	67
5.9 Caracterización dinámica .....	69
6. Resultados y discusión de compósitos magnéticos de magnetita/PDMS.....	70
6.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita.....	70
6.1.1 Caracterización del tamaño de partícula .....	73
6.2 Caracterización los compósitos de PDMS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	74
6.3 Caracterización de los compósitos de PDMS-FF .....	76
6.4 Caracterización dinámica por campo rotacional.....	82
6.4.1 Dinámica de movimiento de compósitos PDMS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	82
6.5 Caracterización de absorción de aceites .....	85
6.5.1 Método 1: Capacidad de adsorción en medio seco usando partículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> no ordenadas .....	85
6.5.2 Reciclabilidad de los compósitos magnéticos.....	87
6.5.3 Método 2: Capacidad de adsorción en medio líquido usando ferrofluido sin ordenamiento .....	90
7. Resultados y discusión de compósitos magnéticos de Níquel/PDMS.....	93
7.1 Preparación y caracterización de partículas de níquel .....	93
7.2 Caracterización de compósitos PDMS-Níquel.....	96
7.3 Caracterización dinámica por campo rotacional de compósitos de PDMS-Ni.....	98
7.4 Perspectivas y alcances .....	101
8. Conclusiones.....	103
9. Referencias .....	104
Anexos .....	116

---

# Índice de Figuras

---

Figura 2.1. Estructura 3D de una molécula de polidimetilsiloxano. Adaptada de [58].....	18
Figura 2.2 Efecto del tamaño sobre las propiedades magnéticas de materiales. Adaptada de [144]. .....	25
Figura 3.1 Esquema de la difracción de rayos x por planos de átomos. Adaptada de [100]. .....	30
Figura 3.2 Esquema del funcionamiento de (a) microscopio óptico y (b) SEM .....	35
Figura 3.3 Ciclo de histéresis ferromagnético que muestra el efecto del campo magnético sobre la inducción magnética o la magnetización. Adaptada de [105]. .....	37
Figura 3.4 Vista lateral de la configuración estándar magnetómetro de gradiente alternante. Adaptada de [108].....	39
Figura 4.1 Autoensamblaje dinámico en una suspensión coloidal en una interface agua-aire. (a) patrón generado por un campo magnético estático, (b-d) estructuras con forma de serpiente auto ensambladas generadas por un campo magnético alterno a diferentes frecuencias. Adaptada de [110]. .....	41
Figura 4.2 Tipos de materiales utilizados en la separación de Agua/Aceite. Adaptada de [126]. ....	43
Figura 4.3 El proceso de desarrollo de absorbentes de aceite. Adaptada de [126]. .....	44
Figura 4.4 Imágenes de SEM de las SMP producidas con diferentes concentraciones de NPs. Adaptada de [134].....	45
Figura 4.5 Dinámica de micropartículas en medio acuoso sometidas a un campo magnético. Adaptada de [134].....	46
Figura 4.6 Configuración de bobina electromagnética. (A) Cámara, (B) lente de microscopio, (C) bobina superior, (D) bobinas verticales, (E) superficie de desplazamiento, (F) bobina inferior. Adaptada de [141-142]. .....	47
Figura 4.7 Esquema de tres Mag- $\mu$ Bots que responden de manera diferente a la forma de onda magnética impuesta. Adaptada de [141]. .....	48
Figura 4.8 Estados de los micro robots para diferentes configuraciones del campo. Adaptada de [141]. .....	48

Figura 4.9 Gráfica de velocidades de micro-robot en función de la frecuencia para varias formas de robot. Adaptada de [142].	49
Figura 4.10 Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones. Adaptada de [143].	53
Figura 4.11 Estructura de una molécula de agente tensioactivo. Adaptada de [143].	55
Figura 4.12 Micela esférica. Adaptada de [143].	57
Figura 5.1 Esquema para la preparación de nanopartículas de magnéticas	60
Figura 5.2 Molino de bolas.	61
Figura 5.3 Esquema para la preparación del Polidimetilsiloxano a) Pesado del Monomero y Catalizador, b) Mezcla Mecánica y c) Extracción de burbujas	62
Figura 5.4 Diagrama de la configuración implementada para fabricar compósitos magnéticos usando la técnica de emulsión.	64
Figura 5.5 Procedimiento experimental para la remoción de aceite en seco.	67
Figura 5.6 Procedimiento experimental para la remoción de aceite en agua.	68
Figura 5.7. Sistema de cuatro electroimanes empleado para producir un campo magnético giratorio.	69
Figura 6.1 Imágenes SEM de nanopartículas obtenidas con la técnica de co-precipitación (a, b), distribución de tamaños de las nanopartículas de magnetita (c, d).	71
Figura 6.2 Difractograma de rayos X experimental (línea punteada) y calculado por el método de refinamiento de Rietveld (línea continua), para la magnetita obtenida por co-precipitación.	72
Figura 6.3 Micrografías ópticas de los compósitos de PDMS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (a-c), micrografías SEM (d-f). Compósitos fabricados sin campo magnético (a, d), con campo (d, e). Micro-esferas rugosas (c, f).	74
Figura 6.4 Lazo de histéresis obtenido para los compósitos de PDMS-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	75
Figura 6.5 (a) Micrografía óptica y (b) SEM que muestra la estructura tipo core-shell de las microesferas.	76
Figura 6.6 Micrografías ópticas de micro-esferas con $r = 0.125$ .	77
Figura 6.7 Micrografías ópticas de microesferas con $r = 0,250$ , a diferentes concentraciones de ferrofluido. 20 % (a), 30 % (b), 40% (c), 48 % (d) y 60 % (e).	78

Figura 6.8 Distribuciones de tamaño con $r = 0,125$ (a-e) y, $r = 0,250$ (f-j), para concentraciones de ferrofluido de 20 % (a, f), 30 % (b, g), 40 % (c, h), 48 % (d, i) y 60 % (e, j). .....	79
Figura 6.9 Desviación estándar de las mediciones del tamaño de partícula. ....	81
Figura 6.10 Ciclo de histéresis de los compósitos preparados utilizando ferrofluido .....	81
Figura 6.11 Seguimiento de traslación y rotación de compósitos esféricos de PDMS/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sin ordenamiento de partículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al interior. ....	82
Figura 6.12 Seguimiento de traslación y rotación de partículas esféricas de PDMS/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con ordenamiento de partículas en el interior del núcleo. ....	83
Figura 6.13 Gráficas de distancia vs tiempo y velocidad vs tiempo de los compósitos magnéticos de PDMS/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> para tres diferentes campos magnéticos (rev1 82G, rev2 108G y rev3 191G).....	84
Figura 6.14. Procedimiento para: (a) realizar la medición del peso de partículas esféricas de PDMS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y, (b) Medir el peso del aceite y los compósitos de PDMS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	85
Figura 6.15. Proceso de extracción y medición del peso del aceite.....	86
Figura 6.16. Graficas del peso absorbido para diferentes variaciones de peso de los compósitos esféricos de PDMS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	87
Figura 6.17. ( a) Aglomeración de partículas de aceite, (b) dispersión del compósito en el metanol. ....	88
Figura 6.18. Graficas de pesos y porcentajes considerando cuatro tipos de aceites diferentes.....	89
Figura 6.19 Fotografías del procedimiento para extraer el aceite del agua. ....	90
Figura 6.20 El tamaño medio de partícula en función de la concentración de FF (●) y el porcentaje en peso de extracción de aceite (■), para una relación entre el tensioactivo y FF-PDMS de a) 0.125 y b) 0.250.....	91
Figura 6.21 Comportamiento del reciclaje de lo compósitos con $r = 0,125$ y 40% de ferrofluido....	92
Figura 7.1 Imagen de microscopía electrónica de barrido de las partículas de níquel y el histograma de distribución del tamaño de partícula. ....	94
Figura 7.2 (Línea punteada) patrón de rayos X de partículas de níquel sometidas a molienda mecánica y (línea continua) refinamiento de la estructura cristalina de la fase de níquel. ....	95
Figura 7.3 Micrografías ópticas (a-c) y SEM (d-f), utilizando diferentes condiciones de fabricación	96
Figura 7.4 Ciclos de histéresis de los compósitos magnéticos.....	97

Figura 7.5 Susceptibilidad magnética de los compósitos magnéticos .....	98
Figura 7.6 Desplazamiento lineal de traslación de partículas isotrópicas de PDMS/Níquel a tres campos magnéticos rotatorios a 273 rpm [(a)-(c)], a 300 rpm [(d)-(f)] y 352 rpm [(g)-(i)]. .....	99
Figura 7.7 Desplazamiento lineal de traslación de partículas con morfologías de gotas de PDMS/Níquel a tres campos magnéticos rotatorios a 273 rpm [(a)-(c)], a 300 rpm [(d)-(f)] y 352 rpm [(g)-(i)]. .....	99
Figura 7.8 Desplazamiento lineal de traslación de partículas con morfologías elipsoidales de PDMS/Níquel a tres campos magnéticos rotatorios a 273 rpm [(a)-(c)], a 300 rpm [(d)-(f)] y 352 rpm [(g)-(i)]. .....	100
Figure 7.9 Gráficas de velocidad vs tiempo de los compósitos con níquel.....	101

---

# Resumen

---

En este trabajo se ha propuesto y estudiado el proceso de fabricación de micropartículas compósitas a base del elastómero polidimetil-siloxano (PDMS) y partículas magnéticas nano y microscópicas con el fin de obtener partículas que presenten simultáneamente las propiedades hidrofóbicas del PDMS y una respuesta a campos magnéticos externos. Se han obtenido compósitos que presentan anisotropía tanto de forma como magnética. En particular se muestra que compósitos de PDMS y micro partículas de Níquel polimerizadas bajo la acción de un campo magnético externo resulta en partículas en forma de elipses o gotas, las cuales presentan una anisotropía magnética uniaxial tal que su eje de fácil magnetización yace a lo largo del eje más largo de la partícula. Posteriormente se muestra que la combinación del PDMS con nanopartículas superparamagnéticas de un ferrofluido comercial permite obtener compósitos que pueden ser aplicados para la remoción de aceites en agua por métodos magnéticos. Estos compósitos aprovechan la propiedad oleofílica del PDMS y la susceptibilidad magnética del ferrofluido para obtener un material capaz de separar de manera eficiente aceites del agua y que además pueden ser reutilizados luego de un procedimiento simple de remoción de los aceites de su superficie. Por último, se ha estudiado la respuesta cinética de estas partículas en un medio acuoso cuando se les aplica un campo magnético circular. Se ha mostrado que en función de la forma y las propiedades de anisotropía magnética de las partículas, es posible variar la cinética de éstas, pasando por la rotación y translación rectilínea, hasta la translación no rotatoria y lineal de las partículas.

---

# 1. Introducción

---

Uno de los problemas más generalizados que afectan a las personas en todo el mundo es la falta de acceso a agua limpia y saneamiento, en este sentido se espera que los problemas con el agua empeoren en las próximas décadas debido a aguas residuales contaminadas por los frecuentes accidentes y derrames de hidrocarburos generados por la industria petroquímica, textil, de alimentos, entre otras [1-3]. El agua contaminada con aceites, por lo general contiene productos químicos nocivos, lo que implica un potencial daño a la salud de las personas que están en contacto con esa agua, incluso existe un impacto perjudicial sobre los ecosistemas.

La contaminación de aguas con productos aceitosos produce la escasez de agua potable en regiones pobladas, incluso en regiones donde actualmente se considera abundante, y se prevé que la falta de agua potable será un problema generalizado en todo el mundo en las próximas décadas. En este sentido, para atender dicha problemática se necesitarán de materiales y técnicas avanzadas que separen de manera eficiente las diversas mezclas de agua y aceite [4].

Abordar esta problemática exige de una gran cantidad de investigación que permita identificar métodos robustos y asequibles de separar contaminantes del agua, usando poca energía y evitando el uso de productos químicos que puedan tener un impacto negativo sobre medio ambiente.

Existe una gran cantidad de contaminantes en el agua, estos pueden ser clasificados como microorganismos patógenos, entre los que se encuentran

bacterias y virus, sustancias químicas inorgánicas entre las que destacan los ácidos, sales y metales tóxicos; compuestos y desechos orgánicos en donde encontramos aceites, petróleo, gasolina, plásticos, plaguicidas, disolventes, detergentes, etc., además también podemos considerar como contaminantes de agua algunos otros sedimentos y materiales suspendidos así como diversas sustancias reactivas.

En marzo de 1989 el incidente del Exxon Valdez derramó 11.2 millones de galones de petróleo crudo en las aguas costeras de Prince William Sound, Alaska, causando graves daños ambientales [5]. La demolición de los tanques de almacenamiento de petróleo en Kuwait durante la guerra en 1991 derramó varios cientos de millones de galones de petróleo en el mar. Los últimos accidentes de petroleros, por ejemplo en el Mar de Japón y el Estrecho de Malaca, han causado una grave contaminación del agua de mar y costas vecinas, así como los efectos desastrosos sobre la pesca y grandes pérdidas de petróleo pesado. Además, los derrames de carga del petrolero y las operaciones de subida, la rotura de tuberías y otras fuentes plantean serias amenazas para el medio ambiente, incluyendo la pesca y la vida silvestre. En Grecia se reportan al año más de 300 accidentes [6], y actualmente somos testigos de algunos de los más graves incidentes en la historia en los que se involucra derrame de petróleo sobre ambientes acuáticos:

- 20 abril del 2010 explota la petrolera Deepwater Horizon a 80 km de la costa de Luisiana, vertiéndose 210 millones de galones de crudo al golfo de México, haciéndolo el desastre más grande en la historia de los Estados Unidos.
- 29 de abril del 2011, Tres hectáreas de estanques de castores y pantanos fueron contaminados al derramarse más de 868,000 galones de petróleo del oleoducto de Plains Midstream en Canadá.

- 31 de diciembre de 2011, el campo petrolífero de Royal Dutch Shell derramó 1.24 millones de galones de petróleo en el Delta del Níger, afectando 922 km<sup>2</sup>.
- 6 de julio de 2013, un tren cargado con 72 vagones se descarrila y explota en Montreal, el petróleo se filtró hasta el Chaudière River.
- 4 de febrero de 2012, en Venezuela se derraman más de 1.86 millones de galones de crudo sobre el río Guarapiche.
- 16 de julio de 2010, alrededor de 27.7 millones de galones de crudo se derraman al quebrarse un oleoducto en Dalian, China.

Tomando en cuenta lo anterior, podemos afirmar que mientras continúe la explotación y el traslado del petróleo, seguirá habiendo accidentes y derrames. Por lo tanto, es necesario contar con métodos eficientes que permita la separación selectiva del crudo sobre el agua. En este sentido muchos materiales incluyendo esponja de poliuretano, minerales de arcilla, y telas no tejidas se han utilizado para saneamiento de aguas contaminadas por sustancias oleofílicas, sin embargo, la mayoría de los materiales absorben tanto el aceite como el agua y su eficiencia y selectividad en la separación de aceite/agua son bajos [7]. Por lo tanto, actualmente existe un gran interés en el desarrollo de materiales eficientes que permitan la absorción de aceite y separación de aceite/agua.

Uno de los factores más importantes de que influyen en el rendimiento de la absorción selectiva de aceite y su consecuente separación es la humectabilidad de los materiales hacia el agua, en este sentido es bien conocido que la humectabilidad puede ser controlada por la composición química y la estructura de las superficies de los materiales utilizados [8-10]. Por lo que recientemente materiales súper humectantes, como lo son los materiales super-hidrofóbicos/super-oleófilos, han

recibido mucha atención para potenciales aplicaciones en el campo de la separación de compuestos oleofílicos del agua, dando algunos resultados alentadores [7, 11-14].

Actualmente se empieza a vislumbrar la utilización de nanomateriales o materiales nano-estructurados en aplicaciones de separación de materiales contaminantes, en este caso, de compuestos oleofílicos. La ventaja de la utilización de materiales nano estructurados radica en su gran área superficial, con lo que es posible la adherencia del material oleofílico en las superficies de las nanopartículas, sin embargo, aunque el material oleofílico pueda ser exitosamente adherido a las nanopartículas, aún queda pendiente el mecanismo de extracción y su posterior recuperación.

Actualmente la nanotecnología es considerada como el siguiente paso en el desarrollo de la tecnología, al tener el potencial para integrar diferentes disciplinas científicas, tal como la biología, la química y la física [15]. En este sentido, nanomateriales son aquellos que cuentan con al menos una dimensión por debajo de 100 nm, estos nanomateriales pueden ser clasificados de acuerdo a su estructura geométrica como nanopartículas, nano fibras o nanotubos, o bien se pueden combinar dos o más nanomateriales, dando lugar a los materiales nano compuestos, así como a superficies nano estructuradas [16].

En los últimos años se han realizado progresos en el desarrollo de nanomateriales para la separación de selectiva del compuestos oleofílicos del agua, además, también se han desarrollado novedosos materiales, tal como lo son los hidrogeles [6-8], las esponjas [9-11], nano cables [12-13], nanopartículas [14-15], entre otros materiales [16]. En este sentido, adquiere particular interés los nanocompositos que presentan propiedades magnéticas [17], ya que el componente magnético permite la recuperación de los nanomateriales una manera sencilla y, consecuentemente la extracción del material contaminante. Actualmente han sido estudiados un tipo de materiales y superficies hidrofóbicas y superhidrófobas [18, 19], con el objetivo de

extraer aceite, contaminantes derivados del petróleo o crudo de medios acuosos, aunado a ello se pretende desarrollar estos nanomateriales con propiedades magnéticas con lo cual la recuperación de los contaminantes se hará de manera sencilla.

Recientemente se han investigado las propiedades de nanocompositos, compuestos a partir de diferentes elastómeros y de nanopartículas magnéticas, debido a que, por sus propiedades, son materiales con potenciales aplicaciones en hipertermia [17], resonancia magnética [18], separación de ADN [19], orientación de fármacos [20], purificación de enzimas [21], así como en remediación medioambiental de contaminantes [11, 22].

La eliminación exitosa de aceite mineral de la superficie de una solución acuosa se ha llevado a cabo utilizando una espuma de poliuretano modificado, impregnada de nanopartículas de óxido de hierro y funcionalizadas con micro partículas de politetrafluoroetileno superhidrófobas [23]. Del mismo modo, nanopartículas híbridas recubiertas con vinilo trietoxisilano y altamente hidrofóbicas han demostrado ser un método eficaz para la separación de aceites [24]. Aunque estos materiales muestran capacidad para absorber selectivamente diferentes contaminantes hidrofóbicos en ambientes acuosos, estos experimentos se han desarrollado utilizando una variedad limitada de materiales oleofílicos [23, 25-26], y descuidan el material que se encuentra sumergido, centrándose únicamente en la superficie del medio acuoso, lo cual se ha encontrado que resulta un problema en derrames petrolero reales, por ejemplo, el derrame de petróleo del río Kalamazoo de 2010 [27]. Una opción a este problema es el uso de materiales anfifílicos, es decir que poseen un extremo hidrofílico, soluble en agua y otro hidrófobo que rechaza el agua, estos materiales serían capaces de recuperar petróleo y aceites de diferentes densidades a distintas profundidades, sin embargo, pocos materiales anfifílicos híbridos han sido investigados.

En la literatura se encuentran descritas numerosas estrategias de preparación de compósitos magnéticos, ya sean micro esferas o nano cápsulas, a partir de polímeros preformados. Destacan el método de polimerización por emulsión [28], polimerización en suspensión [29], polimerización en dispersión [30], polimerización por microemulsión [31], difusión de disolvente [32], así como la evaporación del disolvente [33]. Los polímeros que se han utilizado para la fabricación de estos materiales son: el poli(alcohol vinílico) [34], poliestireno [35], poli(anilina) [36], poli(pirrolidona de vinilo) [37], y algunos poliésteres como: poli(L-lactida) (PLLA) [38], poli(D, L-lactida-co-glicolida) (PLGA) [32], y épsilon policaprolactona (PCL) [39], estos últimos se distinguen por sus propiedades biocompatibles y biodegradables [40].

En este trabajo se utiliza polidimetilsiloxano (PDMS), que es un polímero que posee baja energía superficial, es altamente hidrofóbico, oleofílico, y además tiene una alta estabilidad química y térmica, es ópticamente transparente, bio-compatible e insoluble en agua. Por sus propiedades, este material ha sido intensamente utilizado en diversas áreas de innovación e investigación tecnológica, como en ingeniería biomédica [41], electrónica [42], aplicaciones de micro-fluidos [43-44], entre otras. En este sentido el PDMS es un componente importante en productos selladores, adhesivos, masillas de silicio, grasas, lubricantes, cosméticos y acondicionadores de cabello. Entre otras características, del PDMS destacan además su facilidad de fabricación y la manipulación del polímero sin necesidad de trabajarlo con cuidados excesivos. El PDMS tiene muchas ventajas sobre todo en litografía blanda en términos de energía superficial baja y la resistencia química superior debido al alto contenido de Sílice.

Una situación interesante se basa en la polimerización por dispersión, ya que los macro monómeros que contienen un medio fílico pueden unirse a la reacción generando micro perlas. Entonces, el uso de PDMS en dicha reacción resulta prometedor [45-48], y se puede esperar que las micro esferas obtenidas con los

macro monómeros de PDMS sean un buen candidato cuando se utiliza el arreglo coloidal y sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos. Además se espera que estos enfoques de partícula híbrida superen los problemas de los componentes inorgánicos en dispersión y aborden la manera de preparar partículas poliméricas híbridas y funcionalizadas.

Estudios previos utilizando estructuras con morfologías esféricas en el rango de micrómetros han encontrado diversas aplicaciones en catálisis, separación selectiva de componentes en medios acuosos, en sistemas de liberación biomoleculares [49-53], así como elementos auxiliares en el diagnóstico y tratamiento de enfermedades, lo cual ha generado gran interés en la comunidad científica. Además, la utilización de compósitos magnéticos ha dado lugar a la creación de micro agentes robóticos también llamados micro robots magnéticos, los cuales incluyen un método de propulsión, una fuente de alimentación y su correspondiente control [54-55]. Dichos dispositivos utilizan un micro-actuador magnético resonante inalámbrico que cumple las tres tareas. Estos dispositivos responden a energía del ambiente y la transforman en inercia. El movimiento producido puede ser controlado a través de un campo magnético externo. Los micro robots son capaces de moverse hacia adelante, atrás y girar en el lugar, mientras alcanzan velocidades por encima de 12,5 mm/s en 42 veces la longitud del cuerpo del robot, por segundo. Los micro robots son capaces de producir una fuerza suficiente para empujar objetos de tamaños similares. Los prototipos desarrollados a partir de un sistema masa-resorte exhiben un grado global de flexibilidad, capacidad de control con pequeños campos magnéticos y un rendimiento inigualable por otros micro robots reportados en la literatura [54, 56-57], además presentan una gran cantidad de comportamientos de conducción sobre una variedad de superficies estructuradas, tanto bajo condiciones secas como húmedas, y pueden realizar tareas de micro manipulación, de forma completamente automatizada.

En este trabajo se desarrollaron micro compósitos a base de PDMS y partículas, tanto de magnetita como de níquel. Se analizó la eficiencia de extracción de aceite desde medios acuosos en función del tamaño de los compósitos, además se analizó el movimiento de las partículas mediante la acción de un campo magnético externo, dando lugar al desarrollo de micro robots con capacidad de separar y extraer contaminantes oleofílicos de este tipo de medios.

Para la fabricación de los micro robots se probaron diferentes morfologías, desde esféricas producidas a partir de nanopartículas de magnetita y recubiertas con PDMS, hasta formas anisotrópicas como lo son las elipsoidales. Las morfologías de los micro compósitos pudieron ser determinadas partir del proceso de síntesis mediante emulsión, con la aplicación o remoción de un campo magnético y controlando la velocidad de rotación del sistema durante la polimerización de los micro compósitos.

La dinámica del movimiento muestra que es posible controlar la traslación y rotación mediante pequeños campos generados a través de un cuádruplo magnético. Entonces, estos dispositivos pueden ser dirigidos en medios acuosos y adsorber contaminantes oleofílicos para posteriormente ser extraídos junto con el material contaminante.

## **1.1 Motivación y Justificación**

Este trabajo, pone una especial atención a la formación de compósitos magnéticos a base de polidimetilsiloxano: PDMS-Magnetita y PDMS-Níquel. Estudiando su comportamiento, características y propiedades desde su forma isotrópica hasta las anisotrópicas como la elipsoidal. Se incursiona en las dispersiones coloidales magnéticas suspendidas en una interfaz líquida. Este estudio representa una gama de oportunidades en donde se puede empezar a explorar los mecanismos fundamentales de la dinámica de equilibrio y auto-ensamblaje.

## **1.2 Hipótesis**

Al controlar parámetros involucrados en la preparación y polimerización de compósitos magnéticos a base de PDMS, es posible controlar sus morfologías anisotrópicas e isotrópicas durante el proceso de síntesis por emulsiones. Además, también pueden ser controladas sus propiedades dinámicas de traslación y rotación de los compósitos magnéticos en un medio acuoso mediante un campo magnético rotatorio. Estos compósitos magnéticos con estructuras tipo Core-Shell pueden tener aplicaciones en la remoción y reciclado de aceites contaminantes de medio acuoso, debido a sus propiedades hidrofóbicas y oleofílicas, con la ventaja de que pueden ser trasladados mediante el control de su movimiento, a zonas contaminadas y, pueden ser retirados, con el contaminante oleofílico adherido a su superficie mediante la acción de un campo magnético.

## **1.3 Objetivo general**

El objetivo general de este trabajo es el desarrollo un método simple y de bajo costo de fabricación de compósitos magnéticos con morfologías y tamaños controlables, que presenten excelentes propiedades hidrofóbicas, y absorción de sustancias oleofílicas, para ser utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas. Además, se estudian las propiedades dinámicas de traslación y rotación para su aplicación como micro robots de separación magnética en medios acuosos.

## **1.4 Objetivos específicos y Metas**

Los objetivos específicos de este trabajo se centran en la obtención de colectores magnéticos con nanopartículas superparamagnéticas para la remoción de sustancias oleofílicas del agua, y su caracterización estructural, física y magnética. Este trabajo de investigación aborda los siguientes puntos:

- Proponer procedimientos para el control de diferentes morfologías de las partículas de coloides magnéticos de materiales (superparamagnéticos y ferromagnéticos) embebidas en una matriz de PDMS.
- Controlar las morfologías desde su forma anisotrópica e isotrópica con y sin ordenamiento estructural para dos tipos de materiales magnéticos (ferromagnético y superparamagnético).
- Diagnosticar su adsorción de sustancias oleofílicas en medio acuoso.
- Determinar el comportamiento dinámico en un medio acuoso a partir de campos magnéticos rotacionales.

---

## 2. Marco Teórico

---

### 2.1 Nomenclatura del Polidimetilsiloxano su estructura química

Los silicones son compuestos sintéticos que varían de líquidos a resinas duras con un siloxano en la cadena. El término siloxano se deriva de "silicio-oxígeno-alcano" y designa compuestos químicos formados por cadenas de átomos silicio-oxígeno, con grupos de hidrógeno o hidrocarburo unido a los átomos de silicio. El silicón más común es el polidimetilsiloxano (PDMS) con dos grupos metilo. En la Figura 2.1 se ilustra la estructura y reconstrucción en 3D de una cadena de PDMS.

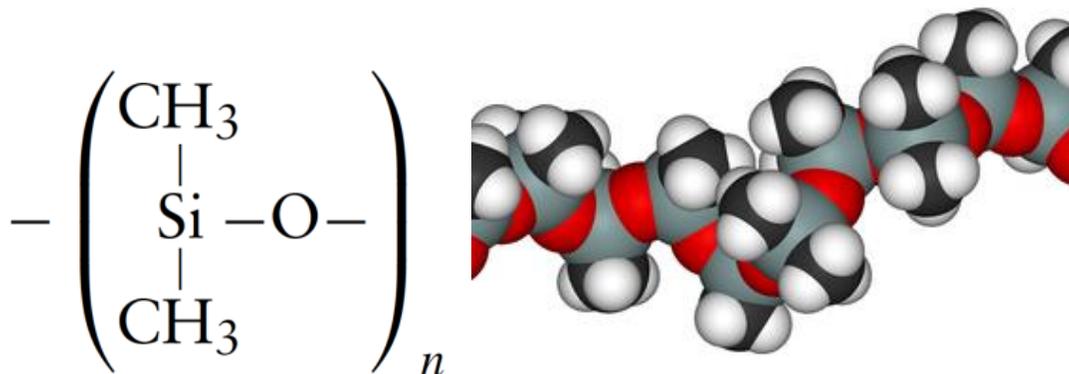


Figura 2.1. Estructura 3D de una molécula de polidimetilsiloxano. Adaptada de [58].

## 2.2 Propiedades del PDMS

Los polímeros de PDMS presentan numerosos atributos cualitativos, algunos de los cuales se enumeran a continuación.

- Baja energía superficial
- Alta mojabilidad sobre muchas superficies
- Altamente hidrofóbico (repelente al agua)
- Insoluble en agua
- Baja temperatura de transición vítrea
- Alta estabilidad térmica
- Alta estabilidad química y oxidación
- Estabilidad frente a los rayos UV
- Alta movilidad superficial
- Baja variación de sus propiedades físicas con la temperatura
- Flexible a bajas temperaturas
- Menor riesgo ambiental
- Buenas propiedades dieléctricas
- Ópticamente transparente
- Sin olor
- Biocompatible

La mayoría de estas propiedades provienen de cuatro características fundamentales de la columna principal y de las cadenas de PDMS [59]:

- a) Alta energía de enlace en la cadena principal del siloxano
- b) La naturaleza parcialmente iónica de la cadena principal de siloxano
- c) Gran flexibilidad de la cadena principal del siloxano
- d) Bajas fuerzas intermoleculares entre las cadenas del PDMS

El 41% del carácter polar del enlace del siloxano se debe a la diferencia de la electronegatividad de Pauling de 1.7 entre el silicio y el oxígeno [59]. En cuanto a la alta energía de enlace del siloxano, es mucho mayor que la de los enlaces carbono-carbono y de carbono-oxígeno; 445 kJ/mol para hexametildisiloxano [60] en comparación con 346 kJ/mol para el carbono-carbono y 358 kJ/mol para el carbono-oxígeno. Los polímeros de siloxano tienen la cadena con longitudes más largas en comparación con los polímeros de hidrocarburos y fluorocarbonos y con grandes ángulos de enlace y longitudes de enlace, Tabla I. Estas características geométricas se traducen en una alta flexibilidad en la columna principal [61].

Tabla I. Ángulos de enlace y energías relacionadas con el silicón [62].

Rotación de enlaces (kJ/mol)		Fuerza de enlace (kJ/mol)		Enlace	Ángulo (°)	Longitud (nm)
C-C	13.82	C-C	355.9	C-C	112	0.154
Si-O	0.84	C-O	339.1	C-O	111	0.142
		Si-O	489.9	Si-O	130	0.163

La alta energía de enlace del SiO y su carácter polar, hace que el PDMS tenga una notable resistencia al calor, esto se observa en un experimento de análisis termo gravimétrico, donde en ausencia de impurezas, su degradación inicia en 400 °C [63]. Incluso el grupo metilo CH<sub>3</sub> en el silicio en el PDMS es más térmicamente estable a la oxidación de un grupo metilo que es parte de una cadena de

hidrocarburo [64]. Este efecto estabilizante se atribuye generalmente al carácter polar del enlace SiO que carga positivamente al átomo de silicio, y por lo tanto, polariza el grupo metilo y hace que sea menos susceptible a ataques. Sin embargo, el enlace SiC es todavía más débil que el SiO.

El PDMS tiene un comportamiento biocompatible muy bueno derivado de su estabilidad química y térmica, su baja tensión superficial, su hidrofobicidad y su permeabilidad al gas. Anteriormente, el PDMS se consideró como intrínsecamente biocompatible, actualmente, la bio-compatibilidad se define como "la capacidad de un material para ejercer una respuesta apropiada del huésped en una situación específica" [65], y por lo tanto, ningún material puede ser asumido para ser universalmente biocompatible. Sin embargo, el silicón resiste muy bien a muchos ambientes biológicos y sus excelentes propiedades, especialmente su resistencia a temperatura, permiten la esterilización en autoclave lo que representa otra ventaja para aplicaciones médicas.

## **2.3 Adición de un tercer componente compatibilizador**

La adición de un tercer componente compatibilizador al PDMS es una modificación que consiste en añadir un componente magnético. En la literatura se han reportado la obtención de nanopartículas poliméricas magnéticas tipo Janus, mediante el proceso de polimerización en mini emulsión [66], donde es importante controlar la separación entre las fases del polímero y del encapsulando de las nanopartículas magnéticas. En este caso, las partículas pueden ser anisotrópicas, isotrópicas y contar con diferentes morfologías. Las partículas Janus pueden ser del tipo polímero-polímero, inorgánico-inorgánico o, inorgánico-polímero.

El polímero asimétrico embebido en un material superparamagnético presenta gran interés en potenciales aplicaciones, por ejemplo sondas multimodales, biosensores, en biomedicina y dispositivos funcionales [67-69]. Recientemente, las

nanopartículas magnéticas (MNP), especialmente las de magnetita, han generado e interés en comparación con sus homólogos a granel, debido a que en las primeras se obtiene una baja razón de sedimentación y sus interacciones dipolo-dipolo son pequeñas [70-73], lo que pronuncia un futuro prometedor en la administración de fármacos [74], la formación de imágenes por resonancia magnética [75], e hipertermia [76]. Para evitar la agregación de las MNP, sus superficies están normalmente modificadas por polímeros [77-78], o materiales inorgánicos [79-81], para obtener la estabilidad necesaria en las diferentes aplicaciones. Además se considera que la magnetita exhibe el magnetismo más fuerte de cualquier óxido de metal de transición [82].

## **2.4 Entrecruzamiento o curado del polímero**

Los polímeros termoestables se caracterizan por su estructura tridimensional infinita formada mediante uniones covalentes con una alta densidad de entrecruzamiento. El proceso de polimerización o entrecruzamiento se denomina comúnmente curado. La reacción de curado puede ser una polimerización de adición o de condensación. Uno de los mecanismos de policondensación más estudiados es la reacción epoxi/amina alifática [83-84]. La reacción básica entre una amina alifática y un grupo epóxido ocurre en dos etapas fundamentales, reacción de amina primaria por apertura del anillo oxirano para formar una amina secundaria, y posterior reacción de la amina secundaria formada con otro grupo epóxido, formándose una amina terciaria. Este sencillo mecanismo de reacción implica que la velocidad de reacción debe ser máxima en el instante inicial, donde existe la mayor concentración de especies reactivas. Sin embargo se ha comprobado que la reacción de curado epoxi/amina experimenta una aceleración, alcanzándose la máxima velocidad de reacción a un 20-40% de conversión.

## 2.5 Cambios durante el curado

Durante la reacción de curado de un polímero termoestable se producen dos fenómenos característicos, la gelificación y la vitrificación. La gelificación es una transformación irreversible en la que el sistema pasa de estado líquido a elastomérico. A medida que avanza la reacción aumenta el peso molecular medio del sistema y llega un momento en que se forma una red entrecruzada de peso molecular "infinito". El instante en el que aparece un incipiente entrecruzamiento se denomina punto gel. Su determinación es de gran importancia puesto que es un proceso irreversible y, a partir de ese momento, el producto es improcesable. Este cambio de estado no afecta a la reacción de curado, las moléculas de estructura finita siguen adicionándose al polímero de estructura "infinita". La conversión en el punto gel es constante para cada sistema y no depende de la temperatura de curado.

El segundo proceso que ocurre durante el curado es la vitrificación del sistema, este consiste en un cambio de estado líquido o, elastomérico, a un estado vítreo. A medida que avanza el curado la densidad de entrecruzamiento aumenta, lo que conlleva un incremento de viscosidad y de la  $T_g$ . En el momento en el que la  $T_g$  de la red entrecruzada alcanza el valor de la temperatura de curado se produce la vitrificación del sistema. Al alcanzar el estado vítreo se produce un descenso acusado de la velocidad de reacción, que pasa a ser controlada por la velocidad de difusión de los reactivos. Al contrario de la gelificación, la vitrificación es un proceso reversible, el control químico del curado puede ser restablecido calentando por encima de la  $T_g$  para desvitrificar el polímero parcialmente entrecruzado, este proceso se denomina comúnmente postcurado.

## 2.6 Superparamagnetismo

El superparamagnetismo exhibe un comportamiento similar al paramagnetismo, donde el material se magnetiza en presencia de un campo magnético y se desmagnetiza en su ausencia, pero su intensidad es mucho mayor. Por lo tanto, en este trabajo el superparamagnetismo es un fenómeno físico de interés, ya que las nanopartículas que se utilizan en la fabricación de los nanocompositos presentan esta propiedad.

Las partículas superparamagnéticas se definen como aquellas partículas magnéticas que poseen un dominio único. Este dominio solo se presenta por debajo de un cierto diámetro crítico, definido mediante una competencia entre las diferentes energías del sistema. Las partículas que poseen un diámetro superior al diámetro crítico se consideran como multidominios.

El diámetro crítico es definido como el tamaño al cual las fronteras de dominio dejan de ser energéticamente favorables, es altamente dependiente de la anisotropía de las partículas, y varía para diferentes materiales. En la Figura 2.2 se presenta el efecto del tamaño de las partículas sobre las propiedades magnéticas. En un rango de diámetros de entre 2 y 10 nm presentan superparamagnetismo debido a la existencia de un solo dominio lo cual provoca una curva de histéresis cerrada [99].

Las NPs superparamagnéticas que presentan un alto grado de magnetismo poseen una amplia variedad de aplicaciones, debido a sus propiedades magnéticas, biocompatibilidad y bio-degradabilidad. Además, los óxidos de hierro superparamagnéticos (SPIONs), provienen de una combinación de su composición atómica, la estructura cristalina y efectos de tamaño [99].

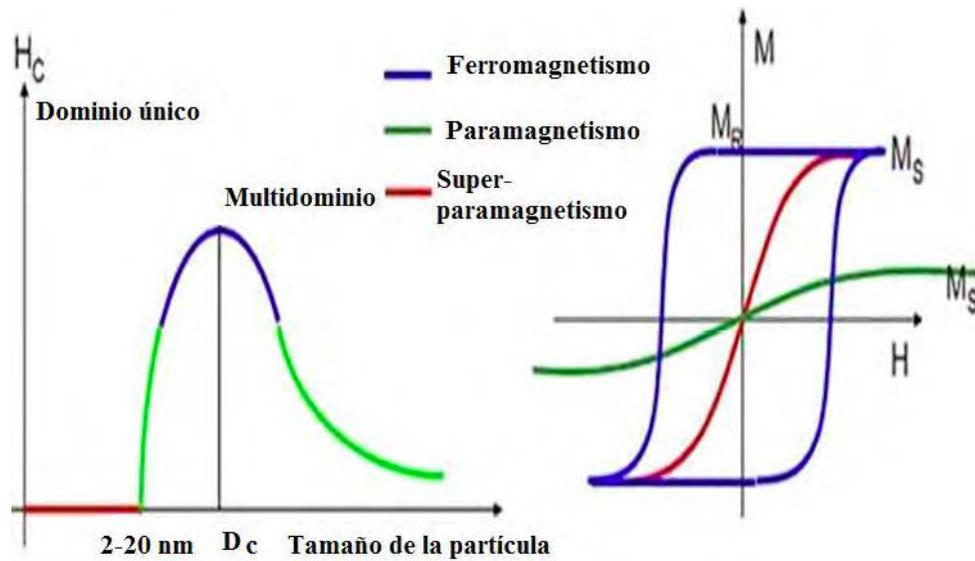


Figura 2.2 Efecto del tamaño sobre las propiedades magnéticas de materiales. Adaptada de [144].

## 2.7 Propiedades de las nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) son de mucho interés debido a sus aplicaciones tecnológicas, y no sólo en el campo de los medios de grabación magnética y almacenamiento de datos, sino también en aplicaciones relacionadas con la biomedicina, como lo son la hipertermia y el transporte selectivo de fármacos, en el mejoramiento por contraste de las imágenes por resonancia magnética, en la reparación de tejidos, como portador de drogas, en la separación celular, en la reducción de la toxicidad de los fluidos biológicos, en dispositivos de microondas, en fluidos magnéticos, en dispositivos magneto-ópticos, sensores, aplicaciones de alta frecuencia, etc. [85-89].

Las nanopartículas del tamaño de varios nanómetros presentan dos características relacionadas con las propiedades magnéticas: a) una gran fracción de átomos de superficie que presentan una simetría local distinta y, por tanto, una anisotropía magnética de distinto valor a la del volumen y b) una estructura del espectro de

energía electrónica caracterizada por un mayor espaciado entre niveles. Estas modificaciones conllevan variaciones en la densidad de estados al nivel de Fermi y consecuentemente, de las propiedades magnéticas intrínsecas de las partículas.

La estructura electrónica de las nanopartículas es también regulable mediante el enlace con diferentes tipos de moléculas. El enlace, más o menos, fuerte con moléculas es necesario para preservar la precipitación y aglomeración de las NPs y para que cada una de ellas mantenga su unidad aislada del resto de las NPs. Este enlace es fundamental en un campo de aplicaciones de enorme interés actual como es el de la biomedicina. Se pretende que nanopartículas metálicas transporten moléculas como ácidos nucleicos, aminoácidos, azúcares o ADN enlazadas a los átomos de la superficie y que puedan viajar por el organismo hasta depositarse en dianas bien definidas [90].

Actualmente estas nanopartículas se están utilizando como tratamiento para combatir la contaminación del suelo y subsuelos. Estas NPs causan degradación de varios contaminantes como los solventes orgánicos, pesticidas y tintes. Pueden removerse rápidamente y reducir los iones inorgánicos como Cd, Ni, y Pb [72].

## **2.8 Síntesis de las nanopartículas de magnetita**

La investigación de propiedades físicas de las NPs requiere: métodos que posibiliten su fabricación y métodos experimentales de caracterización estructural. Los métodos de fabricación pueden clasificarse como físicos o químicos. La molienda mecánica de partículas micrométricas, la nanolitografía o la pulverización catódica constituyen ejemplos característicos de los métodos físicos. Sin embargo, recientemente los métodos químicos se vienen utilizando con mayor frecuencia.

La preparación de las NPs puede ser clasificada en dos categorías: por subdivisión

de los materiales en volumen (métodos físicos) y por crecimiento de nanopartículas a partir de precursores moleculares (métodos químicos). Los primeros incluyen la molienda mecánica (Mecano-Síntesis), pulverizado y evaporación por descarga de arco de metales en bulto. Estos producen generalmente nanopartículas grandes y de con ancha distribución de tamaño. Por el contrario las nanopartículas producidas por procesos químicos son pequeñas y con estrechas distribuciones de tamaño. Los métodos químicos son elegidos según la naturaleza de aplicación, principalmente el costo de producción así como y grado de homogeneidad o polidispersión, los métodos químicos más conocidos son: co-precipitación [91], tecnología de micelas inversas y micro-emulsión [92], síntesis sol-gel [93], reacciones hidrotérmicas [94], hidrólisis y termólisis de precursores [95], síntesis de inyección de flujo y electro spray [96].

Hay dos métodos principales para la síntesis en solución de nanopartículas esféricas de magnetita, en el primero, las suspensiones de hidróxido ferrosos se oxidan parcialmente con diferentes agentes oxidantes [97], por ejemplo, las partículas de magnetita esféricas de estrecha distribución de tamaños con diámetros medios entre 30 y 100 nm se pueden obtener a partir de sales ferrosas Fe (II), una base y un oxidante suave (iones nitrato). Otro método consiste en el envejecimiento de las mezclas estequiométricas de hidróxidos ferrosos y férricos en medios acuosos, produciendo partículas esféricas homogéneas en tamaño de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [98].

Las NPs superparamagnéticas se caracterizan por tener mayor susceptibilidad, comparada con los materiales paramagnéticos, cuando se alinean completamente con el campo aplicado debido a que poseen un solo dominio magnético. Hoy en día comienzan a utilizarse de modo habitual técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas magnéticas que pueden encontrar potenciales aplicaciones en diferentes áreas [99]. En la Tabla 2.2 se presentan las principales propiedades magnéticas de algunas nanopartículas.

**Tabla 2.2** Propiedades magnéticas de algunas NPs.

<b>Composición de NPs</b>	<b>Propiedades Magnéticas</b>	<b>Biocompatible</b>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Superparamagnetismo y gran susceptibilidad magnética, con magnetización que carece de histéresis.	Sí
<b>FeAu</b>	Mantienen un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente.	Sí
<b>FePt</b>	Cuentan con un amplio rango de propiedades magnéticas.	Sí
<b>FePd</b>	Disminuyen la saturación de magnetización.	No
<b>Fe</b>	Superparamagnetismo, magnetización con histéresis pequeña.	Sí
<b>FeCo</b>	Alta anisotropía, alta coercitividad, magnetización de saturación moderada.	No

La demanda de materiales compósitos magnéticos ha aumentado rápidamente, especialmente en el tratamiento de aguas residuales o sustracción de sustancias oleofílicas y en transporte de medicamentos. Esta demanda se debe al tipo de ventajas clave como una alta manipulación y extracción de sustancias. Existen diferentes métodos para la síntesis de estos materiales, siendo la mayoría de muy alto costo en la fabricación y reciclado.

---

## 3. Métodos de caracterización

---

### 3.1 Difracción de rayos x

La difracción de rayos x es una técnica de caracterización de materiales no destructiva, por medio de la cual es posible obtener información acerca de algunas de las características físicas y químicas de materiales cristalinos. En su aplicación, la técnica de difracción de rayos x sirve para determinar las propiedades cristalinas de los materiales al determinar los parámetros estructurales, resolver textura cristalográfica, tamaño de cristalitos, micro-esfuerzos y para resolver funciones de distribución electrónica [100], Además es posible determinar cuantitativamente las fases presentes en una muestra.

La difracción de rayos es el resultado de la interacción de los rayos x con los electrones de los átomos que dependiendo del ordenamiento atómico, producen una interferencia entre los rayos dispersados, la cual puede ser constructiva cuando el camino que siguen dos haces difractados difiere en un número entero de la longitud de onda. Esta condición es descrita a través de la ley de Bragg, Ecuación (1).

$$2d_H \text{sen}\theta_H = n\lambda \quad (1)$$

donde  $\lambda$  representa la longitud de onda de los rayos x,  $d_H$  es el espacio interplanar recíproco y  $\theta_H$  es el ángulo de Bragg, que es la mitad del ángulo entre el haz reflejado y el incidente.  $H$  indica el triplete  $(hkl)$  de índices de Miller de cada plano, Figura 3.1. Un patrón experimental de difracción de rayos x depende de la estructura cristalina de la muestra y de los átomos que la componen.

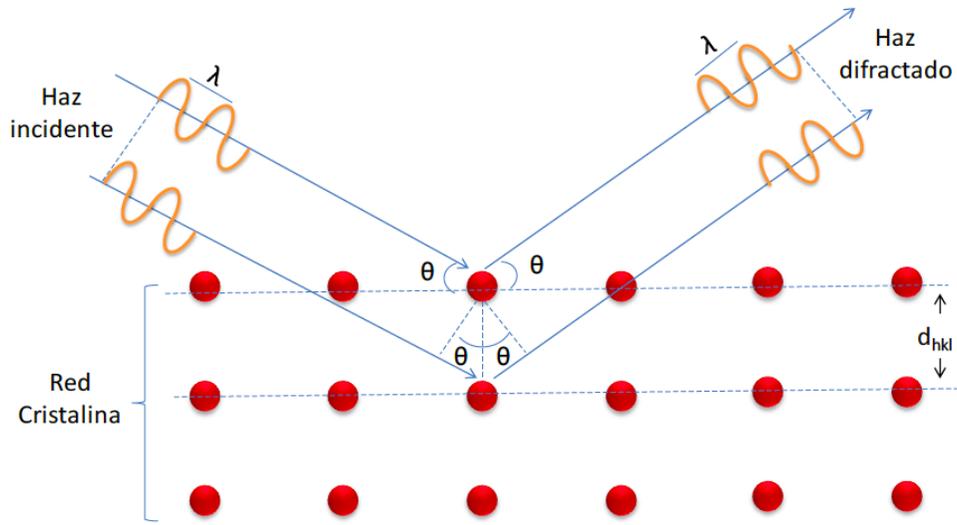


Figura 3.1 Esquema de la difracción de rayos x por planos de átomos. Adaptada de [100].

Los rayos x se producen en un tubo de vidrio al vacío, cuando un haz de electrones proveniente de un filamento típicamente de tungsteno es sometido a una diferencia de potencial para ser impactado contra un blanco metálico. Como consecuencia del impacto se producen los rayos x y su longitud de onda depende de la energía de los electrones. Entonces, detectores de rayos x registran las intensidades  $I(hkl)$ , las cuales son proporcionales a los cuadrados de los factores de estructura  $|F(hkl)|^2$ , Ecuación (2).

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2)$$

donde  $f_j$  es el factor de dispersión atómica,  $hkl$  son los índices de Miller y  $x$ ,  $y$ , y  $z$  son las posiciones atómicas relativas en la celda unitaria; el subíndice  $j$  indica todos los átomos en la celda unitaria.

Durante el análisis de los resultados de rayos x se presentan algunas dificultades entre las que se encuentran un traslape sistemático de los picos de difracción debido al colapso del espacio recíproco tridimensional en un único eje  $2\theta$ , la resolución experimental depende de la longitud de onda de los rayos x, por ejemplo un ánodo de cobre emite una longitud de onda típica de 1.54 Å, y en ocasiones se puede dar que dos picos de difracción contiguos, llamados dobletes, se vean como un solo pico, o una orientación preferencial de los cristalitas, lo que favorece el incremento en la intensidad de los picos de difracción relacionados con los planos preferentemente ordenados. Estas desventajas típicas de la técnica de difracción de rayos x son resueltas en gran medida mediante el uso del método de refinamiento de Rietveld, el cuál será tratado en la siguiente sección.

## 3.2 El método de refinamiento de Rietveld

de Rietveld fue desarrollado en 1966 por el entonces estudiante de doctorado Hugo Rietveld, e inicialmente fue usado para la determinación y el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos obtenidos de experimentos de difracción de neutrones. Aunque en el trabajo original se señala que el método podría usarse con datos obtenidos a partir de difracción de rayos X, no fue sino hasta 1977 que se aceptó tanto para difracción con neutrones, como para rayos x [101]. Actualmente, a más 40 años de su desarrollo, el método de refinamiento de Rietveld ha probado su eficacia, y prueba de ello es la gran cantidad de citas que se encuentran en la literatura. Hoy en día, este método es ampliamente utilizado en experimentos de difracción de rayos x para el refinamiento de la estructura tanto de muestras cristalinas como amorfas además de que es posible realizar el análisis cuantitativo de las fases.

El Dr. Hugo Rietveld incorporó una idea novedosa al problema que presentaba el solapamiento de los picos de difracción, lo que impedía realizar el análisis cristalográfico en la mayoría de las muestras, Rietveld propuso considerar la medición completa de un patrón de difracción de una muestra policristalina, de punto a punto, así al tomar en cuenta el fondo y los picos del difractograma se obtenía una colección de intensidades  $y_i = y(2\theta)$  producidas por un conjunto de parámetros estructurales, instrumentales y característicos de la muestra. Ya que todos los parámetros tienen solución, Rietveld propuso resolver simultáneamente todas las incógnitas, tal que fuese posible modelar el patrón de difracción completo. Para la solución del problema Rietveld se utiliza toda la información disponible en el patrón de difracción, lo que permite la caracterización minuciosa de los parámetros estructurales, instrumentales y característicos del experimento de difracción.

En un gesto de cooperación el Dr. Rietveld liberó el código lo que permitió una rápida evolución del método, así como el desarrollo de programas que incorporaron el algoritmo de Rietveld para el refinamiento de las estructuras cristalinas. Entre los programas más utilizados en el refinamiento Rietveld podemos destacar FullProf, que es una suite que incorpora diversos programas relacionados con el refinamiento y la determinación de estructuras cristalinas y el programa MAUD [102], que es utilizado en este trabajo para el refinamiento de las estructuras.

### **3.3 Caracterización del tamaño de partículas**

El tamaño de las partículas magnéticas ( $D_{DRX}$ ) se calculó mediante diferentes técnicas, con lo que se busca la convergencia de estos resultados. Se utilizó el método de Rietveld, a través del programa MAUD para determinar el tamaño de cristalitos, en este caso se espera que el tamaño de cristalitos coincida con el tamaño de partículas ya que las reducidas dimensiones de las partículas no permiten la formación de diferentes regiones cristalinas ordenadas dentro de la partícula. Además, mediante microscopia de barrido electrónico se midió

directamente sobre el tamaño de las partículas obteniendo así una distribución. Finalmente, se utilizó la ecuación de Debye-Scheerrer, Ecuación (3), que establece que el tamaño de partícula es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo [103-104].

$$D = \frac{K \lambda}{\Delta \cos \theta} \quad (3)$$

donde  $K$  es una constante que depende de la estructura cristalina del material analizado,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación correspondiente,  $\theta$  es ángulo de Bragg, y  $\Delta$  es el ancho completo en la mitad del pico.

### **3.4 Microscopía óptica y de barrido de electrones (SEM)**

En un microscopio óptico al igual que uno de campo claro, su estructura de operación está basada en lentes ópticos con la finalidad de reducir la aberración cromática y la aberración esférica. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Los microscopios compuestos disponen de varias lentes con las que se consiguen grandes aumentos, en la Figura 3.2 (a), se presenta el esquema de funcionamiento de un microscopio óptico compuesto por varias lentes.

La caracterización mediante microscopía óptica de los compósitos magnéticos se realizó con un microscopio Olympus CKX41, equipado con una cámara Hamamatsu C-9100-14, donde fue posible observar la morfología, el tamaño y dispersión de tamaños de los compósitos magnéticos basados en una estructura tipo core-shell en donde el núcleo es formado por partículas magnéticas de níquel o magnetita envueltas en una cubierta del polímero PDMS. La distribución de tamaños de los compósitos se determinó utilizando el programa ImageJ a partir de varias micrografías, para una misma muestra. En general fue deseable analizar el tamaño

de ente 200 y 600 partículas para obtener una distribución de tamaños y minimizar el error asociado a las mediciones.

Por otro lado, con la utilización de este microscopio, también fue posible realizar la caracterización del movimiento en función del campo magnético aplicado. Se caracterizó el movimiento de traslación y de rotación de los compósitos magnéticos de PDMS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y PDMS/Ni en medios acuosos compuestos por agua ultrapura. En este caso, para la caracterización del movimiento se utilizó el software Vernier Video Physics V 2.0.1.

La microscopía electrónica de barrido se empleó para la caracterización morfológica de las partículas magnéticas, así como para los compósitos magnéticos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, y su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse a través de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones secundarios son recolectados y contados por un dispositivo electrónico. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta su imagen en una pantalla. En la Figura 3.2 (b) se muestra un diagrama de funcionamiento del SEM, mismo que produce imágenes tridimensionales y objetivas de la superficie del objeto, esto debido a la profundidad de foco y a su capacidad de ampliación de hasta 200,000 veces o más.

Los estudios se llevaron a cabo mediante un equipo de microscopía electrónica de barrido SEM Phillips XL 30 SFEG, en donde se obtuvieron las micrografías de las muestras y a partir de estas, los histogramas relacionados con la distribución de tamaños de las partículas magnéticas. A partir de las micrografías SEM se realizó el análisis de las características microestructurales, es decir morfología, tamaño de los compósitos magnéticos, tanto de las estructuras core-shell de PDMS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, como de PDMS/Níquel.

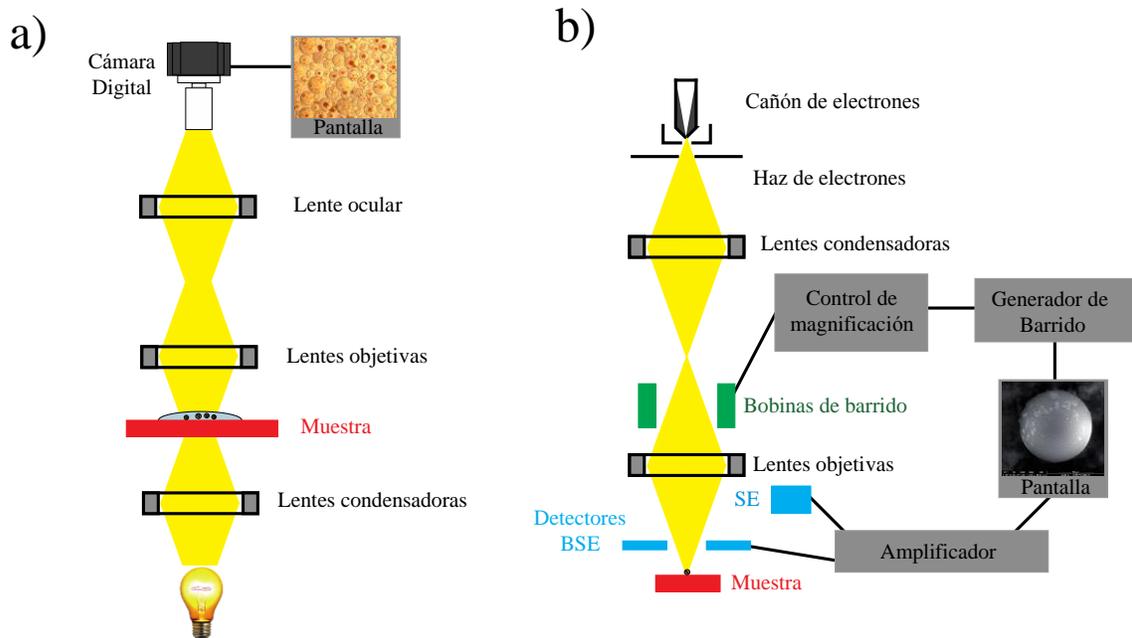


Figura 3.2 Esquema del funcionamiento de (a) microscopio óptico y (b) SEM

### 3.5 Caracterización magnética

La curva de histéresis es la forma más usada para la caracterización del comportamiento magnético de materiales y sistemas nanoestructurados. Esta curva representa la respuesta magnética del material a un campo magnético externo,  $H$ . En otras palabras, la curva de histéresis es la magnetización,  $M$ , del sistema en función del campo magnético externo,  $M(H)$ . El comportamiento específico de la curva de histéresis depende de las características particulares del material, como la geometría de las partículas, sus tamaño y formas, sus características microestructurales, la orientación del campo externo con respecto de un determinado eje de la partícula, la historia magnética de la partícula y las interacciones presentes en el sistema, estas últimas debido al campo generado por otras partículas magnéticas.

Los dominios magnéticos son regiones en el material donde todos los dipolos se encuentran alineados, si un material no ha sido expuesto a un campo magnético, los dominios se encuentran alineados en forma aleatoria provocando que la magnetización neta resultante sea nula. Estos dominios individuales son separados por las llamadas paredes de Bloch, que son zonas estrechas donde la dirección del momento magnético cambia continuamente de un dominio al siguiente. Cuando se aplica un campo magnético al material, los dominios que están alineados con el campo crecen a expensa de los dominios no alineados mediante un mecanismo que involucra el desplazamiento de las paredes de Bloch. En este sentido, el campo magnético aplicado proporciona la fuerza requerida para que las paredes logren desplazarse y mientras mayor sea el campo aplicado, mayor será el volumen de dichos dominios en el material, aumentando la magnetización neta del mismo. La magnetización máxima de un material se produce cuando todos los dominios están orientados en dirección al campo aplicado, en donde se induce un estado de monodominio magnético. A esta magnetización se le conoce como magnetización de saturación. Cuando se relaja el campo aplicado, entonces el sistema forma de nueva cuenta paredes de dominio que sirven para minimizar su estado de energía. Sin embargo, muchos dominios conservan una dirección preferencial, dando como resultado una magnetización residual conocida como magnetización de remanencia, esta característica es propia de los imanes duros y es la responsable de que estos imanes tengan una fuerza que les permita atraer o repeler otros objetos magnéticos. Ahora bien, si aplicamos un campo magnético en la dirección opuesta, entonces los dominios crecerán con una alineación en esa dirección, contraria a la que originalmente tenían. Y al forzar a los dominios a orientarse anti paralelamente se cancelara la magnetización del material. El campo requerido para que la magnetización del material sea cero, se denomina *campo coercitivo*,  $H_c$ . Finalmente, si se incrementa la intensidad del campo aplicado en dirección contraria, los dominios tenderán a alinearse nuevamente, generando el estado de saturación en la dirección opuesta. A este comportamiento se le denomina histéresis magnética y se caracteriza por que los caminos que sigue la magnetización del

material desde un campo positivo a uno negativo y viceversa tienden a ser diferentes para materiales tipo ferromagnéticos, pero que en el caso de un material superparamagnético, son iguales y tienen un campo coercitivo igual a cero. En la Figura 3.3 se presenta un ciclo de histéresis típico para un material ferromagnético. Aquí se hace énfasis en el comportamiento de los dominios magnéticos en las diferentes etapas del ciclo [105].

Para obtener la caracterización magnética con alta resolución de los materiales, se utiliza una poderosa herramienta creada en 1970: el magnetómetro de gradiente alternante [106]. Este instrumento de medición permite obtener la caracterización magnética de muestras, aun cuando estas tengan pequeños momentos magnéticos.

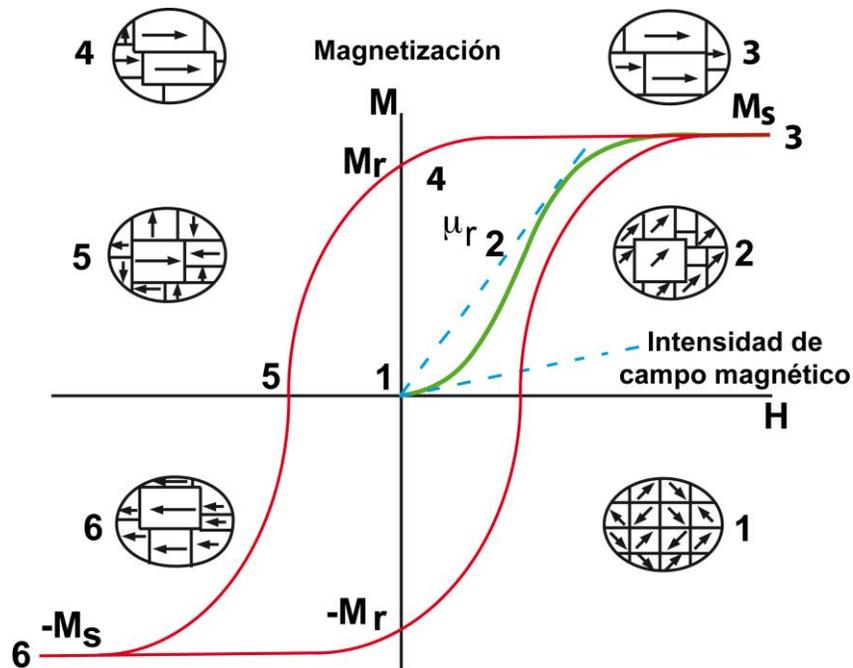


Figura 3.3 Ciclo de histéresis ferromagnético que muestra el efecto del campo magnético sobre la inducción magnética o la magnetización. Adaptada de [105].

El principio de funcionamiento del magnetómetro de gradiente alternante se muestra en la Figura 3.4, [107-109]. Aquí, las muestras se colocan en un portamuestras de cantiliver mecánico, y se centra entre un par de bobinas de gradiente, mismas que aplican un campo magnético de gradiente alternante en la ubicación de la muestra. Para una muestra de momento magnético distinto de cero, el cantiliver experimentará una fuerza magnética alternante,  $F$ , en una muestra de masa  $m$ , Ecuación (4).

$$\vec{F} = \nabla(\vec{m} \cdot \vec{H}) \quad (4)$$

En este trabajo, hemos utilizado el magnetómetro de gradiente alternante (Modelo MicroMag 2900). El campo magnético dc  $H_x$  se aplica en la dirección  $x$ , con las bobinas de gradiente también alineados a lo largo del eje  $x$  que proporcionan un espaciado alternado del campo variable  $h_x$ . Es importante subrayar que el campo magnético  $h_x$  es cero en el centro de simetría del par de bobinas de gradiente, y aumenta con la distancia desde el centro. El gradiente de campo se aplica a la frecuencia de resonancia del sistema de portamuestras/piezoeléctrico bimorfo y la fuerza a lo largo del eje  $x$  es proporcional al momento magnético de la muestra se mide como una función de la  $H_x$  campo magnético.

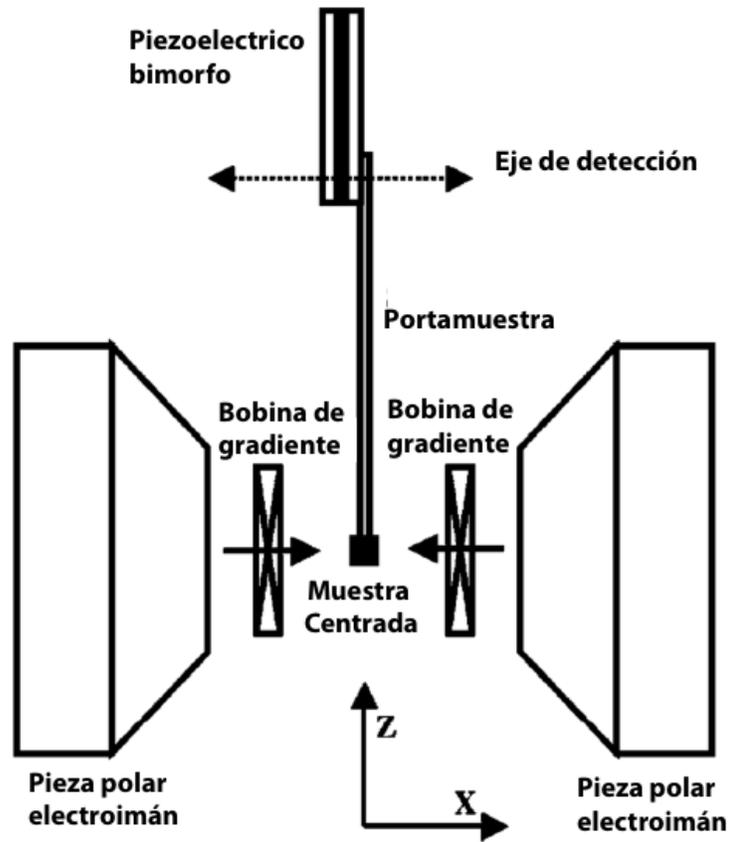


Figura 3.4 Vista lateral de la configuración estándar magnetómetro de gradiente alternante.

Adaptada de [108].

---

## 4. Separación magnética y dinámica de partículas

---

### 4.1 Autoensamblaje y dinámica de coloides magnéticos

La comprensión de los principios de autoensamblaje, tanto estática como dinámica es vital para manipular bloques de construcción orgánicos e inorgánicos a varias escalas de longitud. Entiéndase por autoensamblaje la organización de un sistema sin que el ser humano intervenga en el proceso. En la naturaleza se presenta autoensamblaje en muchas escalas, principalmente en la reparación de tejidos orgánicos, la fabricación de nano-sistemas orgánicos e incluso la aparición de nuevos organismos [101]. El autoensamblaje es el mecanismo fundamental mediante el cual se forman las estructuras en los materiales [102].

Dispersiones coloidales de partículas que interactúan, sometidas a fuerzas externas a menudo desarrollan patrones de auto ensamblado y comportamiento colectivo complejo [110-111]. Además, desde un punto de vista práctico, al trabajar fuera del estado de equilibrio es posible crear nuevas estructuras auto organizadas, las cuales generalmente no estarían disponibles en sistemas en equilibrio termodinámico.

En la literatura hay reportes de fenómenos de auto ensamblaje espontáneos en dispersiones magnéticas coloidales, suspendidas en las interfaces aire-líquido y

expulsadas del estado de equilibrio mediante la acción de un campo magnético alterno [112], Figura 4.1.

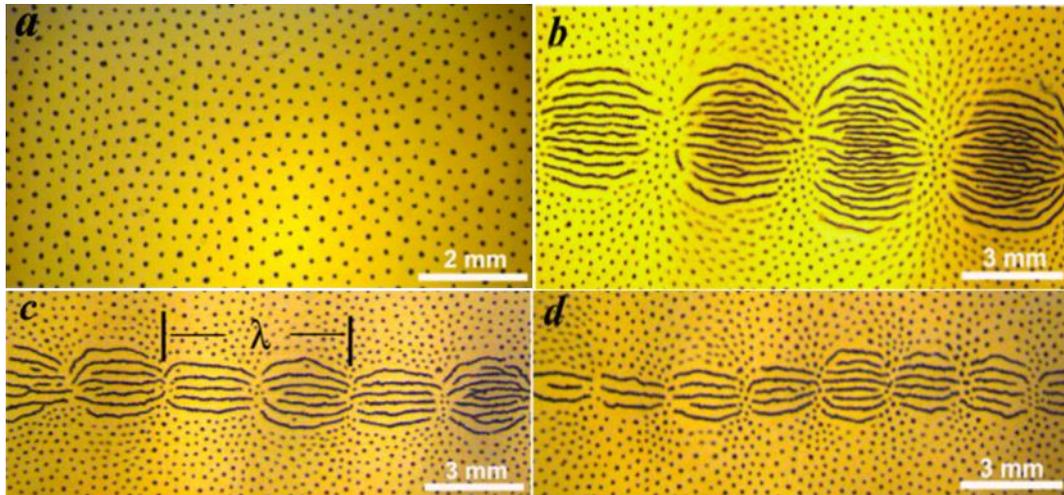


Figura 4.1 Autoensamblaje dinámico en una suspensión coloidal en una interface agua-aire. (a) patrón generado por un campo magnético estático, (b-d) estructuras con forma de serpiente auto ensambladas generadas por un campo magnético alterno a diferentes frecuencias. Adaptada de [110].

Los experimentos revelan un nuevo tipo de estructuras auto-ensambladas que se comportan de manera no trivial. Estas estructuras dinámicas surgen como resultado de la competencia entre las fuerzas magnéticas e hidrodinámicas y generan un complejo ordenamiento magnético, ya que son auto inducidos complejos campos hidrodinámicos los cuales acompañan a cada patrón en su estado fuera de equilibrio. La verdad es que en este campo y a la fecha se tiene muy poco conocimiento que pueda explicar cómo la disipación de la energía puede llevar a sistemas de componentes desordenados a estructuras ordenadas.

Por otro lado, la propulsión dirigida de objetos, en particular compósitos, en el agua es difícil debido factores físicos como la combinación de un bajo número de Reynolds [112] y el movimiento browniano [113]. A fin de lograr un nadador artificial a micro escala o nano escala que sea capaz de impulsarse de manera intencionada, se necesita de una estrategia de movimiento que funcione en ese entorno [114], y además una estrategia para dirigir el movimiento que sea capaz de superar la ubicuidad del movimiento browniano.

Un ejemplo de este tipo de micro nadadores robóticos se ha realizado utilizando coloides magnéticos unidos por conectores de ADN, y controlados mediante un campo magnético oscilatorio externo [115]. Para lograr el movimiento de las microestructuras se deben cumplir dos condiciones. En primer lugar, la energía inyectada al sistema debe transferirse a una deformación mecánica del dispositivo y en segundo lugar, la secuencia de deformaciones debe ser cíclica. El segundo requisito surge del hecho de que la dinámica de fluidos en la escala de micras está dominada por la razón de viscosidad en lugar de términos de inercia. Esto significa que un desplazamiento interno puramente reversible no está asociado con ningún movimiento neto, y que un dispositivo microscópico propulsado por lo tanto debe utilizar una estrategia de natación que rompe la invariancia de tiempo de reversión.

## **4.2 Separación Magnética: Remoción de contaminantes**

La separación de aceites desde agua es un campo importante tanto para la investigación científica, como en áreas de tipos medioambientales, económicos y sociales [116-123]. Por un lado, las aguas residuales aceitosas, resultante de industrias tales como acero, aluminio, alimentos, textiles, cuero, petroquímica y de acabado de metales, se ha convertido en el contaminante más común en todo el mundo [123-125]. Recientemente, se han desarrollado materiales especiales para la separación de aceite/agua, estos se clasifican en tres diferentes tipos de separación: materiales tipo "Remoción de Aceite" que filtran o absorben

selectivamente el aceite a partir de mezclas de aceite/agua, materiales de tipo "eliminación de agua" que filtran o absorben selectivamente el agua, y los materiales inteligentes de separación controlable [126]. Lo anterior se representa en la Figura 4.2.



Figura 4.2 Tipos de materiales utilizados en la separación de Agua/Aceite. Adaptada de [126].

#### 4.2.1 Materiales absorbentes de aceite

La eliminación o remoción de derrames de petróleo o contaminantes orgánicos de la superficie del agua es de gran importancia para la protección del medio ambiente. Existen un gran número de procesos absorbentes de aceite, Figura 4.3, entre los que destacan los tradicionales por ejemplo los minerales inorgánicos tales como lo son los aerogeles de sílice, arcilla, carbón activado, grafito exfoliante, etc. [127-130], los materiales orgánicos, como lo son los polímeros porosos tal como el

polipropileno, las espumas de poliuretano, y el caucho [131] y los materiales naturales como el algodón, hilo y algodón. Estos son los materiales más utilizados para separar el aceite del agua, sin embargo tienen diferentes grados de afinidad con el agua, limitando su capacidad de absorción y su flotabilidad.

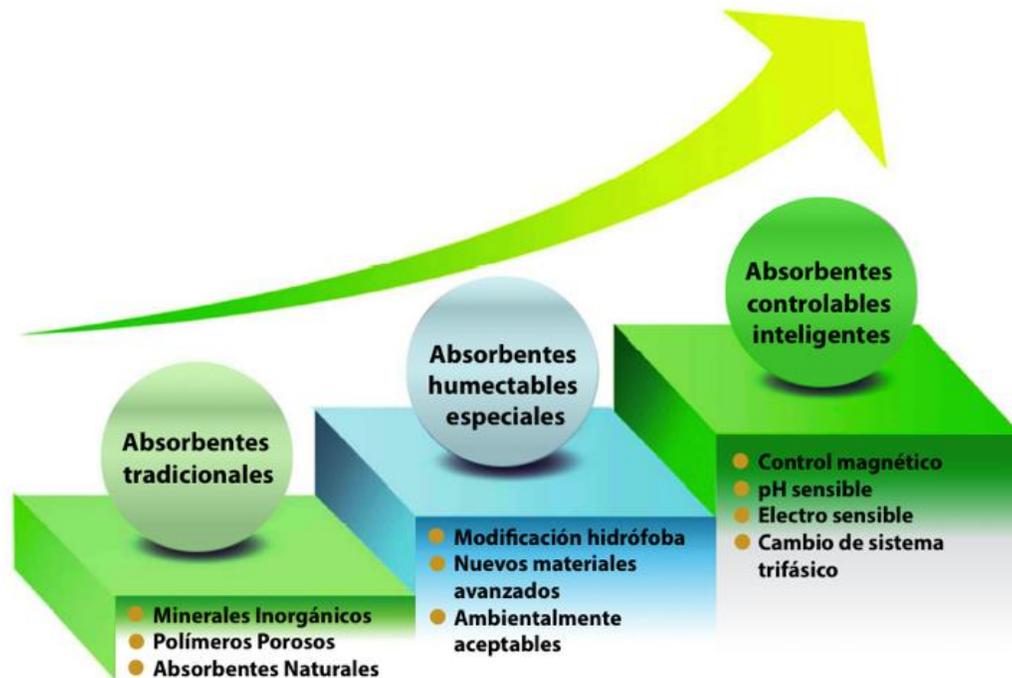


Figura 4.3 El proceso de desarrollo de absorbentes de aceite. Adaptada de [126].

El desarrollo de materiales absorbentes de aceite humectante, hidrofóbicos y oleofílicos ha atraído la atención debido a propiedades como su fácil distribución, remoción de materiales absorbentes con alta selectividad de separación, buena estabilidad térmica y una excelente reciclabilidad.

#### 4.2.2 Macropartículas superparamagnéticas (SMPS)

Nanopartículas magnéticas han atraído la atención en muchos campos de aplicación, como en almacenamiento magnético, separación magnética, etc. Y

estas nanopartículas son comúnmente utilizadas en la fabricación de macropartículas superparamagnéticas (SMPS), las cuales usualmente son compósitos que encuentran aplicaciones en la administración dirigida de medicamentos, y son utilizadas también como separadores debido a la velocidad, facilidad y eficiencia de la separación magnética [131-132]. En este sentido, es posible controlar la morfología de las micropartículas producidas con la técnica de auto-ensamblaje a base de emulsión, al variar la concentración de NPs en la fase dispersa y la densidad de ligando en las superficies de las NPs, Figura 3.4.

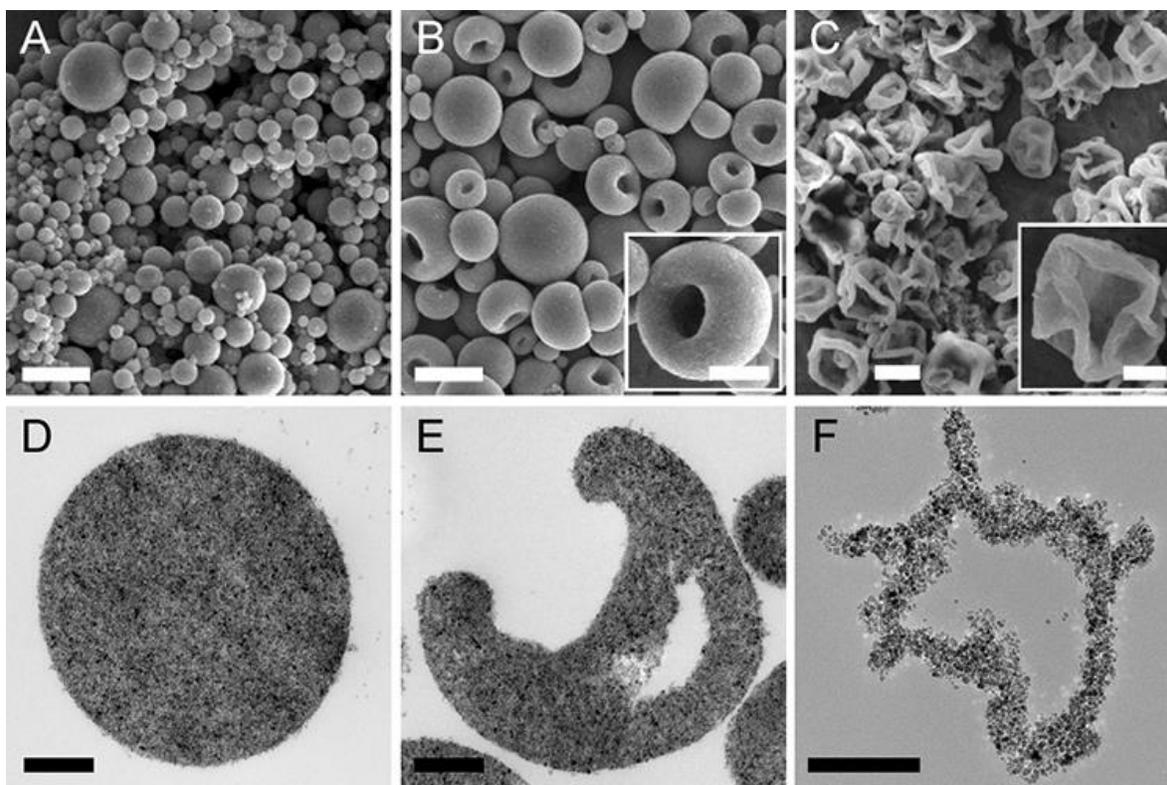


Figura 4.4 Imágenes de SEM de las SMP producidas con diferentes concentraciones de NPs.  
Adaptada de [134].

La movilidad de las micropartículas se obtiene mediante la aplicación de fuerzas magnéticas sobre las partículas sumergidas en un fluido viscoso. El campo

magnético es aplicado mediante un par de imanes o electroimanes. La fuerza que actúa sobre una SMP se calcula utilizando la Ecuación (5).

$$F = mM_s \nabla H \quad (5)$$

Donde  $m$  es la masa de la micropartícula,  $M_s$  es la magnetización de saturación de masa de la micropartícula, y  $H$  es el campo magnético externo. Entonces, la fuerza que actúa es igual y opuesta a la fuerza de arrastre, que se calcula utilizando la relación de Stokes-Einstein:  $F = 6\pi\mu r v$ , donde  $\mu$  es la viscosidad dinámica del fluido y  $r$  y  $v$  son el radio y la velocidad de arrastre de la micropartícula, respectivamente. Por lo tanto, la velocidad de arrastre está linealmente relacionada con la magnetización de saturación de micropartículas y es descrita por la Ecuación (6).  
Figura 4.5.

$$v = \frac{mM_s \nabla H}{6\pi\mu r} \quad (6)$$

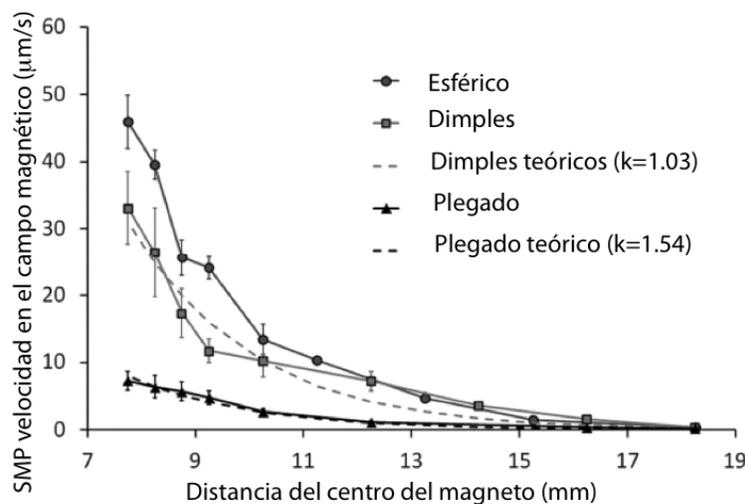


Figura 4.5 Dinámica de micropartículas en medio acuoso sometidas a un campo magnético.

Adaptada de [134].

### 4.3 Micro Robots

Actualmente se han desarrollado métodos para controlar micro robots magnéticos sin ataduras (Mag- $\mu$ Bots) sin la necesidad de un sustrato especializado. Otros micro-robots requieren de una superficie modelada para accionar o proporcionar potencia al micro-robot, Figura 4.6. Los Mag- $\mu$ Bots son geométrica y magnéticamente diseñados para responder a campos magnéticos y en el diseño deben de considerarse los siguientes puntos: (1) geoméricamente similares MAG- $\mu$ Bots con diferentes valores de magnetización; (2) geoméricamente diferentes mag- $\mu$ Bots con magnetización similar; y (3) geoméricamente diferentes mag- $\mu$ Bots con magnetización diferente.

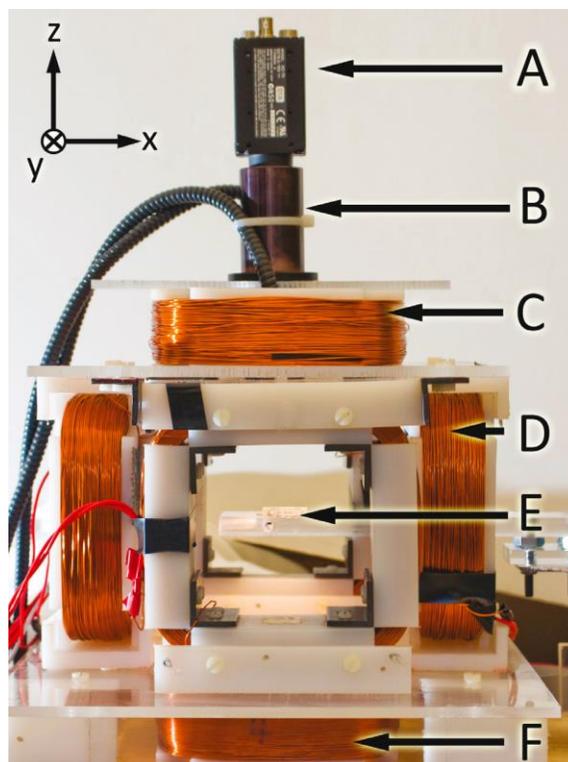


Figura 4.6 Configuración de bobina electromagnética. (A) Cámara, (B) lente de microscopio, (C) bobina superior, (D) bobinas verticales, (E) superficie de desplazamiento, (F) bobina inferior.

Adaptada de [141-142].

Los Mag- $\mu$ Bots son capaces de desplazarse paralelamente al campo aplicado, y hay varios métodos para llevar la discriminación de movimiento. Además se ha encontrado que si el control esta desacoplado, no es posible el accionamiento en paralelo de subgrupos de Mag- $\mu$ Bots, Figura 4.7.

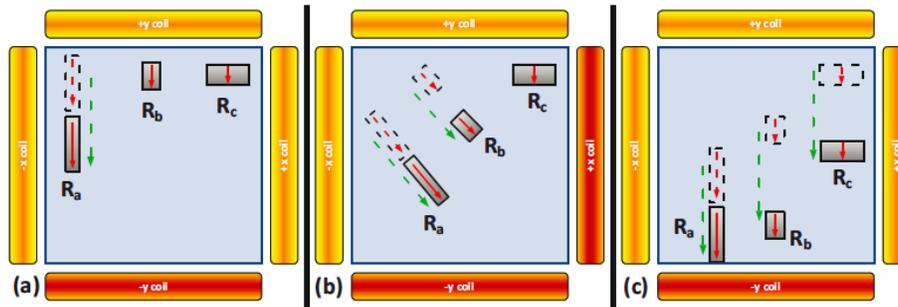


Figura 4.7 Esquema de tres Mag- $\mu$ Bots que responden de manera diferente a la forma de onda magnética impuesta. Adaptada de [141].

En la Figura 4.8 se presentan diferentes estados de tres Mag- $\mu$ Bots, que atraviesan un medio acuoso. Los estados del movimiento corresponden a la frecuencia vs campo para geometrías similares y de magnetizaciones diferentes.

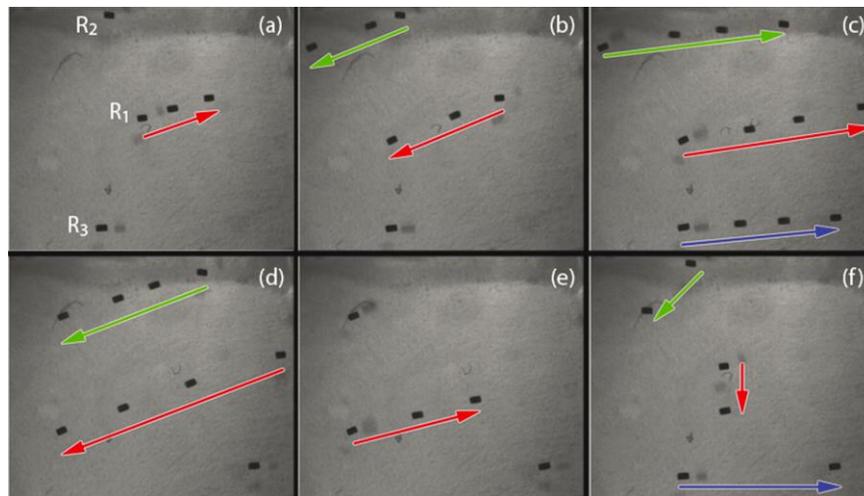


Figura 4.8 Estados de los micro robots para diferentes configuraciones del campo. Adaptada de [141].

Campos magnéticos variables se utilizan para imponer torques magnéticos, que inducen desplazamientos sin atasco en micro-robots. Estas fuerzas y torques magnéticas se incorporan dentro de un modelo dinámico comprensivo. El accionamiento se demuestra en varios sustratos con diferentes propiedades de superficie en un entorno fluido. En vacío la velocidad de traslación de micro-robots puede superar 10 mm/s, Figura 4.9.

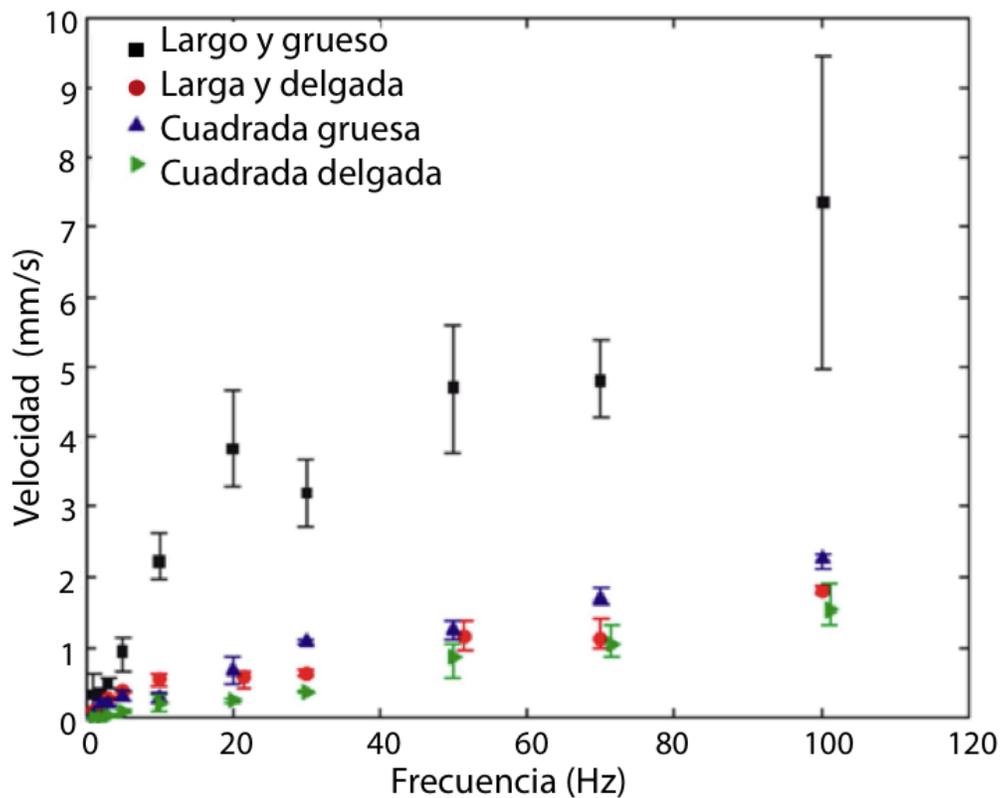


Figura 4.9 Gráfica de velocidades de micro-robot en función de la frecuencia para varias formas de robot. Adaptada de [142].

Los micro robots producen suficiente fuerza para empujar objetos de tamaños similares y pueden ser guiados de forma totalmente automatizada. Los dispositivos pueden exhibir un grado general de flexibilidad, capacidad de control, y un rendimiento inigualable.

En este trabajo, se proponen métodos para controlar micro robots magnéticos sin ataduras. Y se busca además que todas las dimensiones sean menores de 1 mm. y sin la necesidad de una superficie especializada. Los principales desafíos en la construcción de robots de tamaño milimétrico sin ataduras incluyen métodos de propulsión, suministro de energía y el control. Además, se demuestra cómo los micro robots presentan una gran cantidad de comportamientos de conducción, teniendo la posibilidad de funcionar en una gran cantidad de superficies no estructuradas, tanto en condiciones secas y húmedas. Y, cómo pueden llevar a cabo tareas de micro manipulación totalmente automatizadas.

#### **4.3.1 Micro robots inalámbricos**

Un enfoque para el control inalámbrico de micro robots es a través de campos magnéticos aplicados externamente [135]. Estos dispositivos podrían ser utilizados como sistemas de micro manipulación de objetos en espacios reducidos [136]. En estos casos, la magnetización del objeto es efectivamente independiente del campo magnético aplicado, y el objeto puede ser modelado como un dipolo magnético simple.

Los compósitos poliméricos superparamagnéticos han tomado una atención significativa debido a la facilidad de su manipulación [137]. Mientras que las partículas superparamagnéticas permiten un procesamiento de aglomeración libre, los dispositivos micro robóticos resultantes, exhiben propiedades magnéticas suaves un eje de fácil magnetización a lo largo de la cual los dispositivos se alinean cuando son sometidos a un campo magnético homogéneo. La orientación de dicho eje de fácil magnetización generalmente está determinado por los efectos geométricos de forma (anisotrópicos e isotrópicos) [138]. Finalmente, los dispositivos magnéticos suaves que son sometidos a un torque magnético siempre, favorecerán las rotaciones de los coloides magnéticos.

## 4.4 Separadores magnéticos para tratamientos de Agua

La separación de especies utilizando nanopartículas magnéticas, desde una solución acuosa, es posible debido a la fuerza ejercida por un campo magnético externo. Esta fuerza magnética,  $F_m$ , generalmente se puede expresar como se indica en la Ecuación (7).

$$F_m = \mu_o V_P M_P \nabla H \quad (7)$$

donde  $\mu_o$  es la constante de permeabilidad de vacío,  $V_P$  y  $M_P$  son el volumen y magnetización de las partículas, respectivamente y,  $\nabla H$  es la intensidad del gradiente de campo magnético en la ubicación de las partículas.  $M_P$  está dado por  $M_P = \chi H$  donde  $\chi$  es el volumen de susceptibilidad magnética que cambia con el tamaño y la forma de la partícula, y  $H$  es la intensidad del campo magnético. Las nanopartículas magnéticas son atraídas a través de dicho campo a la superficie de las líneas permitiendo una efectiva recolección. Sin embargo, la operación de un separador de este tipo es fuertemente dependiente del tamaño y propiedades magnéticas de las partículas involucradas, así como de la intensidad del campo magnético, el cual ser lo suficientemente grande para superar la fuerza coloidal que actúa sobre la suspensión de partículas, derivados del arrastre del fluido, la gravedad, la inercia y la difusión.

### 4.4.1 Remoción de sustancias oleofílicas en medios acuosos

En este trabajo se plantean los diferentes enfoques que se han investigado para fabricar compósitos magnéticos utilizados en la remoción y reciclado de contaminantes oleofílicos y se hace énfasis en los productos y características de los materiales obtenidos por el método de síntesis por emulsiones. Un componente esencial de esta investigación es la preparación de surfactante polimérico que

permiten la síntesis y la funcionalización de nanopartículas magnéticas embebidas en polímeros con propiedades hidrofóbicas e oleofílicas.

Es un hecho que los frecuentes derrames petroleros a nivel global tienen un impacto perjudicial para los ecosistemas, y producen cambios importantes en el equilibrio químico del agua. Por esta razón, la fauna y flora son afectadas, y eliminadas de todas las áreas perjudicadas como consecuencia de un derrame de cualquier tipo de sustancias oleofílicas.

En la actualidad existen métodos convencionales para separación de sustancias oleofílicas en agua mediante membranas nano porosas de nanoalambres que absorben selectivamente aceites de hasta 20 veces el peso del material [139], o el uso de nanopartículas core-shell de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  que absorben lubricante hasta 3.8 veces el peso de las partículas [140].

## **4.5 Relevancia de las emulsiones**

Una emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. Los diámetros de las gotas líquidas que se encuentran dispersas se encuentran en el rango de 0.1 y 20  $\mu\text{m}$ . Aunque se traten de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden convertirse en cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensioactivos que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas. En la mayoría de las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra un aceite polar. Las emulsiones con el aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua (o/w) y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite (w/o). El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsificante. Generalmente se suele cumplir la regla de Bancroft en la que la fase continua es aquella en la que se solubiliza al agente emulsificante. La

naturaleza anfótera de los agente tensioactivos puede ser expresado en términos de una escala empírica que comúnmente se denomina el balance HLB1 (balance hidrófilo-lipófilo).

Se han establecido varias ecuaciones para calcular los valores de HLB y a los agentes tensioactivos menos hidrófilos le les ha asignado los valores de HLB más bajos. Sin embargo, el número de HLB es asignado al agente tensioactivo puro y suele diferir del comportamiento del mismo en disolución. El valor HLB puede variar en función del tipo de electrolito, temperatura y tipo de aceite debido a que modifican la geometría de la capa de agentes tensioactivos en la interface y por lo tanto varían su curvatura preferida.

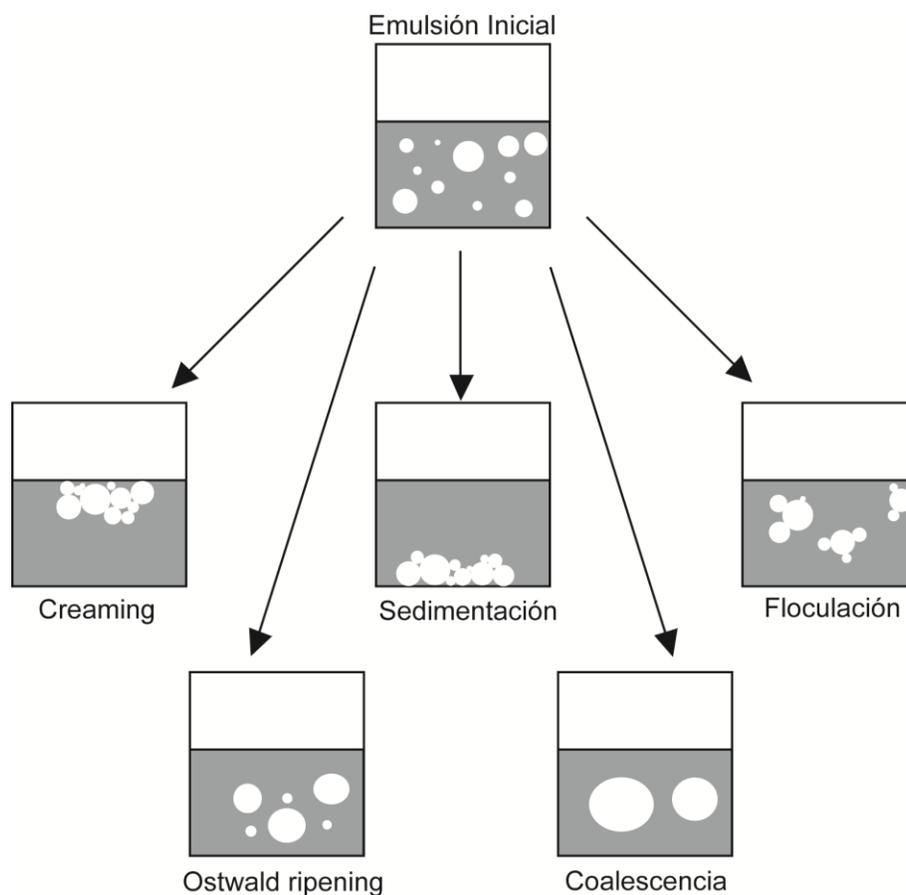


Figura 4.10 Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones. Adaptada de [143].

El estudio de las emulsiones es de gran interés en una inmensa cantidad de productos que utilizamos a diario como son las cremas para el cuidado personal, labiales, algunos alimentos y productos agroquímicos como los insecticidas y pesticidas. En el sector de los cosméticos, las cremas hidratantes, protectoras para los rayos UV, etc., son emulsiones de partículas aceitosas dispersas en agua. En el sector farmacéutico, las emulsiones pueden servir para encapsular los fármacos activos y después liberarlos cuando se encuentran en la corriente sanguínea. Por otra parte existen factores que deben ser considerados y que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones, estos factores se describen a través de la Figura 4.10.

#### 4.5.1 Estabilidad de las emulsiones

El proceso de ruptura de las emulsiones puede ocurrir mediante cuatro mecanismos de inestabilidad diferentes, cabe destacar que la sedimentación y el “creaming” o flotación son procesos similares.

El proceso de creaming es causado por la acción de la gravedad y produce un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño de las mismas. Para las emulsiones o/w, las gotas de aceite son menos densas que la fase acuosa y por lo tanto principalmente ocurre el creaming. Para una gota de emulsión aislada, la velocidad de sedimentación es definida por la Ecuación (8), siendo  $a$  el radio de la gota,  $\rho_0$  y  $\rho$  las densidades de las fases continuas y dispersas respectivamente,  $g$  la aceleración debido a la gravedad y  $\eta$  la viscosidad absoluta de la fase continua. Las emulsiones que se mostrarán mayoritariamente en este trabajo son emulsiones no gelificadas y el “reaming se completó en menos de 10 minutos.

$$v = 2a^2 \frac{(\rho_0 - \rho)g}{9\eta} \quad (8)$$

## 4.6 Agentes tensioactivos como emulsificantes

### 4.6.1 Introducción a los agentes tensioactivos

Los agente tensioactivos (Surface Active Agent), son moléculas con una estructura característica que le permite adsorber en las interfaces, formar agregados y auto asociarse en soluciones acuosas. Estas moléculas están caracterizadas por la posesión de dos partes de naturaleza opuesta, una polar y otra apolar. La parte polar o hidrófila de la molécula puede llevar una carga positiva o negativa, y es esta parte la que define al agente tensioactivo como catiónico o aniónico respectivamente. Otros agentes tensioactivos en cambio, no muestran carga iónica (no-iónicos). La parte apolar o hidrófoba de la molécula generalmente suele ser una cadena longitudinal de hidrocarbomos. La Figura 4.11 muestra un esquema de una molécula de agente tensioactivo típico.

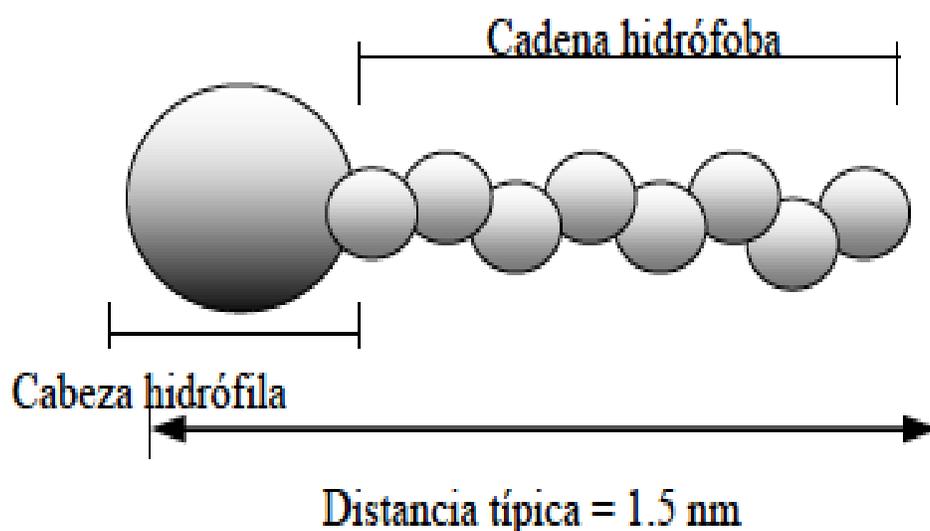


Figura 4.11 Estructura de una molécula de agente tensioactivo. Adaptada de [143].

## 4.6.2 Clases de agentes tensioactivos

Los agentes tensioactivos se pueden clasificar en función de la naturaleza iónica de la cabeza:

- **Aniónicos:** se trata de los agentes tensioactivos que presentan la cabeza hidrófila con carga negativa. Todos ellos poseen un contra-ion positivo, usualmente este contra-ion positivo suele ser el  $\text{Na}^+$ .
- **Catiónicos:** Los agentes tensioactivos presentan una cabeza positiva, como por ejemplo el ion trimetil amonio ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ) y contra-iones negativos como el  $\text{Br}^-$ .
- **Zwitteriónicos:** Estos agentes tensioactivos contienen cargas positivas y negativas en la misma molécula, convirtiéndola en moléculas neutras sin contra-iones.
- **No-iónicos:** Los no-iónicos carecen de grupos polares cargados, pero poseen grupos como los etoxilatos,  $-(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_m\text{OH}$ , que muestran gran afinidad hacia las moléculas de agua debido a las fuertes interacciones dipolo-dipolo en los enlaces de hidrógeno. La parte hidrófoba del agente tensioactivo generalmente es una cadena simple de hidrocarburo la cual contiene principalmente grupos oleofílicos.

## 4.6.3 Agentes tensioactivos en la interface

Debido a la baja solubilidad de las cadenas de los hidrocarburos en el agua, los agentes tensioactivos tienden a minimizar la interface o la superficie de contacto agua-hidrocarburo en disolución acuosa. Para ello, existen dos posibles mecanismos: A bajas concentraciones de agente tensioactivo, las moléculas se acumulan en la interface agua-aire, de manera que la parte hidrófoba pueda escapar del medio acuoso mientras que la parte hidrófila se mantiene inmersa en el agua.

Sin embargo, por encima de cierta concentración, conocida como concentración micelar crítica (CMC), la interface se ocupa completamente de moléculas de agentes tensioactivos y éstas se asocian formando agregados. La interacción entre las cadenas de hidrocarburo y el agua de la disolución se minimiza gracias a la formación de estas estructuras tridimensionales, en las cuales las cadenas apolares se direccionan hacia el centro del agregado y las cabezas polares hacia la disolución. Estos agregados, denominados micelas, pueden tomar varias formas y tamaños en función de la concentración y naturaleza del tensioactivo. La Figura 4.12 muestra una típica micela esférica.

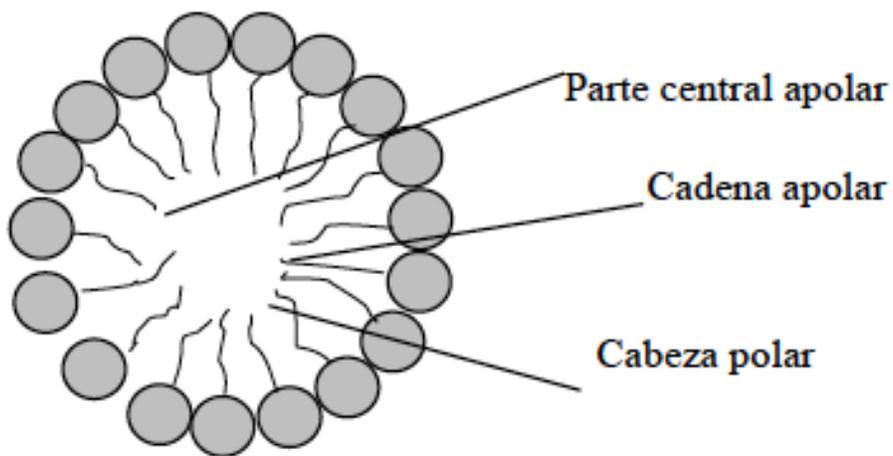


Figura 4.12 Micela esférica. Adaptada de [143].

---

# 5. Metodología experimental

---

## 5.1 Metodología general

Las morfologías de los compósitos se controlaron en la etapa de fabricación. Las nanopartículas de magnetita se elaboraron utilizando la técnica de co-precipitación y se obtuvieron partículas de ~20 nm. Por otro lado, las partículas de níquel se adquirieron comercialmente (Sigma-Aldrich), y presentaban un tamaño de 150  $\mu\text{m}$ . Estas últimas se sometieron a un proceso de trituración mediante un molino de bolas para reducir su tamaño. En ambos casos, las partículas se mezclaron con PDMS durante 10 minutos, y se eliminaron burbujas de aire utilizando un desecador y una bomba de vacío. Luego, para evitar la aglomeración de las partículas, la mezcla se sometió a un baño ultrasónico durante 10 minutos, y después se inyectó la mezcla de partículas-PDMS a una solución de agua con surfactante en agitación constante, donde se incrementó la temperatura de manera gradual por encima de 80 °C, en donde se realizó la polimerización del PDMS y la formación de los compósitos.

El ordenamiento estructural de los compósitos se implementó aplicando un campo magnético externo en proceso de síntesis por emulsión, y controlando la velocidad de agitación, para obtener diferentes morfologías, tanto formas isotrópicas como anisotropías.

La caracterización de la adsorción de aceites se realizó utilizando dos métodos de adsorción. En el primer método se utilizaron tres tipos de aceites comerciales y

consiste en adicionar las partículas a los aceites y extraerlos usando un campo magnético homogéneo, en tanto que el segundo método consistió en sustraer las partículas desde un medio acuoso compuesto por una mezcla de aceite y agua.

Para el estudio del comportamiento dinámico de los coloides magnéticos en agua se implementó un sistema basado en un cuadrupolo magnético utilizando tres diferentes campos magnéticos rotacionales. La obtención de los datos de desplazamientos se realizó usando un microscopio óptico acoplado a una cámara de video y mediante un software de procesamiento de video.

## 5.2 Preparación de nanopartículas de magnetita

Las nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) se prepararon utilizando la técnica de coprecipitación, mezclando por un lado 0.393 g de cloruro ferroso ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) con 1 mL de agua ultra pura y 0.42 mL de ácido clorhídrico a temperatura ambiente, y por otro lado, 1.08 g de cloruro férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) en 4 mL de agua ultra Pura y 0.42 mL de ácido clorhídrico. Después se implementó un sistema por goteo controlado, Figura 5.1, en donde la mezcla de sales se goteó sobre una solución de con 2 mL de hidróxido de amonio en 50 ML de agua ultra pura, formándose los precipitados al alcanzar valores de pH por encima de 10. Enseguida, las nanopartículas se lavan con agua ultra pura y son decantadas usando un imán.

Luego, una solución con 0.1 g de hidróxido de tetrametil-amonio (TMAOH) y 1 mL de agua ultrapura se agregó como surfactante a las nanopartículas, con esto se evita su aglomeración., inmediatamente después las nanopartículas funcionalizadas fueron dispersadas en 30 mL de agua ultra pura.

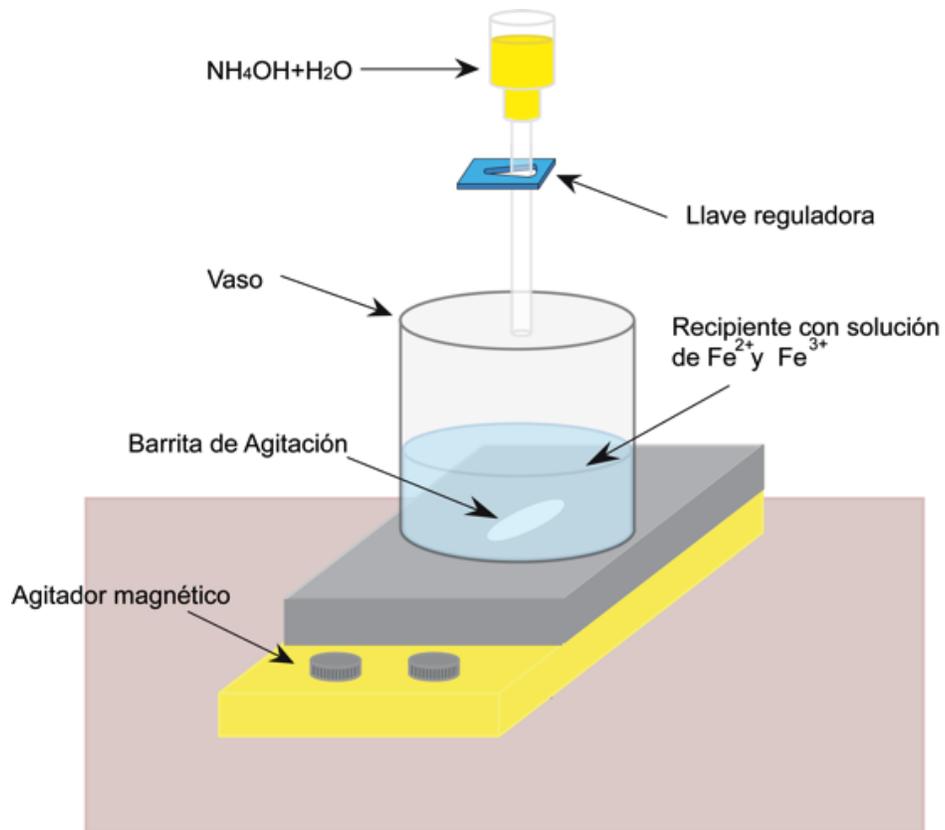


Figura 5.1 Esquema para la preparación de nanopartículas de magnéticas

### 5.3 Reducción del tamaño de partícula de níquel

Partículas de níquel con tamaño de partícula de  $150 \mu$ , adquiridas comercialmente a Sigma-Aldrich fueron trituradas usando un molino de bolas, U.S. Stoneware, Figura 5.2. La molienda se llevó a cabo durante 2 horas y se obtuvieron morfologías esféricas con diámetros entre  $2$  y  $5 \mu$ .



Figura 5.2 Molino de bolas.

## 5.4 Fabricación de compósitos usando ferrofluido

Otra configuración estudiada en la fabricación de compósitos magnéticos tipo core-shell se realizó utilizando un ferrofluido adquirido comercialmente. Para la fabricación de estos compósitos se utilizó el ferrofluido (FF-350) comprado de Innovaciones Educación Inc.

En este caso, para la fabricación de este tipo de muestras se varió la concentración entre el peso del monómero de PDMS y del ferrofluido, las concentraciones de ferrofluido utilizadas fueron de 20, 30, 40, 50 y 60 w / w% de ferrofluido con respecto al peso del PDMS. En seguida se añadió el agente entrecruzador y se mezcla manualmente durante 10 minutos para después eliminar las burbujas de aire, utilizando una bomba de vacío durante 15 minutos.

## 5.5 Preparación del Polidimetilsiloxano

El Polidimetilsiloxano (Sylgard 184) es un sistema de dos componentes, un monómero o base y un agente de curado o entrecruzador, Figura 5.3 (a).

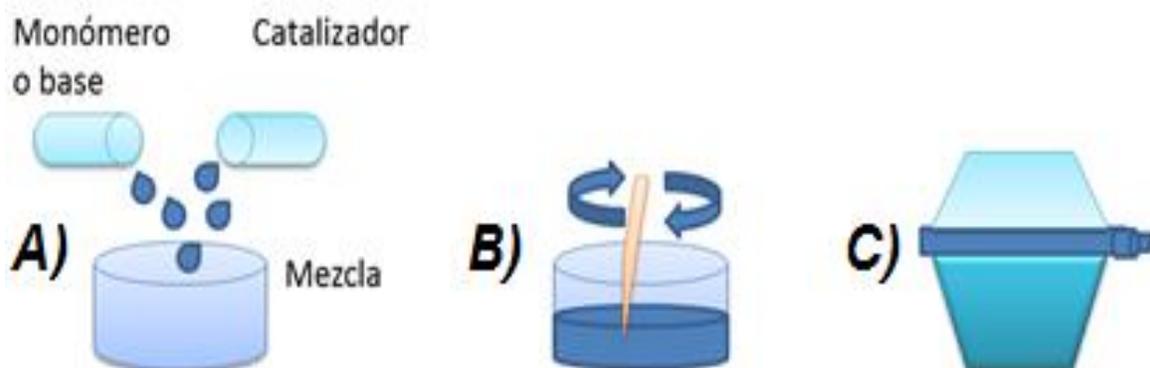


Figura 5.3 Esquema para la preparación del Polidimetilsiloxano a) Pesado del Monomero y Catalizador, b) Mezcla Mecánica y c) Extracción de burbujas

A continuación se describen los pasos utilizados en la preparación del PDMS.

- **i) Pesaje de los componentes:** Se agregó una parte de entrecruzador por cada diez de partes de monómero. En este caso se añadió en un recipiente 0.1 g del compuesto entrecruzador y a continuación se añadió 1 g del compuesto de monómeros. Para el pesaje de los componentes se utilizó una báscula Citizen Scale USA CX 220, con la cual es posible controlar hasta 4 cifras significativas.

- **ii) Mezcla de los componentes: una vez pesados**, el monómero y el entrecruzador se mezclan por 5 minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Es importante recordar que el entrecruzador es mucho menos viscoso que el monómero y que además se agrega en cantidades menores, por lo que hay que mezclar de forma rigurosa y cuidadosa ambos componentes, Figura 5.3 (b).
- **iii) Extracción de burbujas:** Después de mezclar los componentes se coloca la mezcla dentro de un desecador (marca Kartell) y mediante una bomba mecánica se hace vacío, Figura 5.3 (c). Al bajar la presión en el desecador a 10 Psi, el PDMS se expande y tiene apariencia de espuma. El tiempo de bombeo oscila entre los 10 y 15 min.

## 5.6 Configuración experimental

La emulsión se lleva a cabo usando un rotor Code-Parmer Instruments modelo stir-pak 50002-30, y en eje del rotor se disponen 5 hojas de politetrafluoroetileno fabricadas a la medida: 1.8 cm y 0.6 cm de diámetros externo e interno respectivamente. Estas medidas ajustan a la perfección nuestra configuración experimental de emulsiones. Por otro lado, en cada cuchilla se hicieron ocho agujeros los cuales se están uniformemente espaciados y cada agujero tienen un diámetro de 0.2 cm, además las cuchillas se coloca en el eje del rotor con un espaciado de 3 cm. La configuración anterior se monta dentro de un mezclador, el eje del rotor se coloca en un tubo de ensayo 50 mL con 40 mL de agente tensioactivos, y a continuación se coloca en un matraz de 1 L con agua a temperatura ambiente, como se muestra en el esquema de la Figura 5.4. Una placa calefactora Cole-Palmer se utiliza para proporcionar calor.

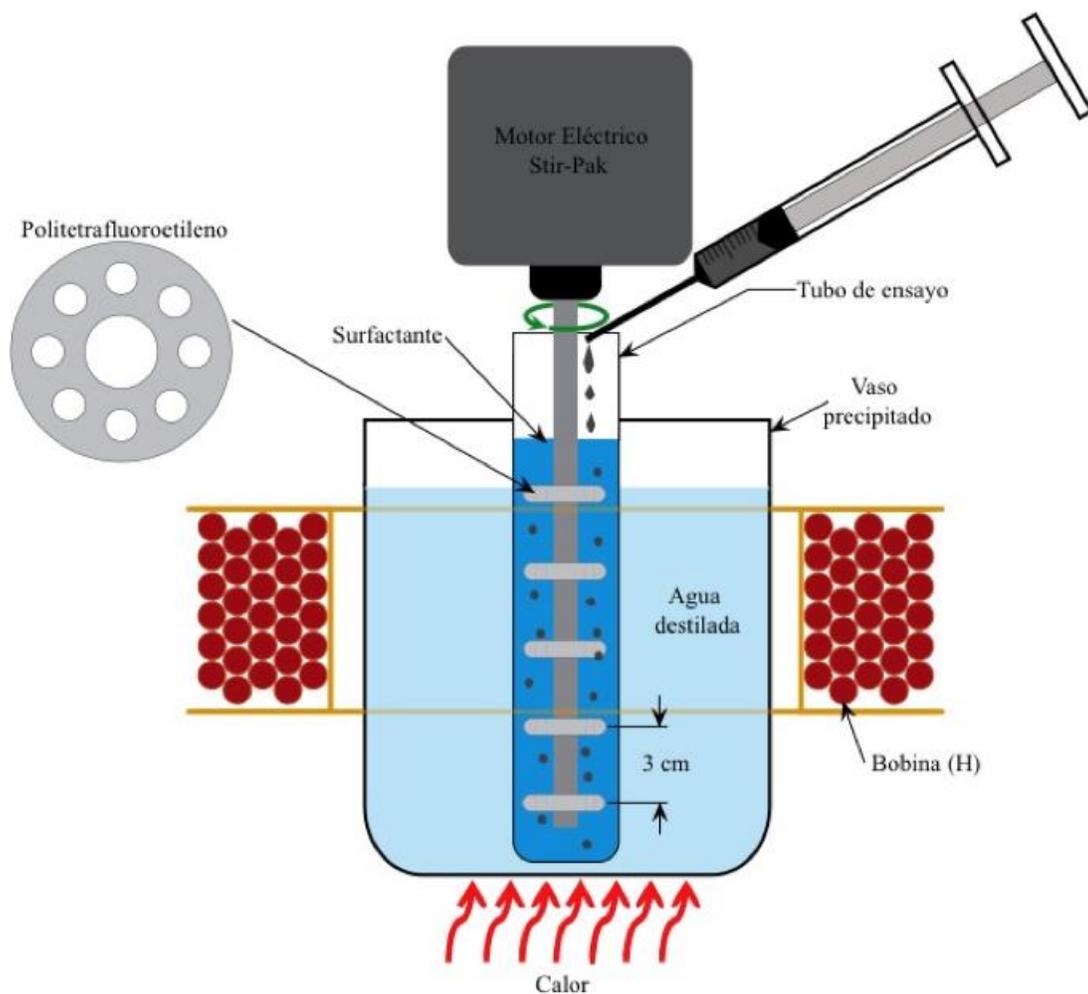


Figura 5.4 Diagrama de la configuración implementada para fabricar compósitos magnéticos usando la técnica de emulsión.

## 5.7 Preparación de los compósitos magnéticos

Para la fabricación de los compósitos magnéticos mediante el método de emulsión, se utilizó PDMS Sylgard 184 con una razón entre el catalizador y el monómero de 1 a 10 partes, posteriormente se agregaron y mezclaron las partículas de magnetita, de níquel, o el ferrofluido comercial (FF), según correspondía en cada caso. La mezcla obtenida al final del proceso de extracción de burbujas (mencionado

anteriormente), se inyecta sobre una solución de surfactante/agua (Sodium dodecyl sulfate Sigma-Aldrich, jabón de 45 mL, y a un rango de temperatura de 30 a 40 °C durante 15 minutos en agitación constante entre  $\omega = 3000$  y 4000 rpm. Para la inyección del material se utilizó una jeringa de insulina de 1 mL para minimizar el riesgo de atrapar aire, Figura 5.4, y se varió la relación entre el material inyectado y el volumen de surfactante en el proceso de emulsión. La agitación de la mezcla se realizó hasta tener una dispersión de las partículas uniforme, posteriormente se incrementó la temperatura de manera gradual, mientras continuaba la agitación, hasta obtener el curado del material por encima de 80 °C. La emulsión se mantiene en agitación mecánica a alta velocidad y a alta temperatura durante 10-15 minutos para lograr la completa polimerización de los compósitos magnéticos. En el caso de las muestras en las que se alinean los momentos magnéticos en una dirección preferencial, se utilizó un campo magnético de 80 Gauss.

Una vez formados los compósitos, tanto de PDMS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PDMS/FF ó PDMS/Ni, se enfrían y se separan del agente surfactante mediante decantación y auxiliados del campo magnético generado mediante un imán. Los compósitos son lavados varias veces con agua ultrapura y metanol para retirar cualquier residuo del surfactante.

## **5.8 Adsorción y separación magnética del aceite**

### **5.8.1 Extracción de aceite en medio seco**

Las mediciones de adsorción de los compósitos magnéticos se llevaron a cabo utilizando diferentes tipos de aceites comerciales: Aceite de motor con densidad  $\rho = 913.2 \text{ kg/m}^3$ , aceite para microscopio con  $\rho = 869.6 \text{ kg/m}^3$ , aceite 3 en 1 con  $\rho = 815 \text{ kg/m}^3$ , y aceite de motor después de un tratamiento térmico  $\rho = 893.7 \text{ kg/m}^3$ .

Como primer paso se extraen del medio líquido los compósitos magnéticos de PDMS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparadas sin la acción del campo magnético, es decir, compósitos que contienen partículas cuyos momentos magnéticos se encuentran de forma aleatoria.

Los compósitos son limpiados con agua ultrapura, en 3 o 4 ocasiones hasta lograr ver una tonalidad transparente. Una vez limpios, los compósitos son secados a 100 °C. Entonces, el material resultante es pesado, este peso se denominará *peso de los compósitos* ( $m_1$ ). Por otro lado el portamuestras tendrá un peso ( $m_p$ ). Luego, por medio de una micro pipeta se aplica una gota de aceite sobre dicho portamuestras y se registra su peso ( $m_a + m_p$ ), de donde se puede obtener el peso del aceite ( $m_a$ ). A continuación se agregan los compósitos para que el aceite se adhiera a sus superficies.

Para extraer los compósitos con aceite adherido, se utiliza un imán, el cual tiene su superficie recubierta con un papel encerado, previamente pesado ( $m_{papel}$ ), y que sirve como recipiente para depositar el material extraído y poder retirar el imán sin los compósitos adheridos a él. El imán utilizado en este caso generaba un campo magnético de 400 mT.

A continuación se obtiene el peso del aceite extraído ( $m_a$ ) junto con el peso de los compósitos, y utilizando la Ecuación (9) se obtienen el peso del material extraído ( $m_2$ ), donde ( $m_t$ ) corresponde al peso del aceite adherido, de las partículas y del papel encerado. Finalmente, la capacidad de absorción ( $k$ ) de los compósitos se calculó mediante la Ecuación (10) para cada una de las muestras.

$$m_2 = m_t - m_{papel} \quad (9)$$

$$k = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (10)$$

Todas las mediciones gravimétricas se realizan utilizando una micro balanza y se repiten como mínimo 5 veces con el objeto de disminuir el error asociado a estas mediciones. El proceso de extracción de aceite se representa en la Figura 5.5.

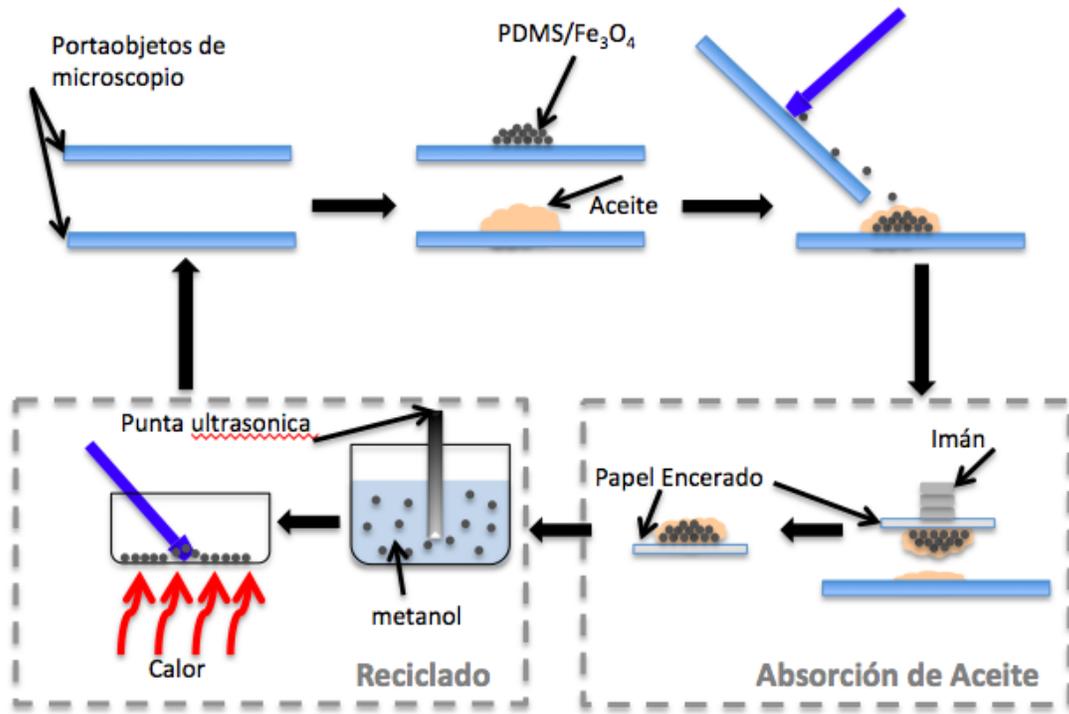


Figura 5.5 Procedimiento experimental para la remoción de aceite en seco.

### 5.8.2 Extracción de aceite en medio líquido

La caracterización de la extracción de aceite desde medio líquido se llevó a cabo utilizando agua des ionizada, el procedimiento experimental se ilustra en la Figura 5.6. En primer lugar, los micro-compósitos obtenidos utilizando ferrofluido como núcleo de la estructura core-shell, se dispersaron en una mezcla de agua des ionizada y aceite de combustible GTC- lubricante de grado SAE 40 mono. Luego, una vez en el medio acuoso, el aceite se adhirió a las superficies de las micro

esferas, mismas que fueron retiradas del agua mediante la acción de un campo magnético.

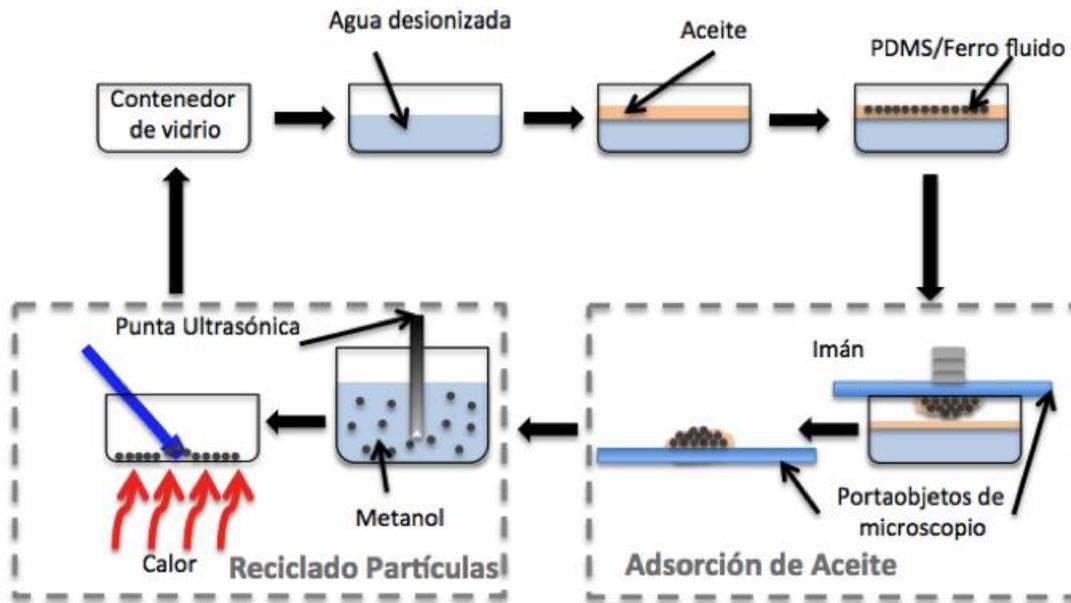


Figura 5.6 Procedimiento experimental para la remoción de aceite en agua.

A continuación, para eliminar el aceite de las micro-esferas se utilizó una punta ultrasónica y posteriormente las partículas impregnadas con aceite fueron enjuagadas usando 20 mL de metanol (99.5 %) y sometidas a baño ultrasónico durante 5 minutos. Entonces, las partículas ya sin aceite, fueron decantadas. Este proceso se repitió en dos ocasiones para cada muestra con el fin de eliminar cualquier rastro de aceite en los compósitos. Finalmente, las micro esferas fueron colocadas sobre una plancha a 100 °C para secarlas y poder reutilizarlas posteriormente. La capacidad de adsorción en función de los ciclos de reciclaje se midió con base en los cambios de peso del aceite extraído, observados para cada ciclo, donde  $m_1$  es el peso de las micro-esferas,  $m_2$  el peso de las micro esferas con aceite,  $m_{\text{aceite}}$  es el peso de aceite absorbido y la capacidad de adsorción de aceite de los compósitos se calculó usando Ecuación (9), presentada en la sección 5.8.

## 5.9 Caracterización dinámica

Usando un sistema compuesto por un conjunto de electroimanes dispuesto como se ilustra en la Figura 5.7, se caracterizó el comportamiento dinámico, de traslación y rotación en medios acuosos de los compósitos magnéticos PDMS-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con y sin ordenamiento magnético, usando tres diferentes intensidades de un campo magnético de tipo rotacional, dichas intensidades se registraron usando un gaussmetro, y estas fueron de 82, 108 y 191 Gauss.

LA caracterización dinámica de los compósitos se realizó mediante la adquisición de video del movimiento, para lo cual se utilizó un microscopio óptico y una cámara Nikon J1, y mediante un sistema de procesamiento digital de video Vernier Video Physics, versión 2.0.1; Vernier Software & Technology, se obtuvieron las curvas de desplazamiento vs tiempo, así como las velocidades de traslación vs tiempo de los compósitos de PDMS- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de PDMS-Ni.

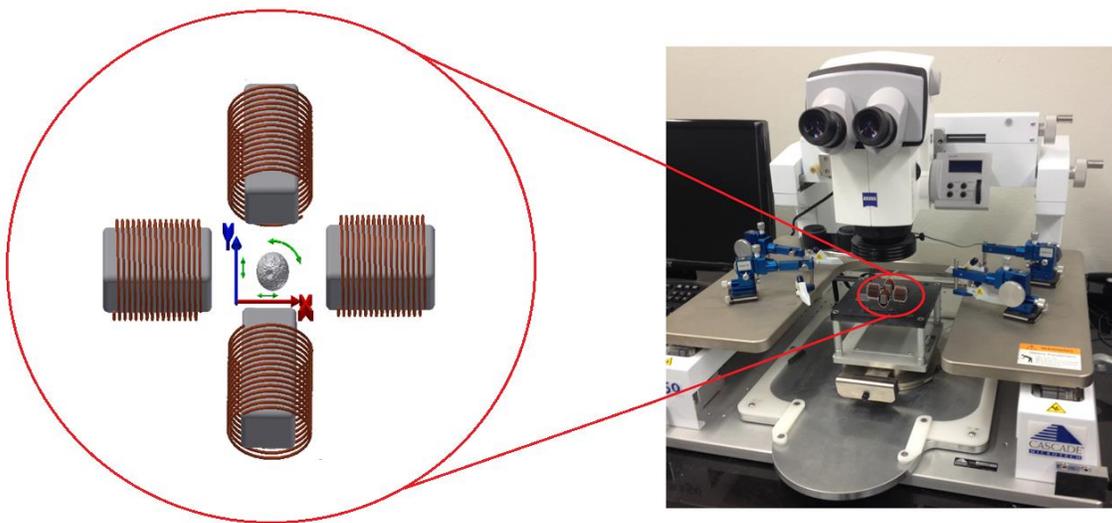


Figura 5.7. Sistema de cuatro electroimanes empleado para producir un campo magnético giratorio.

---

## **6. Resultados y discusión de compósitos magnéticos de magnetita/PDMS**

---

En este capítulo se presentan los resultados más importantes obtenidos a lo largo del trabajo desarrollado, así como la discusión de los mismos. Primeramente se describe el método de síntesis de emulsiones de compósitos magnéticos utilizando la mezcla de magnetita/PDMS con y sin campo magnético aplicado, para después mostrar los resultados que validan este proceso. Posteriormente se presentan algunas características sobresalientes de este tipo de compósitos, las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización y los parámetros de optimización de la síntesis. Todos estos elementos hacen posible la interpretación y discusión de las propiedades del material obtenido así como la validación del método de fabricación propuesto. Por último se presentan algunas de las posibles aplicaciones que se pueden desarrollar en base al trabajo realizado.

### **6.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita**

Como se describió en el capítulo anterior, el proceso para la fabricación de nanopartículas de magnetita por el método de co-precipitación es relativamente sencillo y reproducible en morfología y tamaños de partícula. Para comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, todas las nanopartículas se obtuvieron en pares, a partir de dos experimentos llevados simultáneamente, bajo las mismas

condiciones. Como se muestra en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), de dos experimentos bajo las mismas condiciones se obtienen nanopartículas de magnetita cuyas morfologías son aproximadamente idénticas, Figura 6 (a, b) y, a partir de los histogramas generados en base a dichas micrografías, se obtiene que la distribución de tamaño de estas partículas, Figura 6 (c, d), está entre 9 y 12 nm.

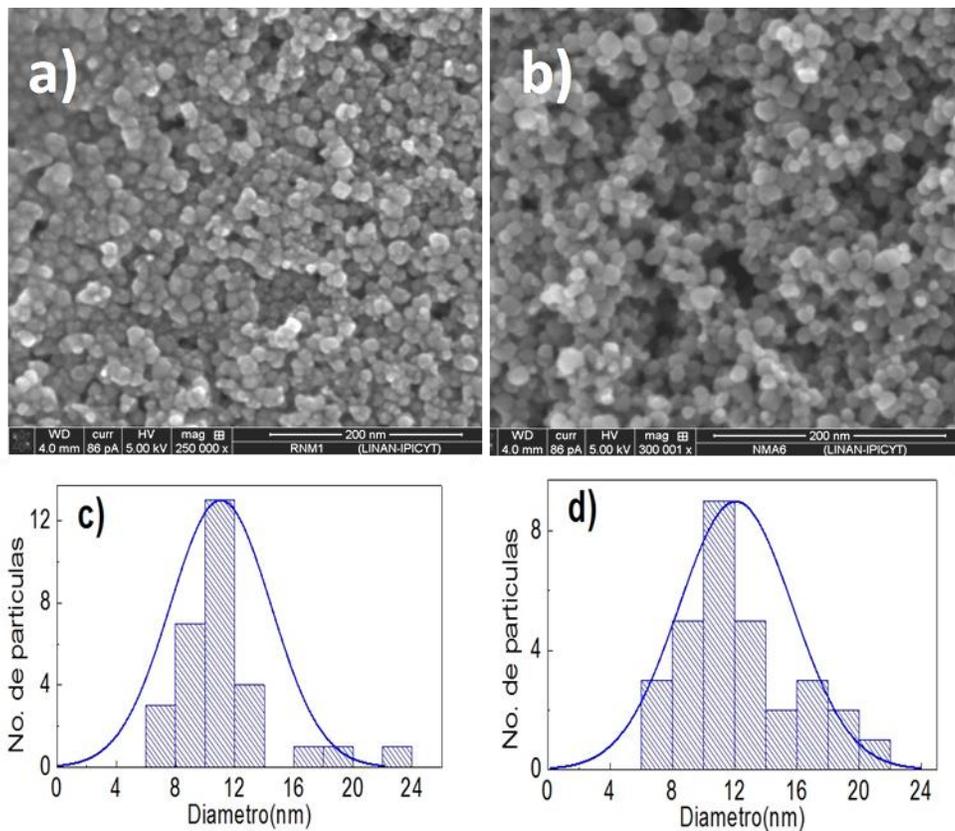


Figura 6.1 Imágenes SEM de nanopartículas obtenidas con la técnica de co-precipitación (a, b), distribución de tamaños de las nanopartículas de magnetita (c, d).

En la Figura 6.2 se muestra el espectro experimental de difracción de rayos X (puntos), correspondiente a las nanopartículas obtenidas por el método de co-precipitación química. Y, además se presenta el difractograma de rayos X calculado a partir del refinamiento Rietveld (línea continua), del ajuste se observa la presencia

de una sola fase que corresponde a la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El modelo utilizado para refinar la estructura cristalina de la magnetita se obtuvo de la base de datos Crystallography Open Database (COD);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , simetría: cúbica, grupo espacial:  $\text{Fd-3m:2}$ , parámetros de red:  $a = 8.3722$ . El refinamiento de los parámetros cristalinos se realizó con el programa MAUD y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Parámetros cristalinos de las nanopartículas de magnetita, obtenidos a partir del refinamiento Rietveld.

Parámetros de red (Å)	Tamaño de cristalitos (nm)	(%) de Fases
8.3217 (0.0013)	14.5 (0.3) nm	100 % $\text{Fe}_3\text{O}_4$

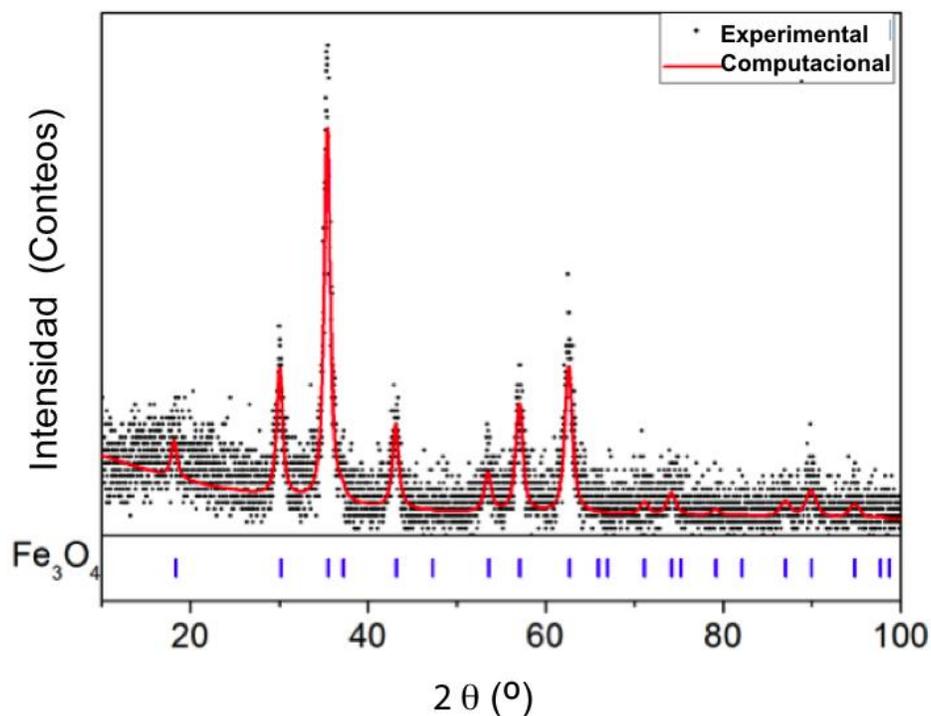


Figura 6.2 Difractograma de rayos X experimental (línea punteada) y calculado por el método de refinamiento de Rietveld (línea continua), para la magnetita obtenida por co-precipitación.

Al considerar el difractograma calculado por el método de refinamiento, y el difractograma experimental, se observa una gran similitud entre ambos difractogramas, asociado a esto, el pequeño error obtenido en los resultados refinados (valores entre paréntesis en la Tabla 6.1), indican un buen ajuste teórico de los parámetros cristalinos, a los valores experimentales. Por otro lado, un indicativo del tamaño nanométrico de las partículas difractadas por rayos X, se puede estimar a través del ancho de los picos del difractograma, en este sentido, partículas de grandes tamaños generan picos muy angostos, pero al disminuir el tamaño de las partículas, los picos tienden a ensancharse.

### 6.1.1 Caracterización del tamaño de partícula

El tamaño de las nanopartículas magnéticas puede ser deducido a partir del difractograma experimental de rayos X, usando la fórmula de Scherrer. Ecuación (11).

$$D = \frac{K \lambda}{\Delta \cos \theta} \quad (11)$$

donde  $K$  es una constante del factor de forma adimensionales del equipo,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación correspondiente,  $\theta$  es ángulo de Bragg, y  $\Delta$  es el ancho completo en la mitad del máximo. Al aplicar la ecuación de Scherrer, para obtener el tamaño de partícula, se obtiene un valor de 16 nm., el cual es muy cercano al valor obtenido utilizando el método de refinamiento de Rietveld.

## 6.2 Caracterización los compósitos de PDMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Los nanocompositos compuestos a partir de un núcleo de magnetita y envueltos en PDMS, adquieren forma esférica al prepararlos utilizando el método de emulsiones, en la Figura 6.3 (a-d) se presentan las micrografías ópticas obtenidas de los compósitos a diferentes concentraciones de magnetita, utilizando un microscopio óptico (a-c), así como uno electrónico de barrido (d-f),. Se observa que los compósitos presentan una morfología de tipo esférica y que la localización de la magnetita en el interior es dependiente de la concentración de la misma en los compósitos.

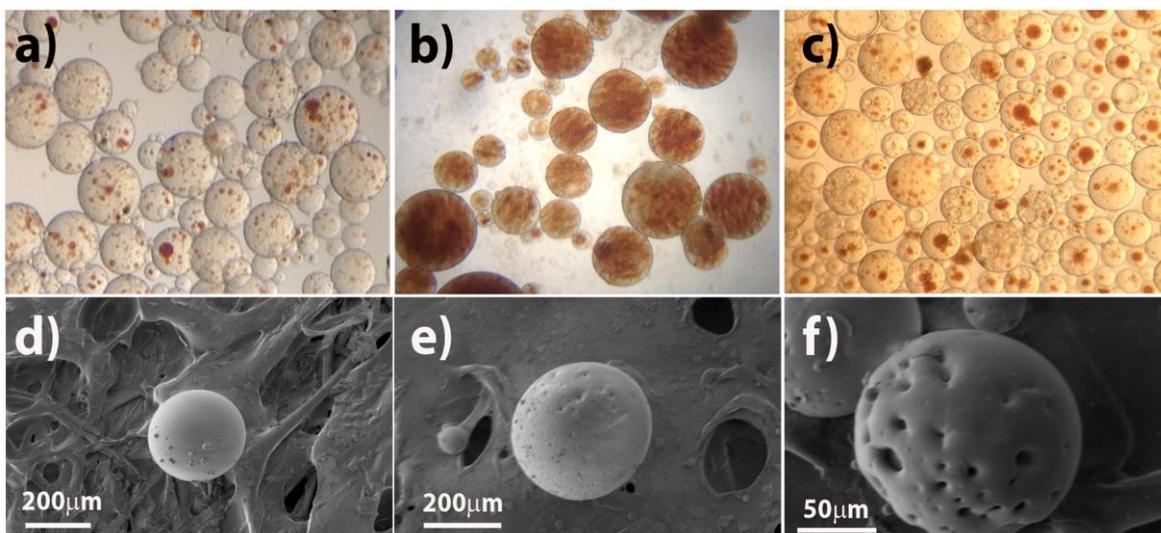


Figura 6.3 Micrografías ópticas de los compósitos de PDMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a-c), micrografías SEM (d-f). Compósitos fabricados sin campo magnético (a, d), con campo (d, e). Micro-esferas rugosas (c, f).

Los compósitos magnéticos preparados sin la acción del campo magnético presentan menor número de partículas de magnetita embebidas en PDMS y estas se encuentran sin alineamiento u ordenamiento alguno, es decir, están dispuestas en forma aleatoria. En contraste, los compósitos preparados bajo la acción de un campo magnético de 80 Gauss, presentan un ordenamiento de las partículas de

magnetita al interior de la cubierta de PDMS, además se observa una mayor concentración de partículas de magnetita en los núcleos de los compósitos, sin embargo, cuando se aplica el campo magnético, la superficie de las esferas de PDMS presenta cráteres, lo cual incrementa el área superficial de los compósitos. En este sentido, el uso de ciclohexano, en la fase de preparación tiende a incrementar la concentración de cráteres superficiales en los compósitos de PDMS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 6.3 (c,f).

La caracterización magnética del compósito PDMS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo a través de magnetometría de gradiente alternante a temperatura ambiente, la curva de histéresis se presenta en la Figura 6.4. Estos compósitos presentan un comportamiento superparamagnético (inserto de la Figura 6.6), en donde la magnetización de saturación es de  $21 \times 10^{-3}$  emu, el campo coercitivo, al igual la magnetización de remanencia son igual a cero.

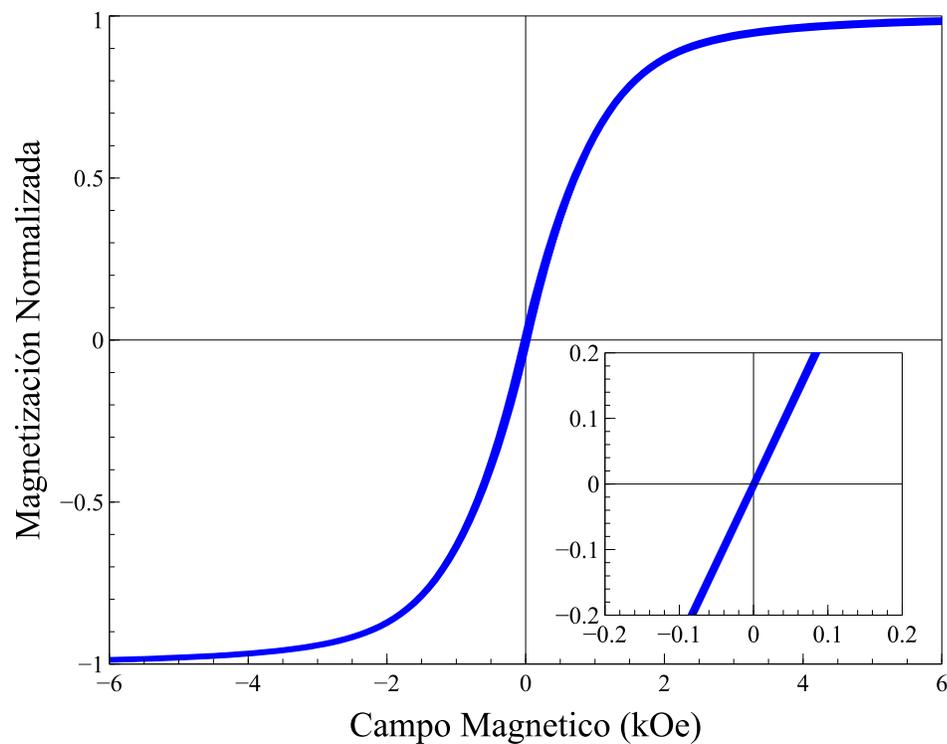


Figura 6.4 Lazo de histéresis obtenido para los compósitos de PDMS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.3 Caracterización de los compósitos de PDMS-FF

La caracterización de los compósitos basados en PDMS y ferrofluido se realizó variando la concentración de ferrofluido de 20 a 60 % en peso, con respecto al peso del monómero de PDMS. Su fabricación se realizó mediante el método de emulsiones y con objetivo de estudiar el efecto de la concentración de PDMS-FF sobre las características de los compósitos se varió la relación entre el material PDMS-FF/surfactante de 0.125 y 0.250.

Utilizando microscopía óptica y de barrido electrónico, se observó la morfología de los compósitos, como se muestra en la ampliación de la Figura 6.5 (a), para una concentración de 20 w/w% de ferrofluido. Aquí se observa una morfología esférica y una estructura de tipo core-shell, en donde la parte oscura corresponde al ferrofluido y la parte clara al PDMS. Por otra parte en la micrografía SEM, Figura 6.5 (b), se observa en detalle la morfología esférica de los compósitos.

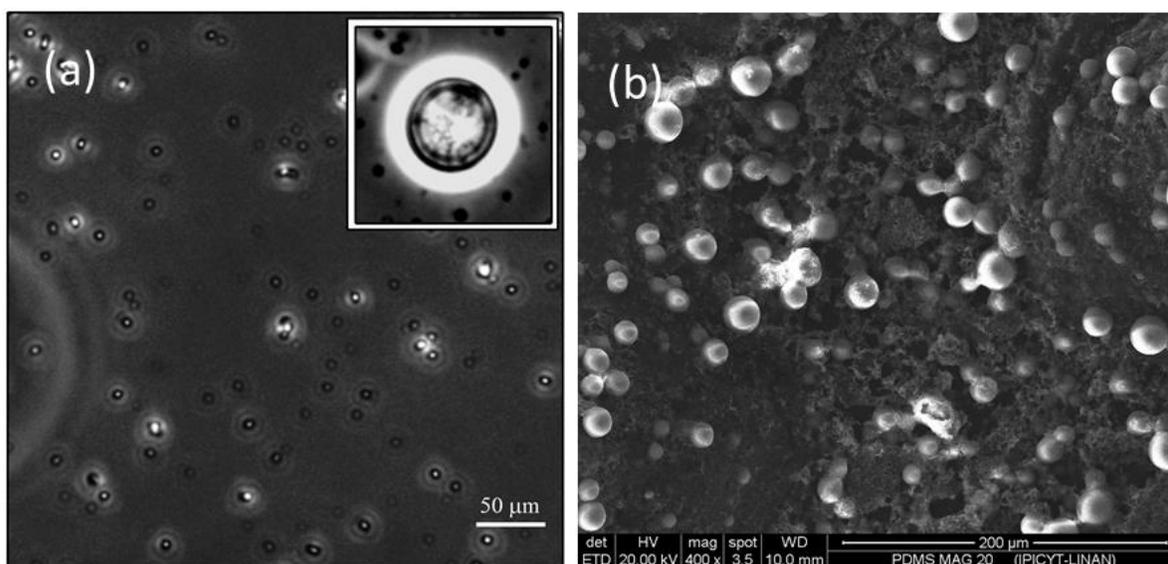


Figura 6.5 (a) Micrografía óptica y (b) SEM que muestra la estructura tipo core-shell de las microsferas.

En la Figura 6.6 se presentan las micrografías ópticas de los compósitos de PDMS a diferentes concentraciones de ferrofluido, y a una razón constante de FF-PDMS/Surfactante de 0.125: (a) micro-esferas de PDMS sin FF preparado bajo las mismas condiciones que los compósitos. Variando la concentración de FF, 20 % (b), 30 % (c), 40% (d), 48 % (e) y 60 % (f).

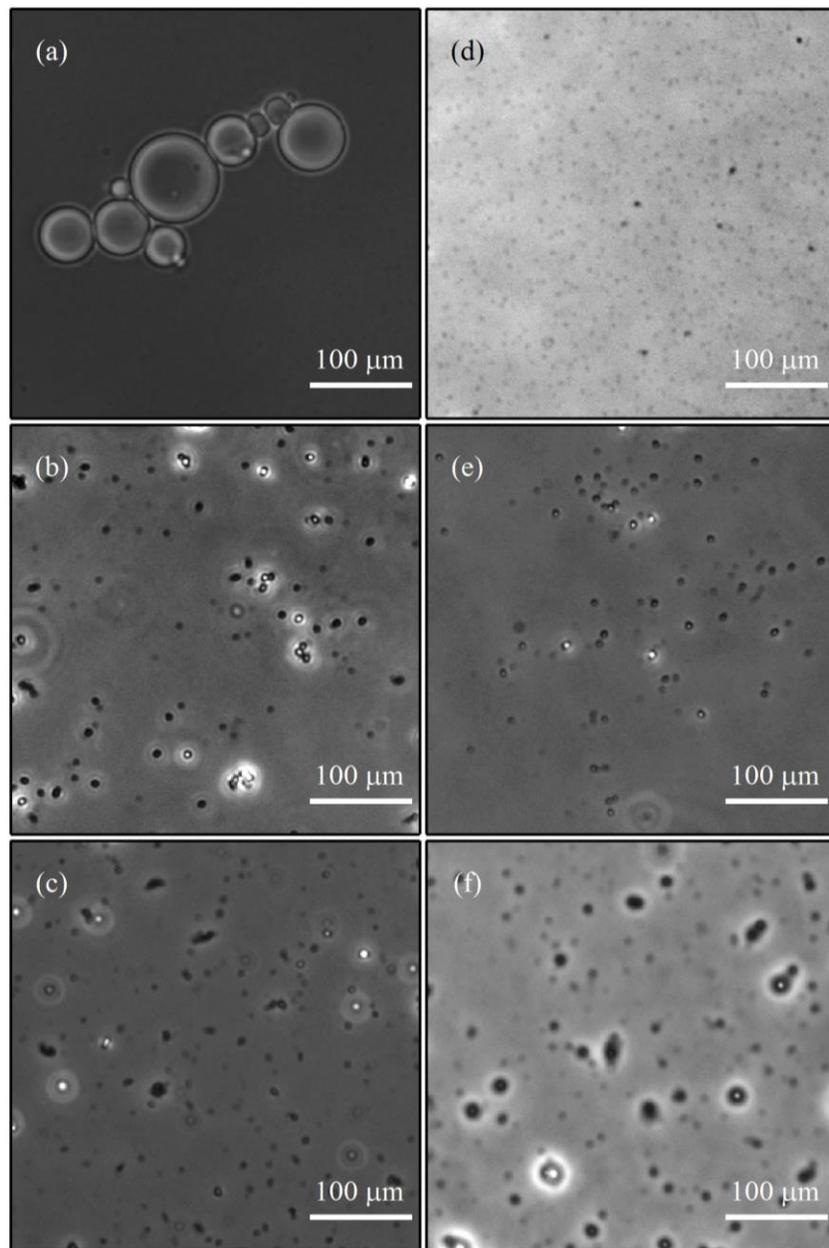


Figura 6.6 Micrografías ópticas de micro-esferas con  $r = 0.125$ .

En el caso en que la relación entre el surfactante y el material de PDMS-FF cambie a 0.250, se observa una mayor concentración de micro esferas, sin embargo sus tamaños tienden a ser mayores que en el caso anterior, como se observa en las micrografías ópticas de la Figura 6.7, para concentraciones de ferrofluido desde 20 %, hasta 60 % en peso, con respecto al peso del monómero de PDMS. En este caso, el menor tamaño de los compósitos se obtiene con 20 % de ferrofluido y el tamaño tiende a aumentar conforme aumenta la concentración de ferrofluido.

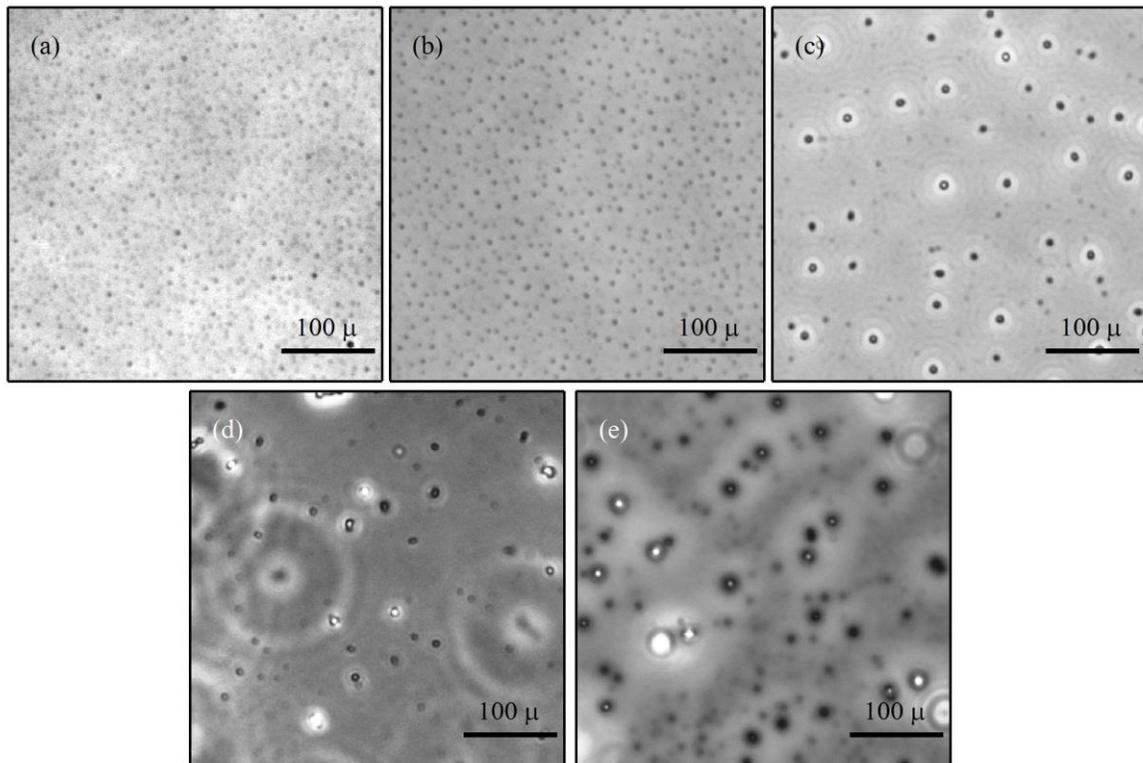


Figura 6.7 Micrografías ópticas de microesferas con  $r = 0,250$ , a diferentes concentraciones de ferrofluido. 20 % (a), 30 % (b), 40% (c), 48 % (d) y 60 % (e).

Con respecto al tamaño de los compósitos obtenidos, en la Figura 6.8 se presentan las diferentes distribuciones de tamaños para las dos concentraciones FF-PDMS/surfactante utilizadas; con  $r = 0.125$ , Figura 6.8 (a-e) y con  $r = 0.250$ , (f-j), en términos de la concentración de ferrofluido, con 20 % muestras (a, f), con 30 % (b,

g) , con 40 % (c, h), con 48 % (d, i) y con 60 % muestras (e, j). Las distribuciones se obtuvieron al medir por encima de 100 partículas, de diferentes micrografías, para cada caso. Para medir el tamaño de las partículas se utilizó el programa ImageJ.

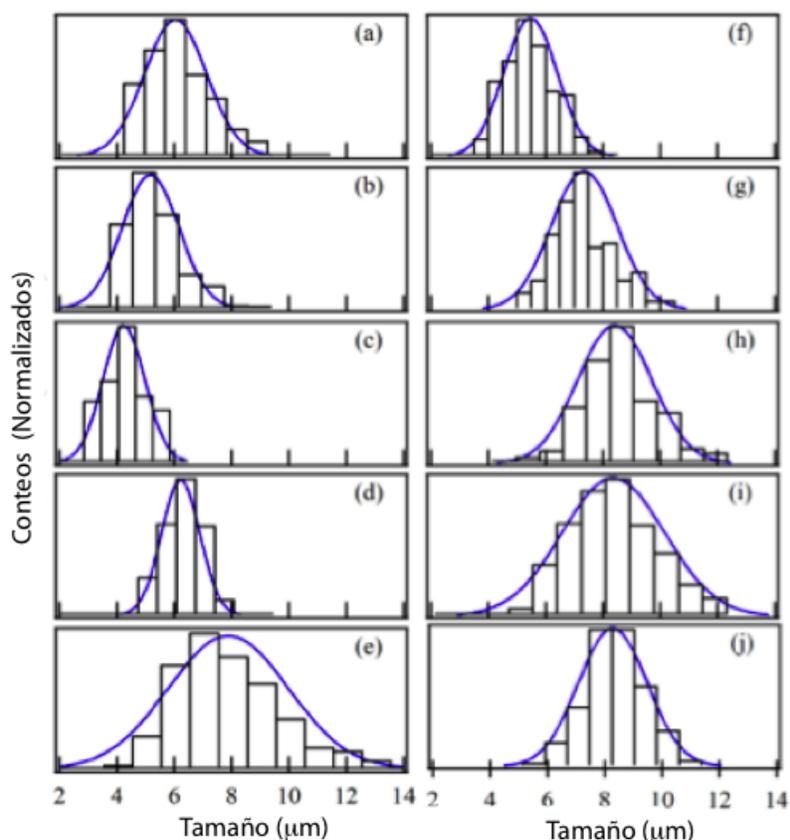


Figura 6.8 Distribuciones de tamaño con  $r = 0,125$  (a-e) y  $r = 0,250$  (f-j), para concentraciones de ferrofluido de 20 % (a, f), 30 % (b, g), 40 % (c, h), 48 % (d, i) y 60 % (e, j).

De la Figura 6.8 se puede observar que las muestras con una concentración de PDMS-FF/Surfactante de 0.125 tienden a adquirir tamaños más pequeños que cuando la concentración aumenta, y en ambos casos, las partículas más pequeñas con distribuciones más estrechas se obtienen con  $r = 0.125$ , y con 40 % de ferrofluido. En la Tabla 6.1 se presentan los resultados obtenidos de las

distribuciones de tamaños para todas las condiciones probadas utilizando el ferrofluido.

Tabla 6.1 Parámetros de fabricación y resultados obtenidos de la caracterización por microscopía óptica.

<b>FF (ml)</b>	<b>Surfactante (ml)</b>	<b>Ferrofluido (%)</b>	<b>Tamaño promedio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Conteos</b>
0.5	4.0	20	6.04	1.107	164
0.5	4.0	30	5.05	0.801	484
0.5	4.0	40	4.00	0.993	272
0.5	4.0	48	6.38	0.782	248
0.5	4.0	60	8.38	1.95	621
1.0	4.0	20	5.47	0.94	300
1.0	4.0	30	7.40	1.15	152
1.0	4.0	40	8.40	1.29	218
1.0	4.0	50	8.40	1.67	427
1.0	4.0	60	8.31	1.19	174

En la Figura 6.9 se presentan las gráficas de la desviación estándar con respecto a la concentración de ferrofluido en el PDMS así como a la razón de surfactante  $r = 0.125$ , y  $r = 0.250$ . Esta gráfica indica que la distribución de tamaño de partícula es más estrecha para  $r = 0.125$  y entre 40 y 48 % de ferrofluido, por encima de este valor, la distribución de tamaños se incrementa significativamente. En lo que respecta a la distribución de tamaños con  $r = 0.250$ , estas tienden a ser grandes y alcanza su máximo en 48 % de ferrofluido. Una distribución grande implica poca homogeneidad en los tamaños de los compósitos.

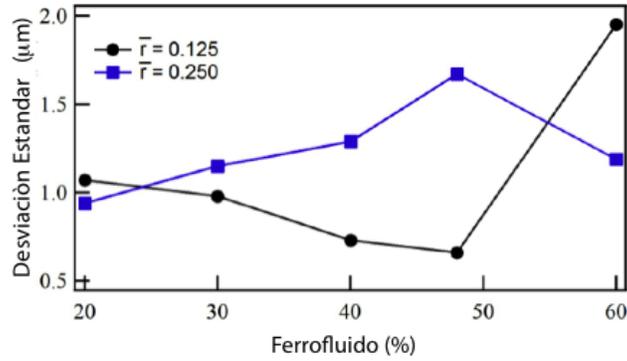


Figura 6.9 Desviación estándar de las mediciones del tamaño de partícula.

La caracterización de sus propiedades magnéticas se realizó a través de la obtención del ciclo de histéresis, al aplicar un campo magnético de -7 a 7 kOe, a temperatura ambiente, Figura 6.10. En el inserto de la figura se presenta una ampliación en la intersección de los ejes, con el objeto de mostrar su propiedad superparamagnética, es decir el campo coercitivo y la remanencia magnética son iguales a cero, por otro lado la magnetización de saturación es de  $133 \times 10^{-6}$  emu.

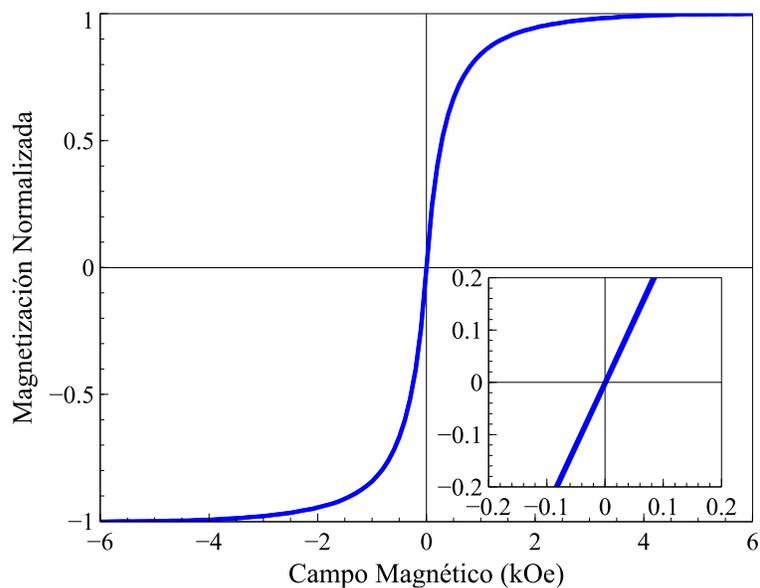


Figura 6.10 Ciclo de histéresis de los compósitos preparados utilizando ferrofluido

## 6.4 Caracterización dinámica por campo rotacional

### 6.4.1 Dinámica de movimiento de compósitos PDMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

El movimiento de los compósitos de PDMS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se controló utilizando un cuadrupolo magnético con tres diferentes campos rotacionales rev1 82G, rev2 108G y rev3 191G. Y mediante la adquisición de video por medio de software de procesamiento digital, se obtuvieron las imágenes de su movimiento en función del tiempo y del campo magnético aplicado. Para el análisis se utilizaron partículas esféricas PDMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparadas sin la acción de campo magnético, Figura 6.11, y compósitos preparados bajo un campo magnético de 80 Gauss, Figura 6.12.

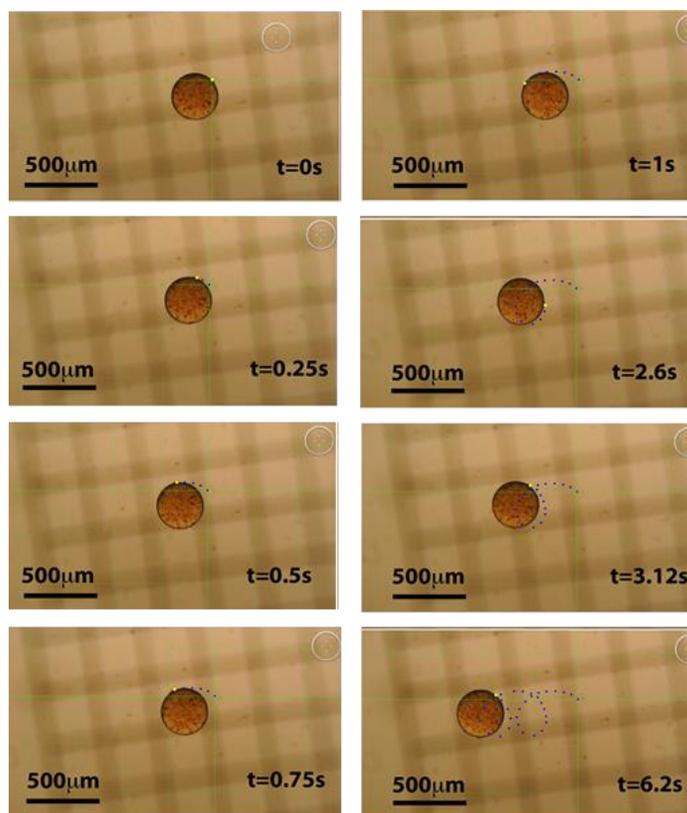


Figura 6.11 Seguimiento de traslación y rotación de compósitos esféricos de PDMS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sin ordenamiento de partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al interior.

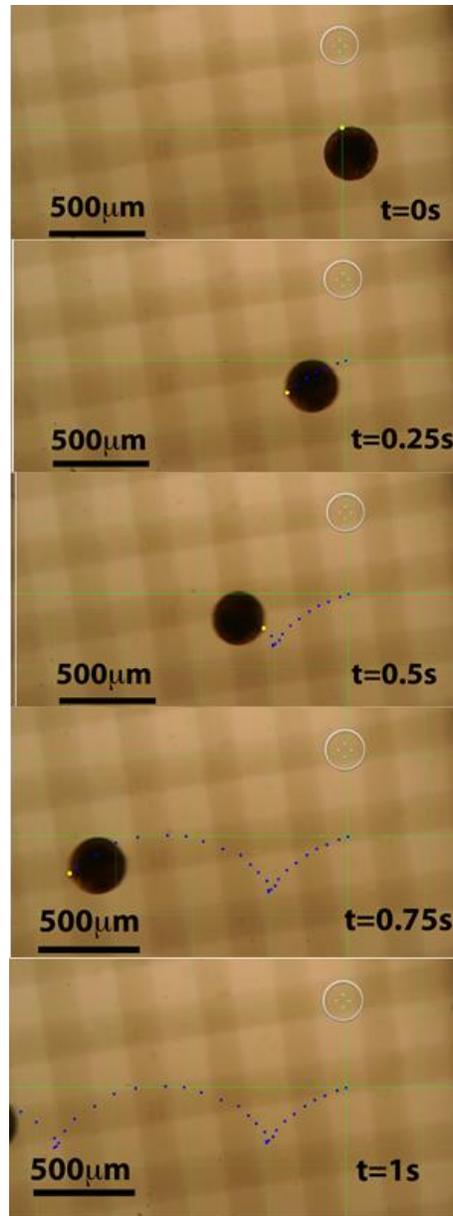


Figura 6.12 Seguimiento de traslación y rotación de partículas esféricas de PDMS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con ordenamiento de partículas en el interior del núcleo.

A partir del seguimiento de las partículas se obtuvieron las gráficas de desplazamiento vs tiempo y velocidad der traslación vs tiempo para compósitos esféricos de PDMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En la Figura 6.13 se presentan dichos resultados, sin ordenamiento de partículas en el interior del núcleo (a, b), adquieren una velocidad

de rotación de 41.62 rpm., con un campo magnético rotatorio de 191 Gauss. En el caso en que las partículas de magnetita se encuentren ordenadas en el interior del compuesto (c, d), adquieren una velocidad de rotación de 98.37 rpm., con un campo magnético rotatorio de 191 Gauss. Si consideramos las partículas esféricas con su superficie rugosa (cacarizas) Figura 6.13 (e, f), estas tienen una velocidad de rotación de 3.43 rpm., usando un campo magnético rotatorio de 191 Gauss.

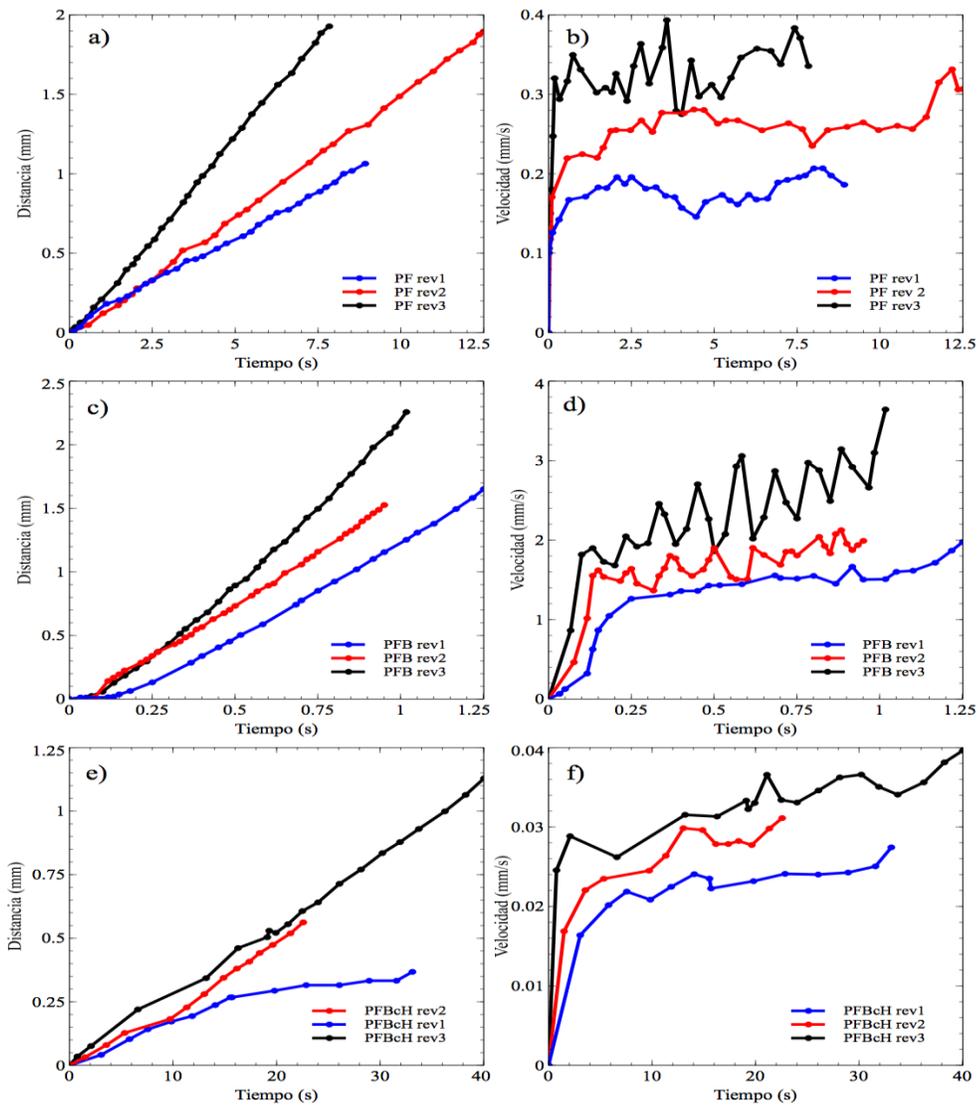


Figura 6.13 Gráficas de distancia vs tiempo y velocidad vs tiempo de los compósitos magnéticos de PDMS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para tres diferentes campos magnéticos (rev1 82G, rev2 108G y rev3 191G).

## 6.5 Caracterización de absorción de aceites

### 6.5.1 Método 1: Capacidad de adsorción en medio seco usando partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ no ordenadas

La adsorción de aceite se realizó usando los compósitos esféricos de magnetita y PDMS, con partículas no ordenadas en el interior del compósito. Se siguió la metodología descrita en el capítulo anterior (Figura 5.5) y se midieron los pesos utilizando cinco 5 variaciones. Por medio de una micro pipeta se aplicó una gota sobre cada muestra, como se observa en la Figura 6.14 (a), luego se midió el peso del aceite agregado en los compósitos. En todos los casos se dejó reposar durante 10 minutos, como se muestra en la Figura 6.14 (b).

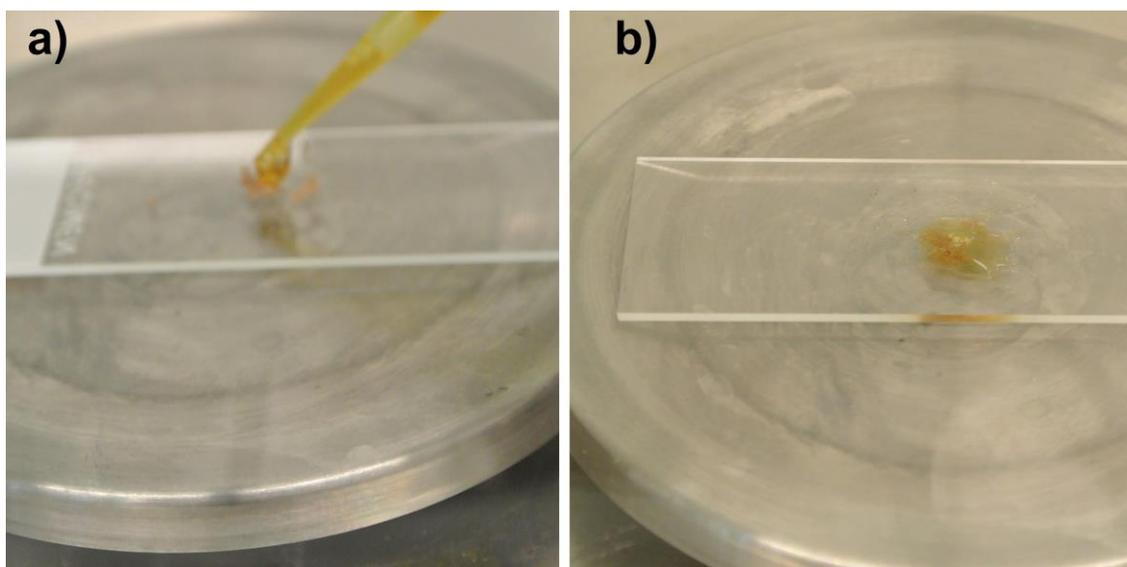


Figura 6.14. Procedimiento para: (a) realizar la medición del peso de partículas esféricas de PDMS- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y, (b) Medir el peso del aceite y los compósitos de PDMS- $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Después de transcurrir el tiempo de 10 minutos se midió el peso del papel encerado y se colocó sobre un imán que genera un campo de 400 mT, para extraer el material

con el aceite adherido a sus superficies, como se observa el proceso en la Figura 6.15 (a-d). Posteriormente, se midió el peso de las compósitos que se sumergieron en aceite a temperatura ambiente durante 1 min. La capacidad de absorción  $k$  de los compósitos se calculó de acuerdo a la Ecuación (2).

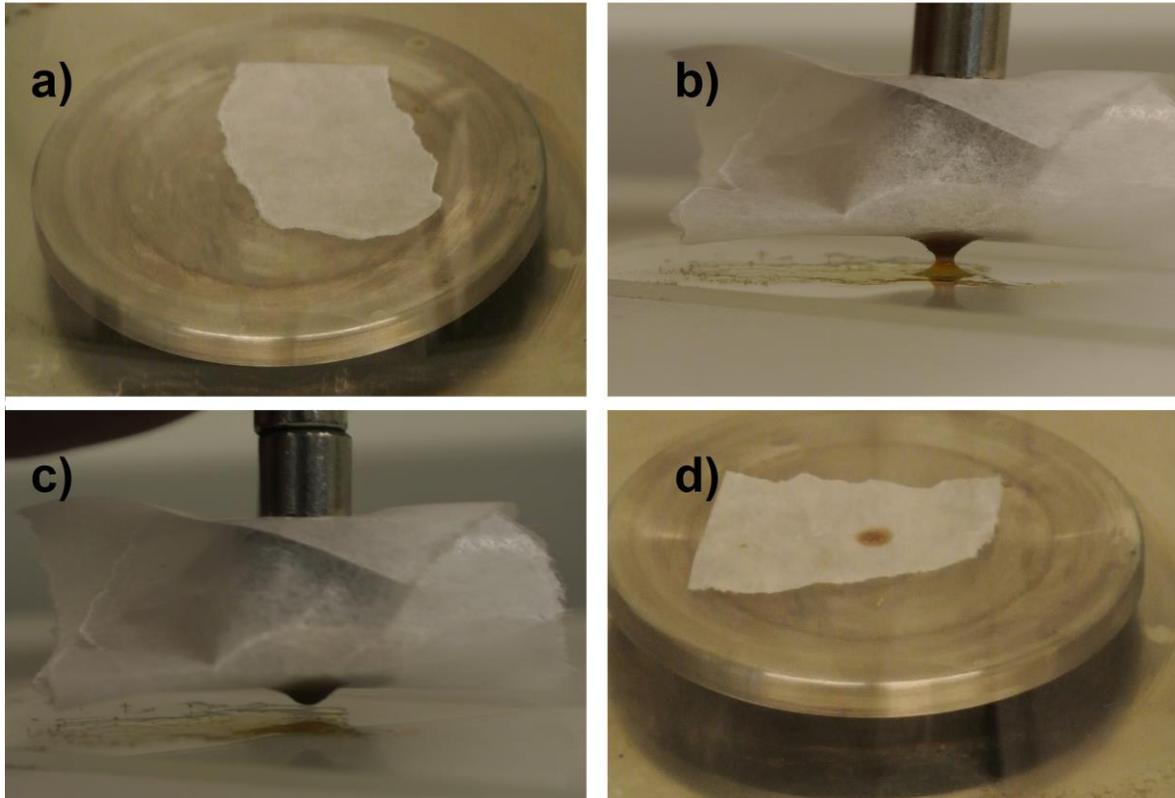


Figura 6.15. Proceso de extracción y medición del peso del aceite.

Los resultados del peso del aceite adherido contra el peso de los compósitos se muestra en la Figura 6.16 (a). Por otro lado, el peso del aceite adherido en función del peso de los compósitos se presenta en la Figura 6.16 (b), y la razón de adherencia con respecto al peso de los compósitos se presenta en la Figura 6.16(c). Se observa que la razón de adsorción es mayor utilizando aceite de motor y se mantiene constante al incrementar la cantidad de compósitos.

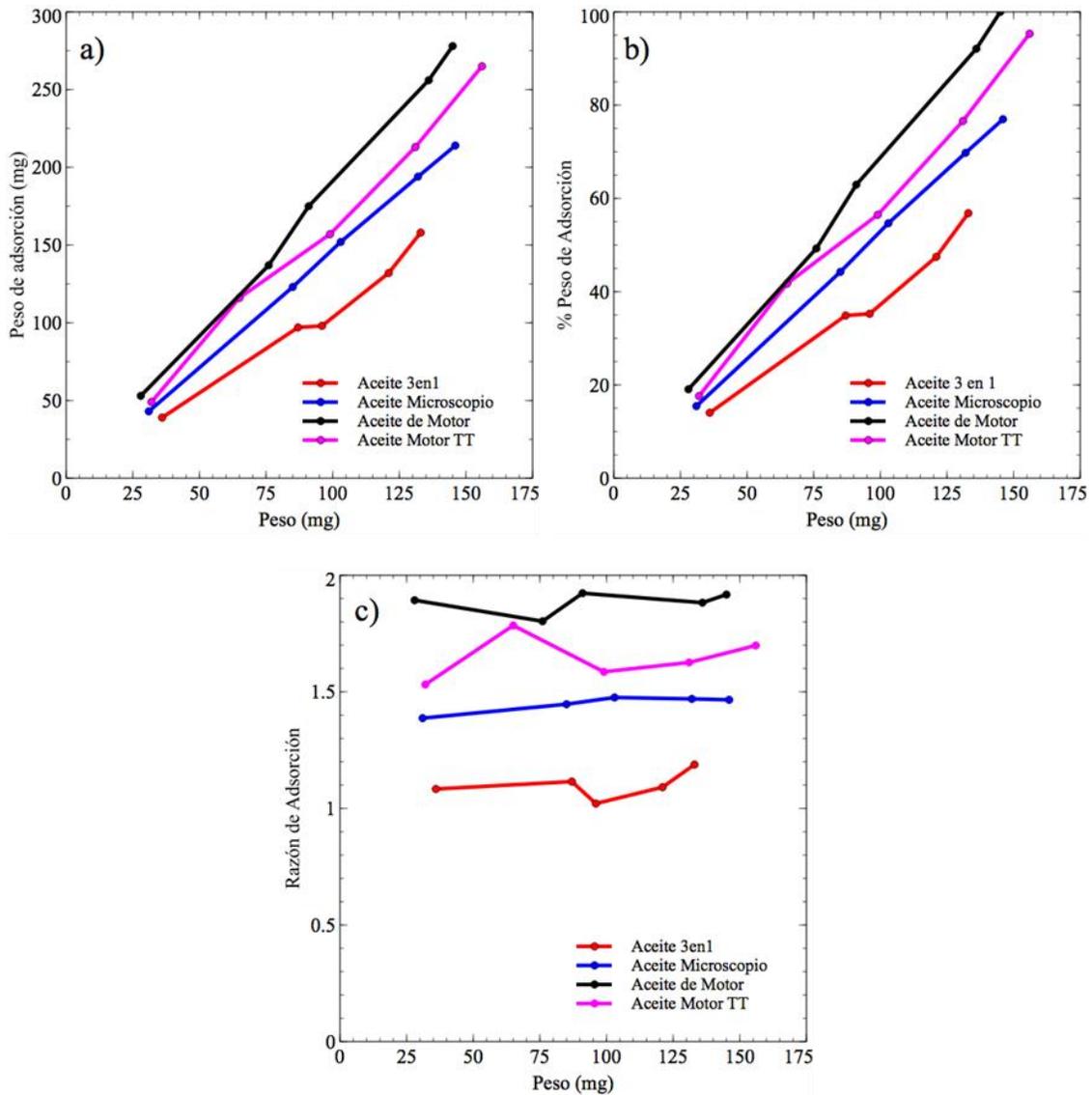


Figura 6.16. Graficas del peso absorbido para diferentes variaciones de peso de los compósitos esféricos de PDMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 6.5.2 Reciclabilidad de los compósitos magnéticos

Los compósitos se reciclaron y reutilizaron mediante un proceso de limpieza que consistió en sumergir los compósitos en disolventes, se estudió el efecto del cloroformo y éter, los cuales producen que el PDMS aumente su volumen, también

se estudiaron disolventes como acetona y propanol, los cuales tienden a incrementar el volumen del PDMS en menor medida. Por otro lado, alcoholes y disolventes polares tal como el metanol, el glicerol y el agua no producen efectos sobre el PDMS. En este sentido, para limpiar los compósitos del aceite adherido a su superficie se utilizó 4 ml metanol sonicado durante 2 minutos con una punta ultrasónica, con periodos de pulsos de 10s, es decir 5 s en pulso alto y 5 s en pulso bajo. Durante este proceso se puede observar separación del aceite de los compósitos, como se muestra en la Figura 6.17 (a). Posteriormente se observa una dispersión de las partículas de aceite en el metanol, Figura 6.17 (b). Este proceso de limpieza se realizó en tres ocasiones sujetando las partículas esféricas por decantando con un imán y eliminando el metanol con la mezcla de las partículas de aceite hasta lograr ver una tonalidad transparente, con lo que se asegura una buena limpieza de las partículas para su posterior reutilización.

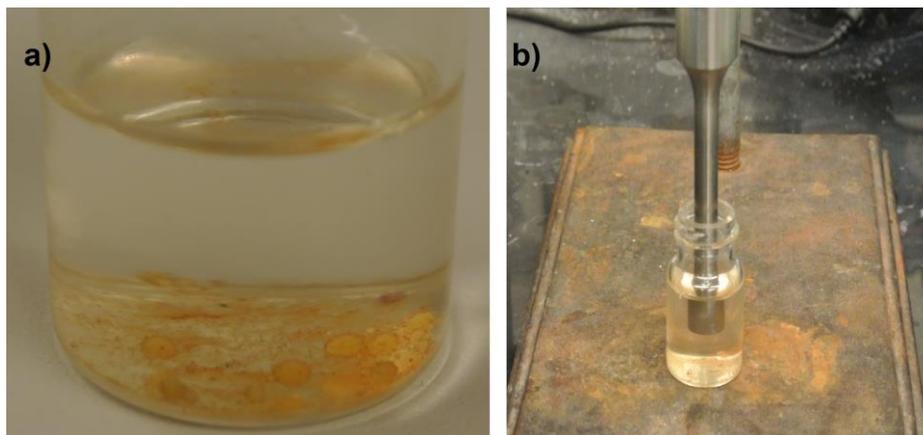


Figura 6.17. ( a) Aglomeración de partículas de aceite, (b) dispersión del compósito en el metanol.

Finalmente, los compósitos se dejan secar y son reutilizados, obteniendo una medición de aceite adsorbido en cada ciclo. Los resultados del reciclaje para 10 ciclos se presentan en la Figura 6.18, y además, se presentan las mediciones de la absorción de los compósitos, en donde se utilizaron tres tipos de aceites comerciales y un aceite de motor con tratamiento térmico. En la Figura 6.18 (a) se

observa que la absorción del aceite sobre las superficie de las partículas va de acuerdo al aumento de la densidad del aceite, donde la razón de absorción del aceite de motor es aproximadamente al doble del peso de las partículas y esto se debe a su mayor densidad con respecto a los otros aceites, así mismo se muestra en la Figura 6.18 (d) que estos compósitos pueden ser reciclados obteniendo una ligera disminución del peso de las partículas.

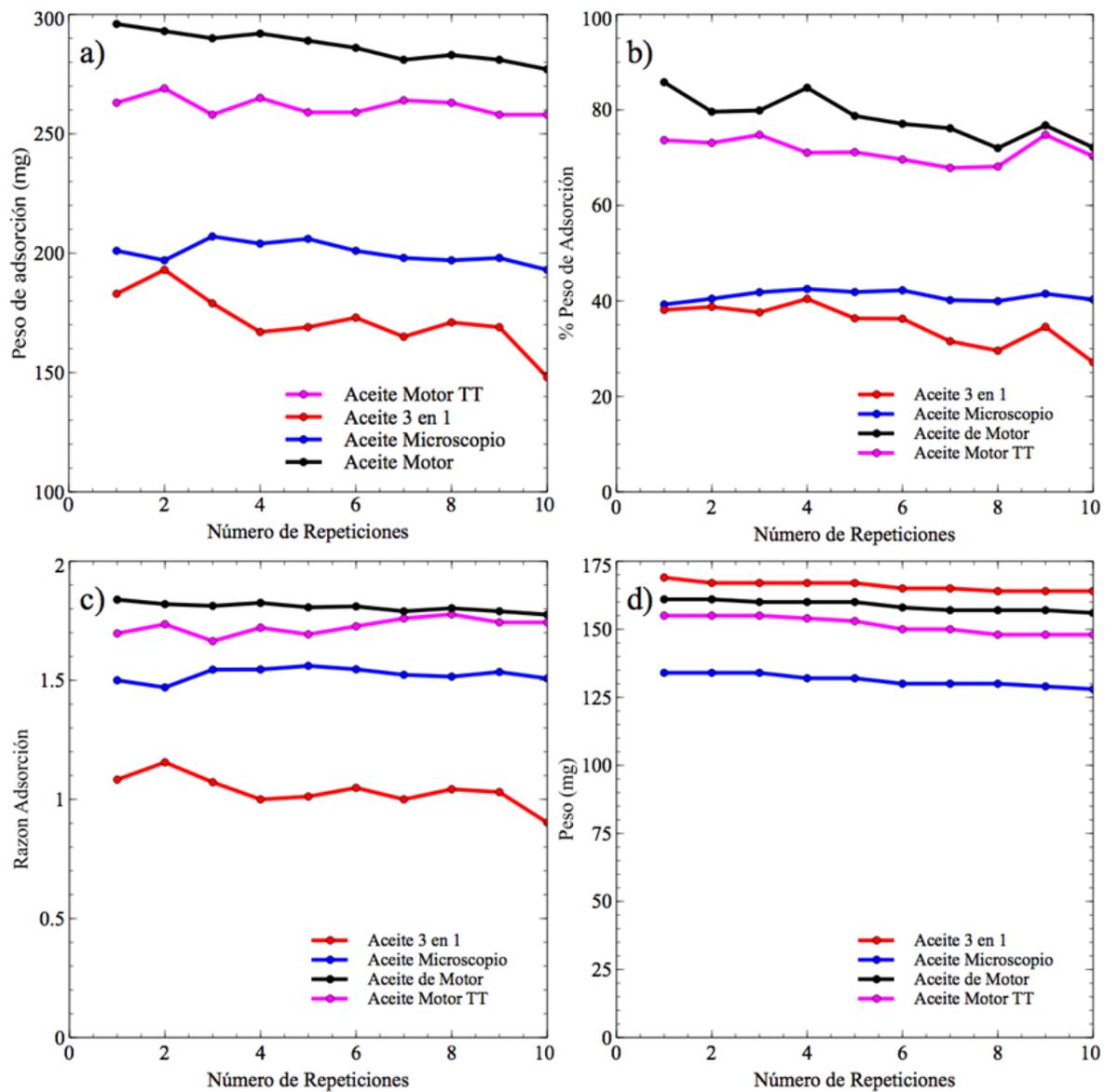


Figura 6.18. Graficas de pesos y porcentajes considerando cuatro tipos de aceites diferentes.

### 6.5.3 Método 2: Capacidad de adsorción en medio líquido usando ferrofluido sin ordenamiento

En la Figura 6.19 se muestra el proceso para la extracción de aceite en agua, donde se observa que los compósitos de FF-PDMS se desplazan al acercarse un imán cuya intensidad magnética es de 4000 Gauss. Al estar el imán a una distancia de 5 mm los compósitos rompen la barrera de tensión superficial.

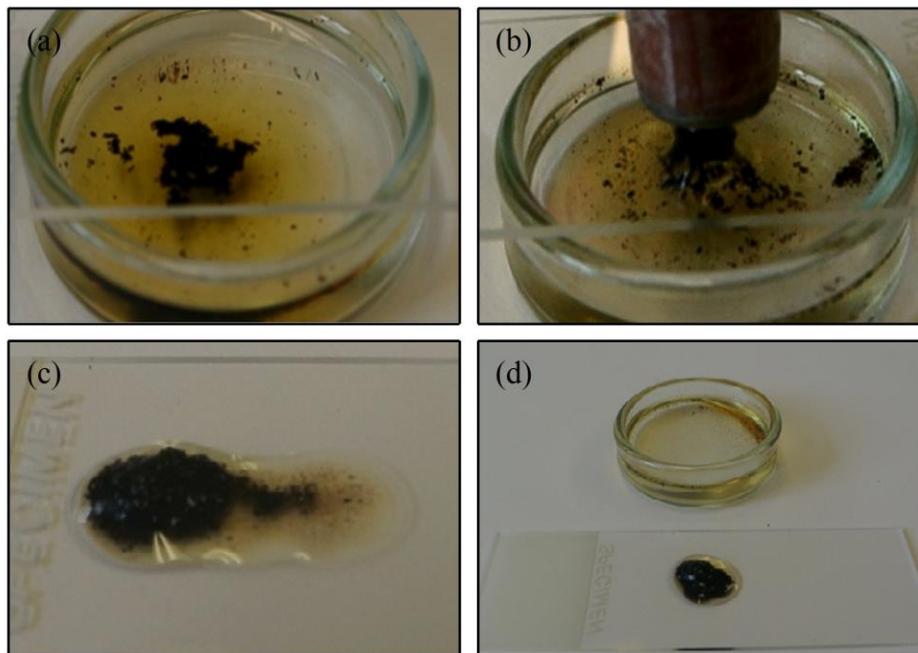


Figura 6.19 Fotografías del procedimiento para extraer el aceite del agua.

En la Figura 6.20 se muestran las curvas de tamaños de las partículas con respecto a los porcentajes de concentración de ferrofluido en el PDMS, es decir concentraciones de 20, 30, 40, 48 y 60 %, para dos ratios de FF-PDMS/surfactante, 0.125 (a) y 0.250 (b). Además se presentan las mediciones de adsorción de aceite desde medio acuoso.

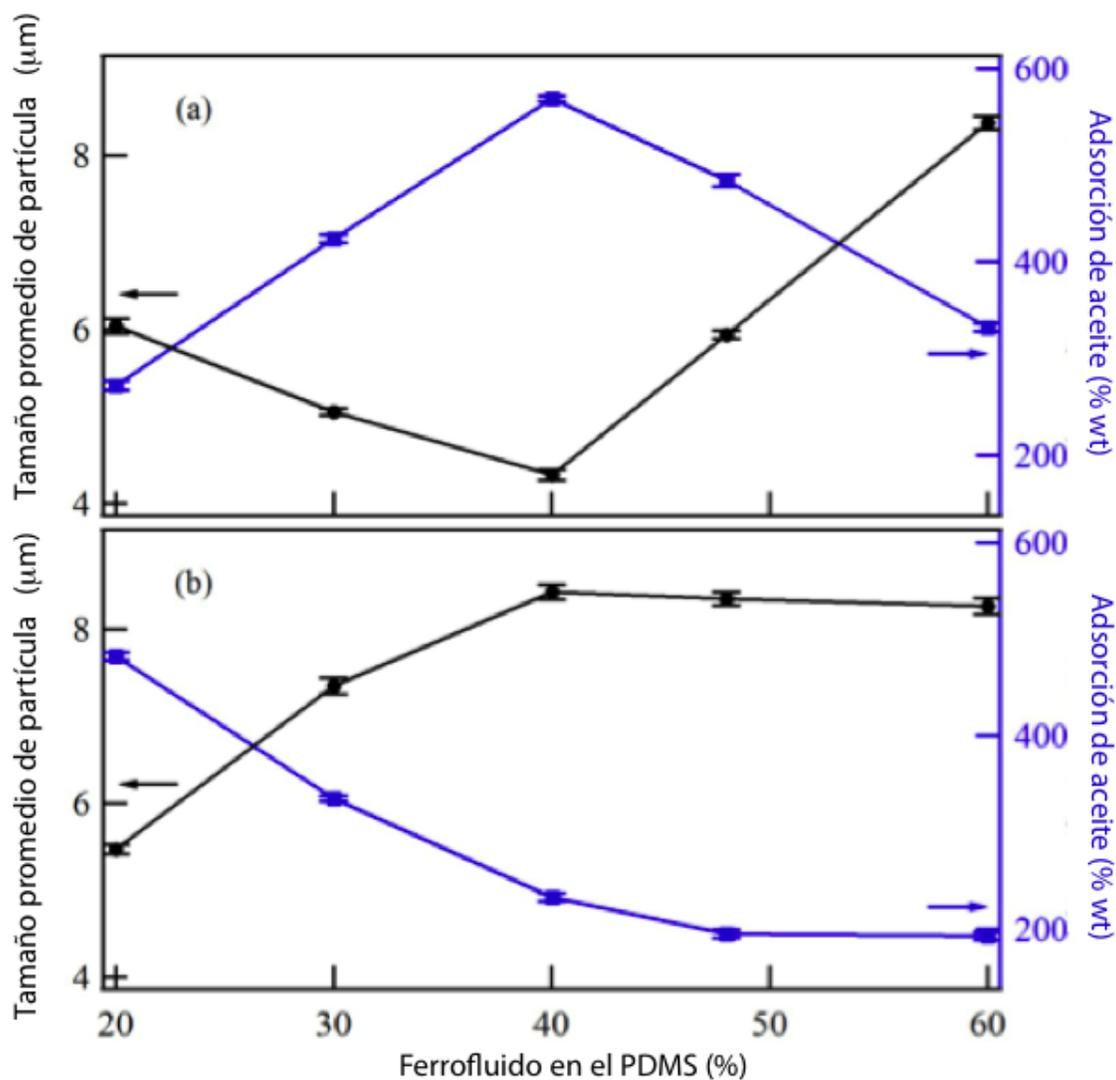


Figura 6.20 El tamaño medio de partícula en función de la concentración de FF (●) y el porcentaje en peso de extracción de aceite (■), para una relación entre el tensioactivo y FF-PDMS de a) 0.125 y b) 0.250.

En la Figura 6.21 se observa el comportamiento del reciclado de las partículas esféricas de FF-PDMS. Para este proceso se utilizó metanol y una punta ultrasónica en la limpieza de los compósitos. Se observa a partir de los resultados una ligera disminución en la adsorción de los compósitos, esto debido a la pérdida de partículas en cada proceso, aunque también se requiere un estudio sistemático de

los materiales utilizados para la limpieza de los compósitos, a fin de evitar pérdidas en su efectividad.

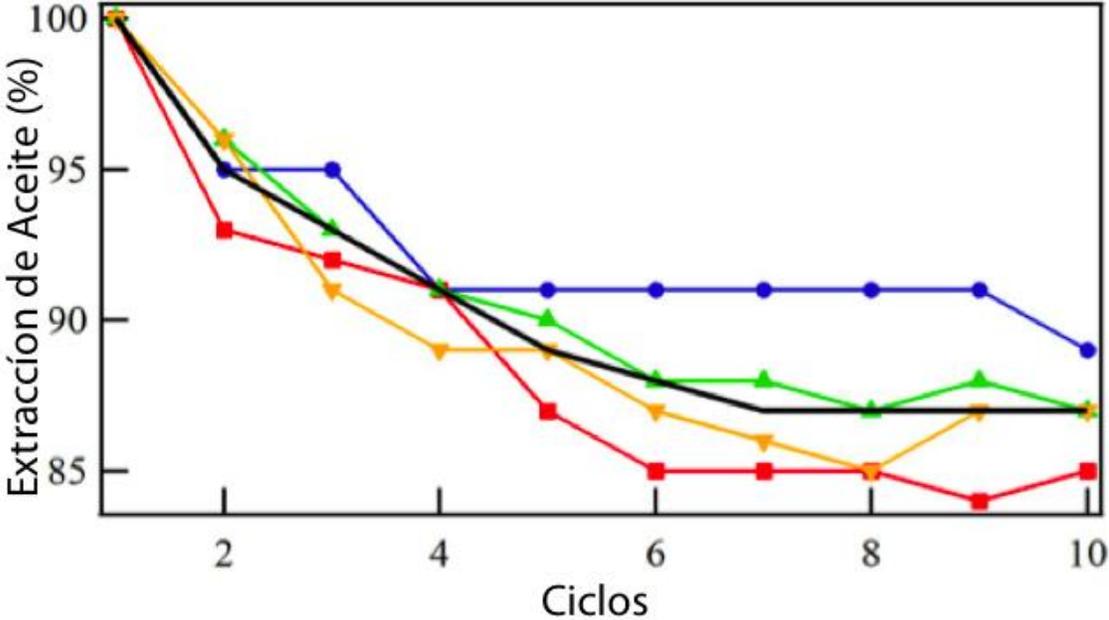


Figura 6.21 Comportamiento del reciclaje de lo compósitos con  $r = 0,125$  y 40% de ferrofluido.

---

# **7. Resultados y discusión de compósitos magnéticos de Níquel/PDMS**

---

En este capítulo se presentan los resultados más importantes obtenidos a lo largo del trabajo desarrollado, así como la discusión de los mismos. Primeramente se describe el método de preparación y caracterización de las partículas de níquel y la síntesis de emulsiones de compósitos magnéticos utilizando la mezcla de Níquel/PDMS con y sin campo magnético aplicado, para después mostrar los resultados que validan este proceso. Posteriormente se presentan algunas características sobresalientes de este tipo de compósitos, las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización y los parámetros de optimización de la síntesis. Todos estos elementos hacen posible la interpretación y discusión de las propiedades del material obtenido así como la validación del método de fabricación propuesto. Por último se presentan algunas de las posibles aplicaciones que se pueden desarrollar en base al trabajo realizado.

## **7.1 Preparación y caracterización de partículas de níquel**

La reducción del tamaño de las partículas de níquel obtenidas de manera comercial de Sigma-Aldrich y con tamaño promedio de partícula de 150  $\mu\text{m}$ , se realizó mediante molienda mecánica durante dos horas. Al final se obtuvieron partículas con morfología esférica y tamaño de partículas de 3  $\mu\text{m}$ . Las micrografías obtenidas

por microscopía electrónica de barrido (SEM), Figura 7.1, muestran las partículas al final de la molienda, se puede observar que la distribución de tamaños es estrecha (Inserto en la Figura 7.1).

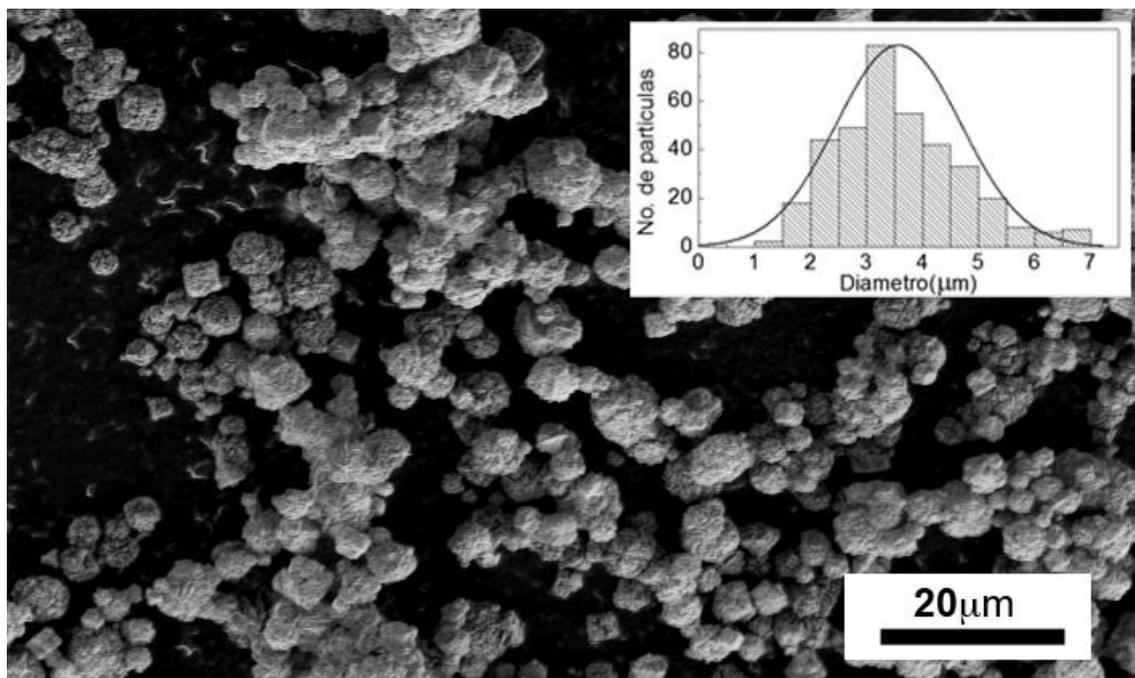


Figura 7.1 Imagen de microscopía electrónica de barrido de las partículas de níquel y el histograma de distribución del tamaño de partícula.

En la Figura 7.2 se presenta el espectro de difracción de rayos X experimental de las partículas de níquel, trituradas mediante el molino de molas. Se observa la presencia de una sola fase que corresponde al níquel y se puede observar que los sitios correspondientes a los máximos de difracción son consistentes con el modelo obtenido de la base de datos COD para el Níquel. Los parámetros estructurales del modelo son: Ni, simetría: cúbica, grupo espacial: Fm-3m, parámetros de red:  $a = 3.524 \text{ \AA}$ . El refinamiento de la estructura cristalina (línea continua en la Figura 7.2) muestra los resultados presentados en la Tabla 7.1.

Mediante el software MAUD se obtuvieron los datos de parámetro de red de 3.52388.

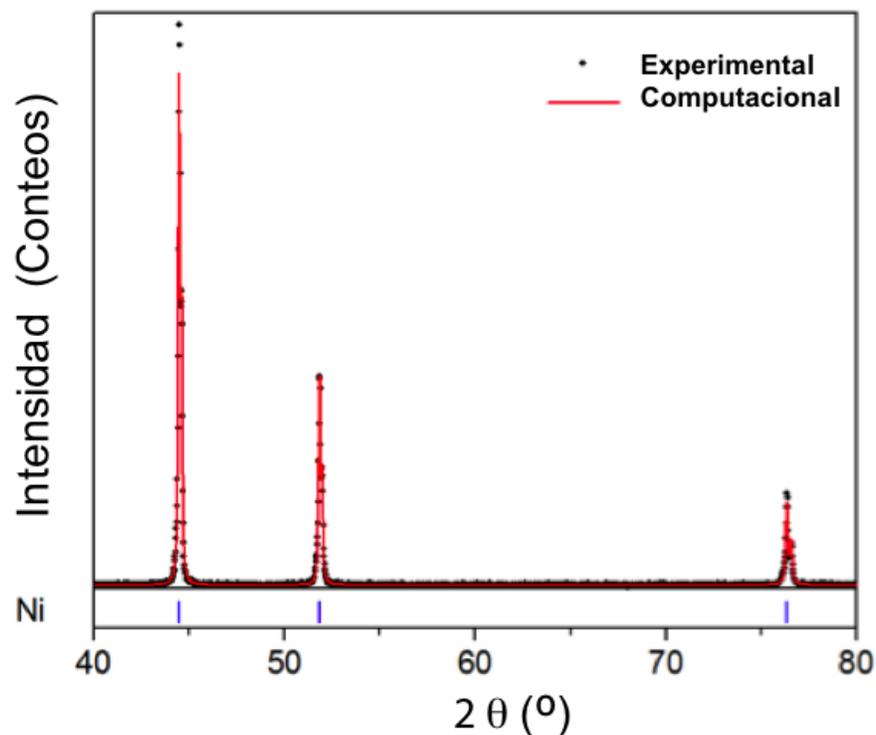


Figura 7.2 (Línea punteada) patrón de rayos X de partículas de níquel sometidas a molienda mecánica y (línea continua) refinamiento de la estructura cristalina de la fase de níquel.

Tabla 7.1. Parámetros cristalinos del níquel, obtenidos a partir del refinamiento Rietveld.

Parámetros de red (Å)	Tamaño de cristalitas (nm)	(%) de Fases
3.52388 (0.0006)	244 (8) nm	100 % Ni

En contraste con el difractograma de rayos X obtenido para las nanopartículas de magnetita, el difractograma de las partículas de níquel presenta picos estrechos, lo que indica que el tamaño de partículas tiende a ser grande y esto se corrobora con los resultados del refinamiento de la estructura cristalina del níquel.

## 7.2 Caracterización de compósitos PDMS-Níquel

En la Figura 7.3 se muestran las imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido en donde se observan la morfología de las partículas, mismas que pueden variar desde esféricas, hasta elipsoides cuando la polimerización se realiza bajo efecto de un campo magnético. Los compósitos fabricados sin la presencia de campos magnéticos, presentan características isotrópicas y no existe algún ordenamiento de las partículas magnéticas en el interior del mismo, Figura 7.3 (a, d). Por otro lado, cuando los compósitos son polimerizados bajo la acción de un campo magnético de 80 Gauss, las partículas tienden a ordenarse en el interior del compósito, y adquirirán una forma de “gotas”, en donde habrá una mayor concentración de partículas de níquel en la punta, Figura 7.3 (b, e). Ahora bien, si los compósitos se preparan bajo la influencia de un campo magnético, y además, se tiene control de la agitación a bajas revoluciones ~200 rpm., durante el proceso de síntesis por emulsiones, las partículas resultantes adquirirán una morfología de tipo elipsoidal, Figura 7.3 (c, f).

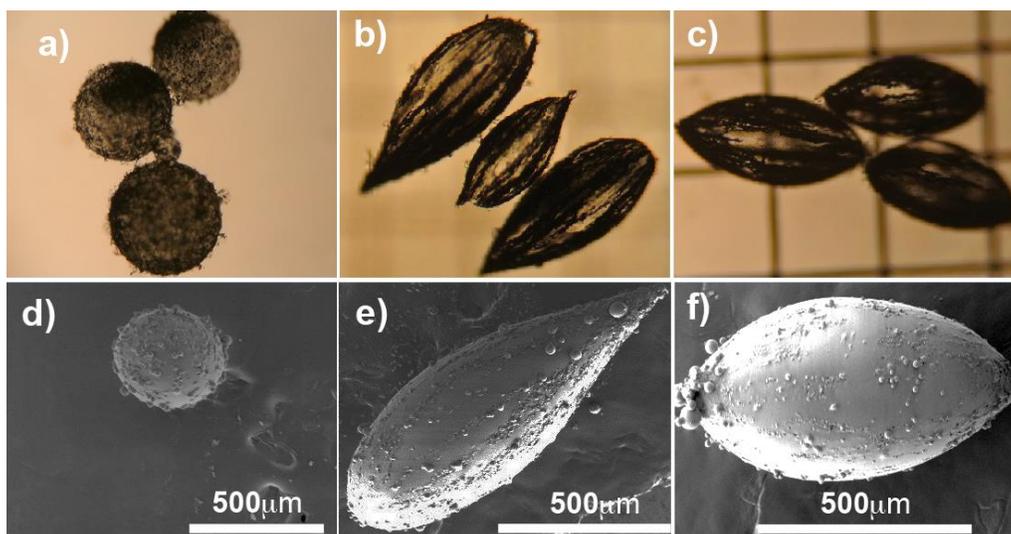


Figura 7.3 Micrografías ópticas (a-c) y SEM (d-f), utilizando diferentes condiciones de fabricación

Los ciclos de histéresis de los compósitos magnéticos PDMS-Níquel para las diferentes morfologías obtenidas se muestran en la Figura 7.4, y los resultados de la caracterización de las propiedades magnéticas se presentan en la Tabla 7.2. De los resultados obtenidos se puede observar que los ciclos de histéresis del níquel en polvo, y de los compósitos en forma de esfera, elipsoide y gota, presentan un débil ferromagnetismo, con coercividades menores a 0.1 kOe, además las formas no-isotrópicas presentan un eje fácil y uno difícil de magnetización. En tanto que las muestras de tipo esférico y el polvo de Ni, presentan un comportamiento isotrópico, en donde no se distingue una dirección preferencial de magnetización, como se muestra en la gráficas de susceptibilidad magnética de la Figura 7.4.

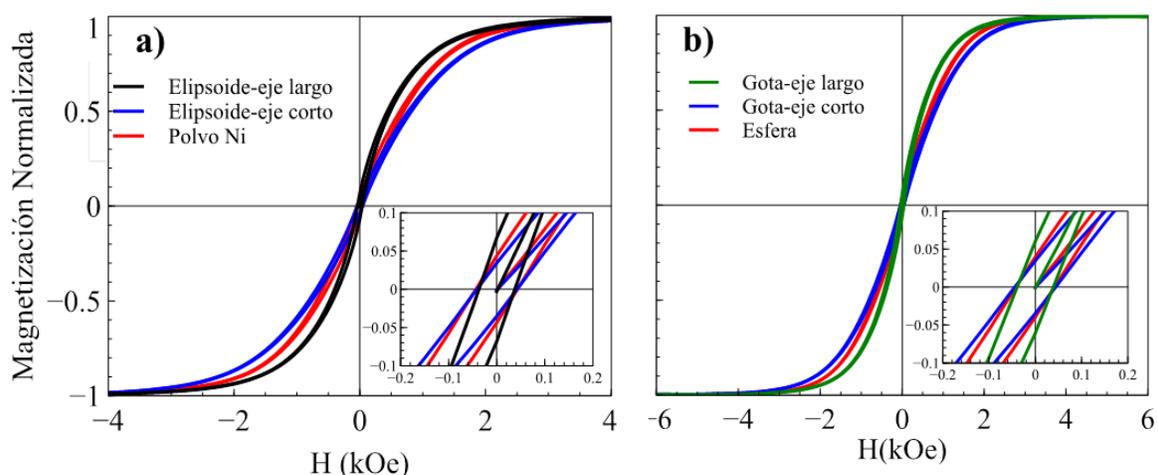


Figura 7.4 Ciclos de histéresis de los compósitos magnéticos

Tabla 7.2 Resultados de la caracterización magnética de los compósitos PDMS-Ni.

Muestra	Eje	Saturación (emu)	Remanencia (emu)	Coercividad (kOe)	Campo de saturación (kOe)
<b>Esfera</b>	Isotrópico	$9.8 \times 10^{-4}$	$39.3 \times 10^{-6}$	0.0519	4.09
<b>Elipse</b>	Fácil	$20.6 \times 10^{-4}$	$139 \times 10^{-6}$	0.0508	2.74
	Difícil	$20.6 \times 10^{-4}$	$72 \times 10^{-6}$	0.0508	2.99
<b>Gota</b>	Fácil	$11.0 \times 10^{-4}$	$66.9 \times 10^{-6}$	0.0513	4.09
	Difícil	$11.0 \times 10^{-4}$	$34.7 \times 10^{-6}$	0.0514	4.19
<b>Ni-Polvo</b>	Isotrópico	$51.0 \times 10^{-4}$	$226 \times 10^{-6}$	0.0519	4.44

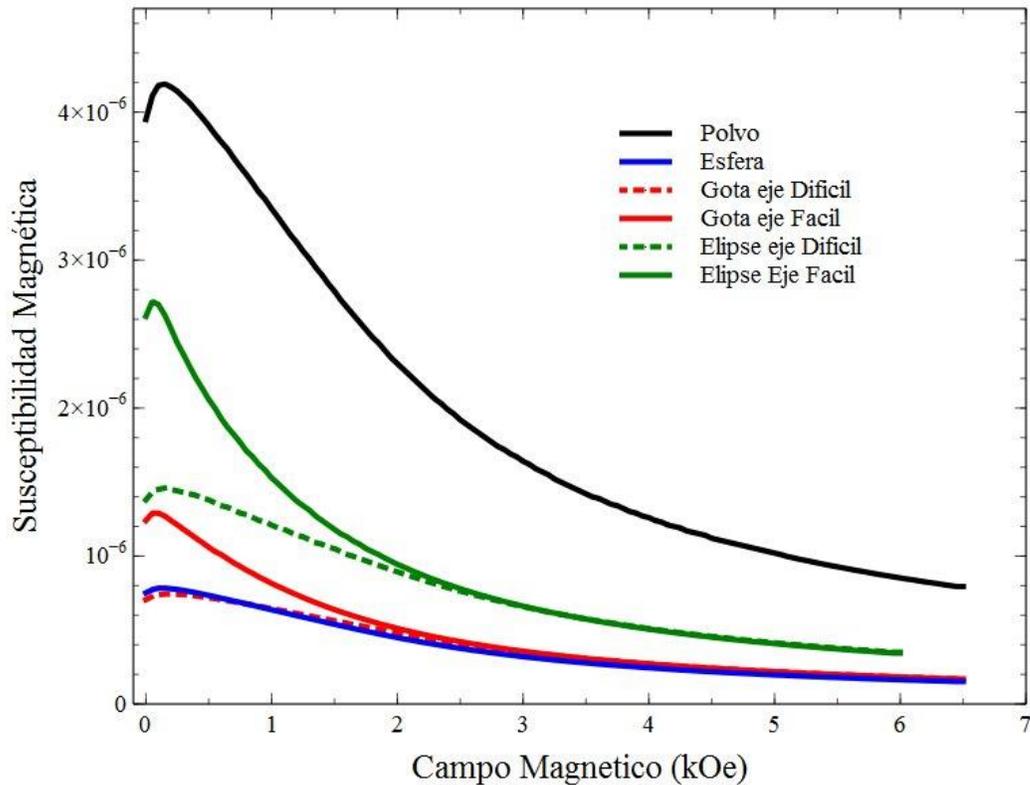


Figura 7.5 Susceptibilidad magnética de los compósitos magnéticos

### 7.3 Caracterización dinámica por campo rotacional de compósitos de PDMS-Ni

Los compósitos magnéticos de PDMS-Níquel con diámetro de  $578 \mu\text{m}$  se desplazan en forma lineal con velocidades de rotación de 272 rpm., para campos de 82G como se muestran en la Figura 7.6 [(a)-(c)], a 300 rpm., para campos magnéticos de 108G (ver Figura 7.6 [(d)-(f)]), y 352 rpm., para campos de 191G (ver Figura 7.6 [(g)-(i)]), a diferencia de las partículas PDMS-Níquel con morfología de gota y ordenamiento de partículas en el interior del compósito, los cuales presentan solo desplazamientos lineales como se muestra en la Figura 7.7. Y en el caso de partículas elipsoidales, estas presentan un desplazamiento lineal y un movimiento oscilatorio sobre su eje corto, como se muestra en la Figura 7.8.

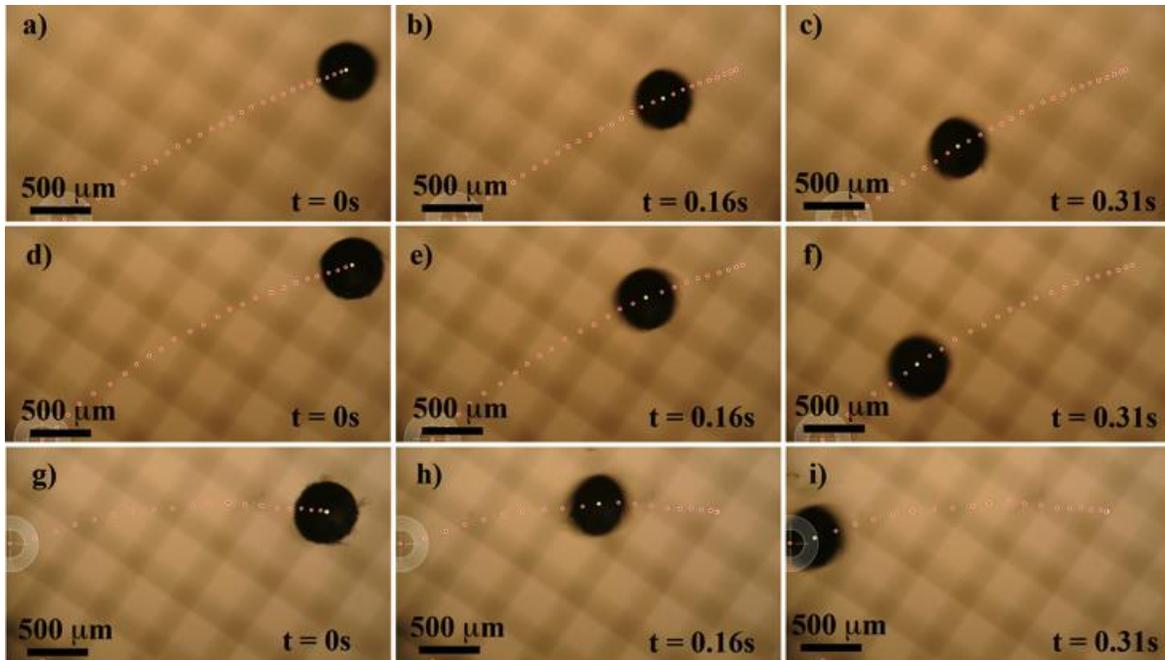


Figura 7.6 Desplazamiento lineal de traslación de partículas isotrópicas de PDMS/Níquel a tres campos magnéticos rotatorios a 273 rpm [(a)-(c)], a 300 rpm [(d)-(f)] y 352 rpm [(g)-(i)].

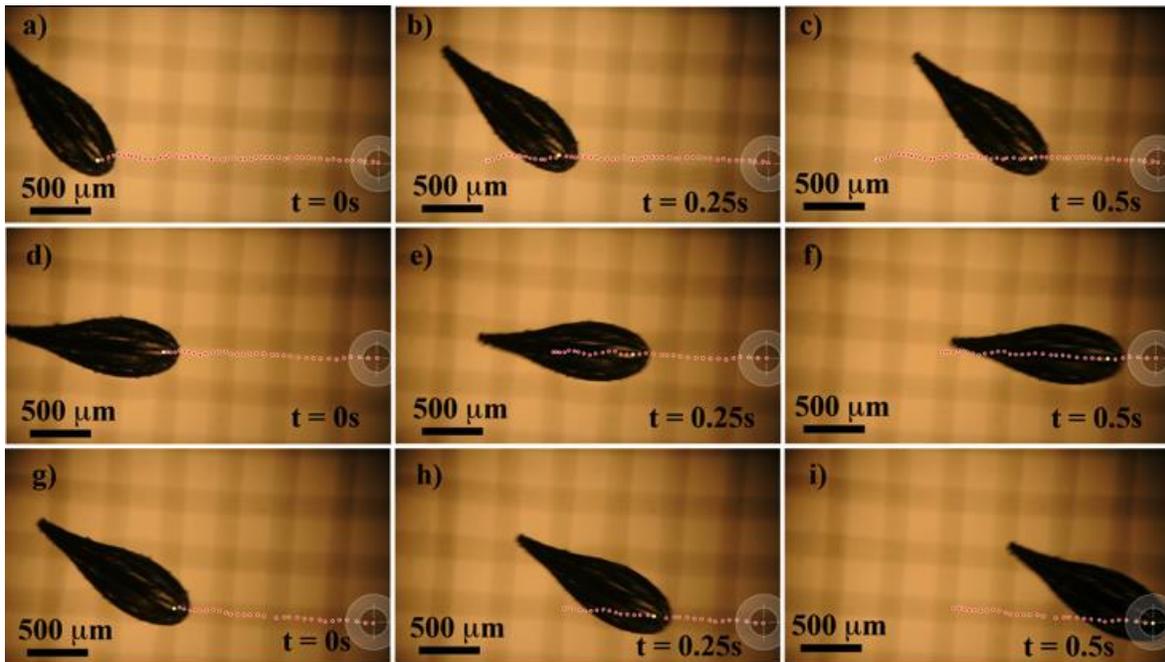


Figura 7.7 Desplazamiento lineal de traslación de partículas con morfologías de gotas de PDMS/Níquel a tres campos magnéticos rotatorios a 273 rpm [(a)-(c)], a 300 rpm [(d)-(f)] y 352 rpm [(g)-(i)].

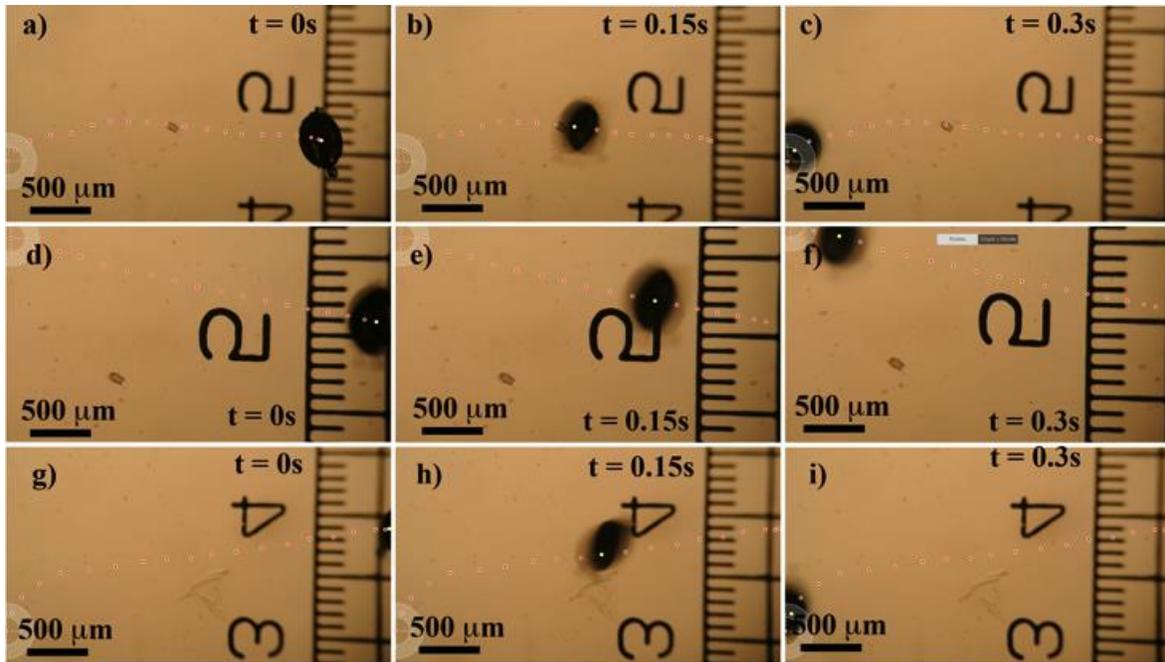


Figura 7.8 Desplazamiento lineal de traslación de partículas con morfologías elipsoidales de PDMS/Níquel a tres campos magnéticos rotatorios a 273 rpm [(a)-(c)], a 300 rpm [(d)-(f)] y 352 rpm [(g)-(i)].

La caracterización dinámica de los compósitos magnéticos de PDMS-Ni, se realizó mediante el software de procesamiento digital de video (Vernier Video Physics, Version 3.02), y Graphical Analysis versión 2.32, obteniendo resultados de velocidades de los compósitos vs tiempo para las tres velocidades de rotación (rev1 a 272 rpm. rev 2 a 300 rpm y rev 3 a 352 rpm) como se muestra en la figura 7.9.

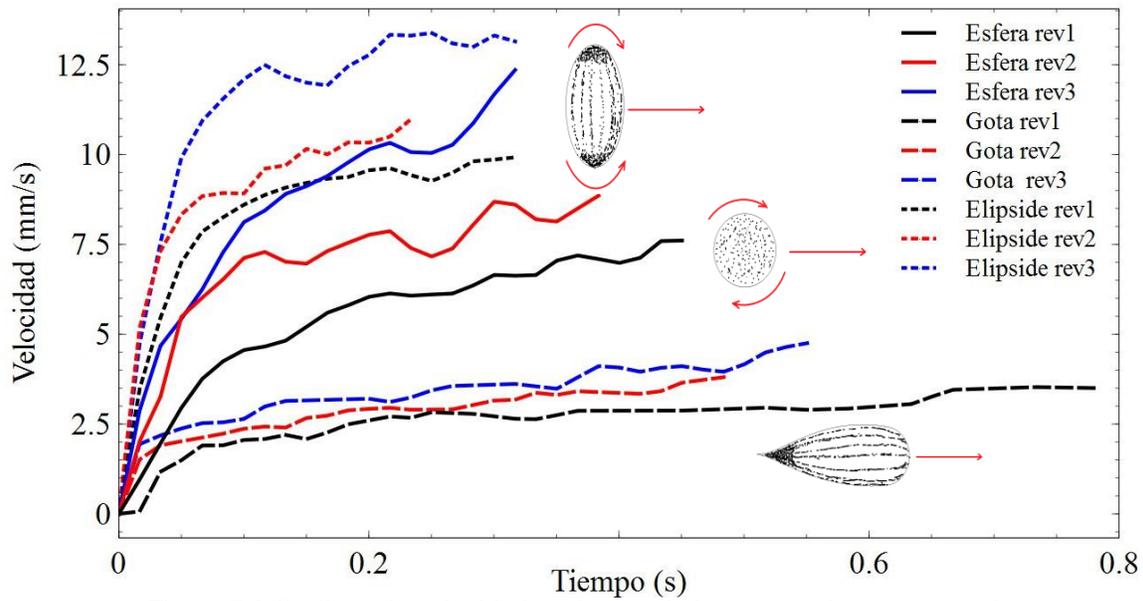


Figure 7.9 Gráficas de velocidad vs tiempo de los compósitos con níquel.

## 7.4 Perspectivas y alcances

### 7.4.1 Perspectivas

Con estos resultados se muestra que es posible producir compósitos magnéticos con morfologías desde su forma isotrópica (esféricas) hasta su forma anisotrópica (elipsoidales), usando una infraestructura básica y con bajo costo de producción. Dentro de las perspectivas se puede señalar la continuación con respecto a la preparación y optimización de los procesos de síntesis. En el caso de aplicaciones de microrobots con diferentes propiedades dinámicas de traslación y/o rotación teniendo la posibilidad de optimizar los procesos de síntesis en condiciones de temperatura y atmosfera ambiental, con la finalidad de lograr cantidades industriales a un buen costo-beneficio. Para este fin el método de síntesis por emulsiones parece ser la mejor opción.

En este trabajo se ha determinado una metodología de dispersión y ordenamiento de partículas magnéticas en matrices de PDMS mediante síntesis por emulsiones, lo que permite obtener micro magnéticos con una dispersión de partículas bastante

buena, baja pérdida de material durante la polimerización y mejora de propiedades mecánicas, abriendo con esto la posibilidad de procesar materiales funcionales y micro robots con aplicaciones en tratamiento de aguas contaminadas.  $\text{Fe}^{2+}$

### **7.4.2 Alcances**

El desarrollo de este trabajo tiene potenciales aplicaciones en la remediación medioambiental de zonas acuosas contaminadas con agentes oleofílicos pudiendo trasladar los microrobots a zonas contaminadas.

Se mostró a través de esta investigación, que es posible fabricar compósitos magnéticos con diferentes morfologías con respuesta isotrópica hasta anisotrópica, así como el comportamiento dinámico en un medio líquido al exponerse a un campo magnético rotacional aplicado.

En este contexto, este trabajo plantea el desarrollo de una investigación que tiene por objetivo la optimización de los métodos y de los materiales, que permitan el control dinámico de los compósitos magnéticos en medios líquidos al estar expuestos a campos rotatorios con la finalidad de poder guiar sus movimientos a la zona específicas para su extracción y que además sean materiales recuperables y reutilizables.

---

## 8. Conclusiones

---

En este trabajo fue posible sintetizar compósitos magnéticos con estructura core-shell, fabricados a base una envoltura de PDMS, y un núcleo que puede componerse a partir de partículas desordenadas, u ordenadas mediante campos magnéticos que permiten el ordenamiento de las partículas en diferentes configuraciones en el núcleo de los compósitos. Entre las partículas que conforman el núcleo se estudiaron nanopartículas de magnetita, partículas de magnetita, ferrofluido y partículas de níquel, cada una de estas provee de particulares características al compósito. En este sentido, fue posible cambiar el tamaño, la forma, y la dinámica de movimiento de traslación, cambiando o modificando las características y propiedades del núcleo de los compósitos.

En lo que respecta a la capacidad de extracción de agentes oleofílicos, los compósitos desarrollados mostraron excelentes resultados, aunque los mismos son estrechamente dependientes de su tamaño final. Por lo tanto, los mejores resultados de extracción se obtuvieron en medios acuosos y con tamaños de alrededor de 4  $\mu\text{m}$ . Cabe destacar que estos tamaños solo fueron alcanzados mediante el uso de ferrofluido y con una optimización realizada previamente al método de fabricación por emulsiones, que en sí, no permite la obtención de tamaños pequeños de este tipo de compuestos. Aun así, la capacidad de extracción de agentes oleofílicos fue de 600 veces el peso de los compósitos utilizados, lo cual aunado a su bajo costo de fabricación y a su capacidad de reutilización y reciclaje, hacen de estos materiales una propuesta interesante en el desarrollo de métodos y técnicas de remediación de contaminantes oleofílicos en medios acuosos.

---

## 9. Referencias

---

- [1] A. Asatekin, A. M. Mayes, Oil Industry Wastewater Treatment with Fouling Resistant Membranes Containing Amphiphilic Comb Copolymers, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009).
- [2] M. K. McNutt, R. Camilli, T. J. Crone, G. D. Guthrie, P. A. Hsieh, T. B. Ryerson, O. Savas, F. Shaffer, Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oil spill, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (2012).
- [3] C. H. Peterson, S. D. Rice, J. W. Short, D. Esler, J. L. Bodkin, B. E. Ballachey, D. B. Irons, Long-Term Ecosystem Response to the Exxon Valdez Oil Spill, *Science*, 302 (2003).
- [4] P.-C. Chen, Z.-K. Xu, Mineral-Coated Polymer Membranes with Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity for Effective Oil/Water Separation, *Scientific Reports*, 3 (2013).
- [5] W. Westermeyer, Oil spill response capabilities in the United States, *Environmental Science & Technology*, 25 (1991).
- [6] C. Teas, S. Kalligeros, F. Zanicos, S. Stournas, E. Lois, G. Anastopoulos, Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up, *Desalination*, 140 (2001).
- [7] J. Zhang, S. Seeger, Polyester Materials with Superwetting Silicone Nanofilaments for Oil/Water Separation and Selective Oil Absorption, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011).
- [8] M. Liu, Y. Zheng, J. Zhai, L. Jiang, Bioinspired Super-antiwetting Interfaces with Special Liquid-Solid Adhesion, *Accounts of Chemical Research*, 43 (2010).
- [9] T. Liu, L. Liu, J. Liu, S. Liu, S. Qiao, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encapsulated mesoporous silica nanospheres with tunable size and large void pore, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 8 (2014).
- [10] P. A. Levkin, F. Svec, J. M. Frechet, Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009).

- [11] Z. Xue, Y. Cao, N. Liu, L. Feng, L. Jiang, Special wettable materials for oil/water separation, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014).
- [12] J. Ju, T. Wang, Q. Wang, A facile approach in fabricating superhydrophobic and superoleophilic poly (vinylidene fluoride) membranes for efficient water–oil separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (2015).
- [13] C. Wang, T. Yao, J. Wu, C. Ma, Z. Fan, Z. Wang, Y. Cheng, Q. Lin, B. Yang, Facile Approach in Fabricating Superhydrophobic and Superoleophilic Surface for Water and Oil Mixture Separation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (2009).
- [14] W. Zhang, Z. Shi, F. Zhang, X. Liu, J. Jin, L. Jiang, Superhydrophobic and Superoleophilic PVDF Membranes for Effective Separation of Water-in-Oil Emulsions with High Flux, *Advanced Materials*, 25 (2013).
- [15] J. Lehn, Toward self-organization and complex matter, *Science*, 295 (2002).
- [16] P. Borm, D. Robbins, S. Haubold, T. Kuhlbusch, H. Fissan, K. Donaldson, R. Schins, V. Stone, W. Kreyling, J. Lademann, J. Krutmann, D. Warheit, E. Oberdorster, The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC, *Particle and Fibre Toxicology*, 3 (2006).
- [17] D. H. Kim, S. H. Lee, K. H. Im, K. N. Kim, K. M. Kim, I. B. Shim, M. H. Lee, Y. K. Lee, Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies, *Current Applied Physics*, 6, Supplement 1 (2006).
- [18] D.-B. Shieh, F.-Y. Cheng, C.-H. Su, C.-S. Yeh, M.-T. Wu, Y.-N. Wu, C.-Y. Tsai, C.-L. Wu, D.-H. Chen, C.-H. Chou, Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with NH<sub>3</sub><sup>+</sup> surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents, *Biomaterials*, 26 (2005).
- [19] C.-L. Chiang, C.-S. Sung, Purification of transfection-grade plasmid DNA from bacterial cells with superparamagnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302 (2006).
- [20] M. Timko, M. Koneracká, N. Tomasovičová, P. Kopčanský, V. Závistová, Magnetite polymer nanospheres loaded by Indomethacin for anti-inflammatory therapy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300 (2006).
- [21] Šafaří, amp, x, M. ková, I. Roy, M. N. Gupta, Šafaří, amp, x, I. k, Magnetic alginate microparticles for purification of  $\alpha$ -amylases, *Journal of Biotechnology*, 105 (2003).
- [22] A. Pavía-Sanders, S. Zhang, J. A. Flores, J. E. Sanders, J. E. Raymond, K. L. Wooley, Robust Magnetic/Polymer Hybrid Nanoparticles Designed for Crude Oil Entrapment and Recovery in Aqueous Environments, *ACS Nano*, 7 (2013).

- [23] P. Calcagnile, D. Fragouli, I. S. Bayer, G. C. Anyfantis, L. Martiradonna, P. D. Cozzoli, R. Cingolani, A. Athanassiou, Magnetically Driven Floating Foams for the Removal of Oil Contaminants from Water, *ACS Nano*, 6 (2012).
- [24] Q. Zhu, F. Tao, Q. Pan, Fast and Selective Removal of Oils from Water Surface via Highly Hydrophobic Core–Shell Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C Nanoparticles under Magnetic Field, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2 (2010).
- [25] H.-P. Cong, X.-C. Ren, P. Wang, S.-H. Yu, Macroscopic Multifunctional Graphene-Based Hydrogels and Aerogels by a Metal Ion Induced Self-Assembly Process, *ACS Nano*, 6 (2012).
- [26] Q. Zhu, Q. Pan, F. Liu, Facile Removal and Collection of Oils from Water Surfaces through Superhydrophobic and Superoleophilic Sponges, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011).
- [27] M. R. Dollhopf, O. Federal, I. Commander, E. R. Branch, Re: Submerged Oil Spring 2012 Volume Quantification Enbridge Line 6B MP 608, Marshall, MI Pipeline Release, (2012).
- [28] A. Pich, S. Bhattacharya, A. Ghosh, H. J. P. Adler, Composite magnetic particles: 2. Encapsulation of iron oxide by surfactant-free emulsion polymerization, *Polymer*, 46 (2005).
- [29] X. Xie, X. Zhang, H. Zhang, D. Chen, W. Fei, Preparation and application of surface-coated superparamagnetic nanobeads in the isolation of genomic DNA, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 277 (2004).
- [30] M. A. Ushakova, A. V. Chernyshev, M. B. Taraban, A. K. Petrov, Observation of magnetic field effect on polymer yield in photoinduced dispersion polymerization of styrene, *European Polymer Journal*, 39 (2003).
- [31] Y. Deng, L. Wang, W. Yang, S. Fu, A. Elaïssari, Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 257 (2003).
- [32] S.-J. Lee, J.-R. Jeong, S.-C. Shin, J.-C. Kim, Y.-H. Chang, K.-H. Lee, J.-D. Kim, Magnetic enhancement of iron oxide nanoparticles encapsulated with poly(d,l-lactide-co-glycolide), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 255 (2005).
- [33] S. A. Gómez-Lopera, R. C. Plaza, A. V. Delgado, Synthesis and Characterization of Spherical Magnetite/Biodegradable Polymer Composite Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 240 (2001).
- [34] S. Sindhu, S. Jegadesan, A. Parthiban, S. Valiyaveetil, Synthesis and characterization of ferrite nanocomposite spheres from hydroxylated polymers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 296 (2006).

- [35] W. Zheng, F. Gao, H. Gu, Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 288 (2005).
- [36] M. Kryszewski, J. K. Jeszka, Nanostructured conducting polymer composites — superparamagnetic particles in conducting polymers, *Synthetic Metals*, 94 (1998).
- [37] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, A simple synthesis and room-temperature magnetic behavior of Co-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302 (2006).
- [38] F. X. Hu, K. G. Neoh, E. T. Kang, Synthesis and in vitro anti-cancer evaluation of tamoxifen-loaded magnetite/PLLA composite nanoparticles, *Biomaterials*, 27 (2006).
- [39] M. Hamoudeh, H. Fessi, Preparation, characterization and surface study of poly-epsilon caprolactone magnetic microparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300 (2006).
- [40] S.-Y. Lin, L.-T. Ho, H.-L. Chiou, Microencapsulation and Controlled Release of Insulin from Polylactic Acid Microcapsules, *Artificial Cells, Blood Substitutes and Biotechnology*, 13 (1985).
- [41] X. Zhu, K. L. Mills, P. R. Peters, J. H. Bahng, E. H. Liu, J. Shim, K. Naruse, M. E. Csete, M. Thouless, S. Takayama, Fabrication of reconfigurable protein matrices by cracking, *Nature materials*, 4 (2005).
- [42] Y.-L. Loo, T. Someya, K. W. Baldwin, Z. Bao, P. Ho, A. Dodabalapur, H. E. Katz, J. A. Rogers, Soft, conformable electrical contacts for organic semiconductors: High-resolution plastic circuits by lamination, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99 (2002).
- [43] J. Huft, D. J. Da Costa, D. Walker, C. L. Hansen, Three-dimensional large-scale microfluidic integration by laser ablation of interlayer connections, *Lab on a Chip*, 10 (2010).
- [44] G. S. Fiorini, D. T. Chiu, Disposable microfluidic devices: fabrication, function, and application, *BioTechniques*, 38 (2005).
- [45] R. Wang, H. M. Cheung, A new PDMS macromonomer stabilizer for dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide, *Journal of Applied Polymer Science*, 93 (2004).
- [46] D. A. Canelas, J. M. DeSimone, Dispersion Polymerizations of Styrene in Carbon Dioxide Stabilized with Poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane), *Macromolecules*, 30 (1997).

- [47] M. S. Kim, G. H. Lee, J.-M. Hong, H. Lee, Synthesis of monodisperse PS-co-PDMS microspheres by dispersion polymerization, *Materials Science and Engineering: C*, 27 (2007).
- [48] T. Uchida, S. Kawaguchi, K. Ito, Dispersion (co)polymerization of styrene in polymeric media to prepare polymer micro blends, *Designed Monomers and Polymers*, 5 (2002).
- [49] P. Jiang, J. F. Bertone, V. L. Colvin, A Lost-Wax Approach to Monodisperse Colloids and Their Crystals, *Science*, 291 (2001).
- [50] S. Kidambi, J. Dai, J. Li, M. L. Bruening, Selective Hydrogenation by Pd Nanoparticles Embedded in Polyelectrolyte Multilayers, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004).
- [51] J.-B. Qu, W.-Q. Zhou, W. Wei, Z.-G. Su, G.-H. Ma, An Effective Way To Hydrophilize Gigaporous Polystyrene Microspheres as Rapid Chromatographic Separation Media for Proteins, *Langmuir*, 24 (2008).
- [52] Y. Wang, Y. Xia, Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals, *Nano Letters*, 4 (2004).
- [53] J. Yang, J. U. Lind, W. C. Trogler, Synthesis of Hollow Silica and Titania Nanospheres, *Chemistry of Materials*, 20 (2008).
- [54] D. R. Frutiger, K. Vollmers, B. E. Kratochvil, B. J. Nelson, Small, Fast, and Under Control: Wireless Resonant Magnetic Micro-agents, *The International Journal of Robotics Research*, 29 (2010).
- [55] C. Pawashe, S. Floyd, M. Sitti, Modeling and Experimental Characterization of an Untethered Magnetic Micro-Robot, *The International Journal of Robotics Research*, 28 (2009).
- [56] J. J. Abbott, K. E. Peyer, M. C. Lagomarsino, L. Zhang, L. Dong, I. K. Kaliakatsos, B. J. Nelson, How Should Microrobots Swim?, *The International Journal of Robotics Research*, 28 (2009).
- [57] C. Peters, O. Ergeneman, B. J. Nelson, C. Hierold, Superparamagnetic swimming microrobots with adjusted magnetic anisotropy, in: *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2013 IEEE 26th International Conference on, 2013.
- [58] A. Colas, J. Curtis, *Silicone biomaterials: history and chemistry*, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, (2004).
- [59] J. Kim, M. K. Chaudhury, M. J. Owen, Hydrophobicity loss and recovery of silicone HV insulation, *Dielectrics and Electrical Insulation*, *IEEE Transactions on*, 6 (1999).

- [60] E. A. V. Ebsworth, *The Bond in Carbon*, New York, 1968.
- [61] H. Hillborg, *Loss and recovery of hydrophobicity of polydimethylsiloxane after exposure to electrical discharges*, GRIN Verlag, 2012.
- [62] A. Tobolsky, M. Shen, *THE EFFECT OF HYDROGEN BONDS ON THE VISCOELASTIC PROPERTIES OF AMORPHOUS POLYMER NETWORKS*<sup>1</sup>, *The Journal of Physical Chemistry*, 67 (1963).
- [63] J. Curtis, A. Colas, *Medical applications of silicones*, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*.(Ratner BD et al., eds.) Second Edition. Elsevier Academic Press, (2004).
- [64] M. Narisawa, *Silicone Resin Applications for Ceramic Precursors and Composites*, *Materials*, 03 (2010).
- [65] A. Remes, D. Williams, *Immune response in biocompatibility*, *Biomaterials*, 13 (1992).
- [66] C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari, *Anisotropic janus magnetic polymeric nanoparticles prepared via miniemulsion polymerization*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51 (2013).
- [67] J. Hu, S. Zhou, Y. Sun, X. Fang, L. Wu, *Fabrication, properties and applications of Janus particles*, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012).
- [68] J. Yoon, K. J. Lee, J. Lahann, *Multifunctional polymer particles with distinct compartments*, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011).
- [69] S.-M. Yang, S.-H. Kim, J.-M. Lim, G.-R. Yi, *Synthesis and assembly of structured colloidal particles*, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008).
- [70] A. S. Teja, P.-Y. Koh, *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55 (2009).
- [71] P. Tartaj, M. P. Morales, T. González-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer, C. J. Serna, *Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications*, *J Magn Magn Mater*, 290–291, Part 1 (2005).
- [72] P. Tartaj, M. d. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna, *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36 (2003).
- [73] M. De, P. S. Ghosh, V. M. Rotello, *Applications of Nanoparticles in Biology*, *Advanced Materials*, 20 (2008).
- [74] J. Kim, J. E. Lee, S. H. Lee, J. H. Yu, J. H. Lee, T. G. Park, T. Hyeon, *Designed Fabrication of a Multifunctional Polymer Nanomedical Platform for*

- Simultaneous Cancer- Targeted Imaging and Magnetically Guided Drug Delivery, *Advanced Materials*, 20 (2008).
- [75] C. Sun, J. S. H. Lee, M. Zhang, *Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60 (2008).
- [76] D. Shi, H. S. Cho, Y. Chen, H. Xu, H. Gu, J. Lian, W. Wang, G. Liu, C. Huth, L. Wang, R. C. Ewing, S. Budko, G. M. Pauletti, Z. Dong, *Fluorescent Polystyrene–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Nanospheres for In Vivo Imaging and Hyperthermia*, *Advanced Materials*, 21 (2009).
- [77] T. Gong, D. Yang, J. Hu, W. Yang, C. Wang, J. Q. Lu, Preparation of monodispersed hybrid nanospheres with high magnetite content from uniform Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> clusters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339 (2009).
- [78] L. Cui, H. Xu, P. He, K. Sumitomo, Y. Yamaguchi, H. Gu, Developing a hybrid emulsion polymerization system to synthesize Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polystyrene latexes with narrow size distribution and high magnetite content, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45 (2007).
- [79] J. Kim, H. S. Kim, N. Lee, T. Kim, H. Kim, T. Yu, I. C. Song, W. K. Moon, T. Hyeon, Multifunctional Uniform Nanoparticles Composed of a Magnetite Nanocrystal Core and a Mesoporous Silica Shell for Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging and for Drug Delivery, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008).
- [80] N. Shamim, L. Hong, K. Hidajat, M. S. Uddin, Thermosensitive polymer (N-isopropylacrylamide) coated nanomagnetic particles: Preparation and characterization, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 55 (2007).
- [81] H. Xu, N. Tong, L. Cui, Y. Lu, H. Gu, Preparation of hydrophilic magnetic nanospheres with high saturation magnetization, *J Magn Magn Mater*, 311 (2007).
- [82] P. Majewski, B. Thierry, *Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications*, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32 (2007).
- [83] C. A. May, *Epoxy resins: chemistry and technology*, CRC Press, 1988.
- [84] J. P. Sheth, A. Aneja, G. L. Wilkes, E. Yilgor, G. E. Atilla, I. Yilgor, F. L. Beyer, Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: a comparative perspective, *Polymer*, 45 (2004).

- [85] S. Yang, H. Liu, H. Huang, Z. Zhang, Fabrication of superparamagnetic magnetite/poly(styrene-co-12-acryloxy-9-octadecenoic acid) nanocomposite microspheres with controllable structure, *J Colloid Interf Sci*, 338 (2009).
- [86] X. Yang, L. Chen, B. Han, X. Yang, H. Duan, Preparation of magnetite and tumor dual-targeting hollow polymer microspheres with pH-sensitivity for anticancer drug-carriers, *Polymer*, 51 (2010).
- [87] F. Yazdani, M. Edrissi, Effect of pressure on the size of magnetite nanoparticles in the coprecipitation synthesis, *Materials Science and Engineering: B*, 171 (2010).
- [88] J. Mürbe, A. Rechtenbach, J. Töpfer, Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications, *Mater Chem Phys*, 110 (2008).
- [89] Z. Li, M. Kawashita, N. Araki, M. Mitsumori, M. Hiraoka, M. Doi, Magnetite nanoparticles with high heating efficiencies for application in the hyperthermia of cancer, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2010).
- [90] S. G. Ray, S. S. Daube, G. Leitus, Z. Vager, R. Naaman, Chirality-Induced Spin-Selective Properties of Self-Assembled Monolayers of DNA on Gold, *Physical Review Letters*, 96 (2006).
- [91] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications, *Chem Rev*, 108 (2008).
- [92] A. B. Chin, I. I. Yaacob, Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure, *J Mater Process Tech*, 191 (2007).
- [93] C. Albornoz, S. E. Jacobo, Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid, *J Magn Magn Mater*, 305 (2006).
- [94] J. Wan, X. Chen, Z. Wang, X. Yang, Y. Qian, A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods, *J Cryst Growth*, 276 (2005).
- [95] M. Kimata, D. Nakagawa, M. Hasegawa, Preparation of monodisperse magnetic particles by hydrolysis of iron alkoxide, *Powder Technol*, 132 (2003).
- [96] G. Salazar-Alvarez, M. Muhammed, A. A. Zagorodni, Novel flow injection synthesis of iron oxide nanoparticles with narrow size distribution, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006).
- [97] T. Sugimoto, E. Matijević, Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *J Colloid Interf Sci*, 74 (1980).

- [98] R. Massart, Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *Magnetics*, IEEE Transactions on, 17 (1981).
- [99] Z. R. Stephen, F. M. Kievit, M. Zhang, Magnetite nanoparticles for medical MR imaging, *Materials Today*, 14 (2011).
- [100] G. Will, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, 2006.
- [101] R. A. Young, "The Early Days: a Retrospective View" by Hugo Rietveld, in: R.A. Young Ed. *The Rietveld Method*, OUP Oxford, 1993.
- [102] M. Ferrari, L. Lutterotti, Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction, *J Appl Phys*, 76 (1994).
- [103] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, Wiley, 1954.
- [104] R. Massart, V. Cabuil, Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules, *Journal de chimie physique*, 84 (1987).
- [105] D. R. Askeland, *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 1985.
- [106] H. Zijlstra, A Vibrating Reed Magnetometer for Microscopic Particles. *Rev Sci Instrum*, 41 (1970).
- [107] P. J. Flanders, An alternating-gradient magnetometer (invited), *J Appl Phys*, 63 (1988).
- [108] M. Barbic, Sensitive measurement of reversible parallel and transverse susceptibility by alternating gradient magnetometry, *Rev Sci Instrum*, 75 (2004).
- [109] P. J. Flanders, A vertical force alternating-gradient magnetometer, *Rev Sci Instrum*, 61 (1990)
- [110] S. Alexey, Non-equilibrium magnetic colloidal dispersions at liquid–air interfaces: dynamic patterns, magnetic order and self-assembled swimmers, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23 (2011).
- [111] S. C. Glotzer, M. J. Solomon, N. A. Kotov, Self-assembly: From nanoscale to microscale colloids, *Aiche J*, 50 (2004).
- [112] J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, R. Golestanian, Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk, *Physical Review Letters*, 99 (2007)
- [113] E. M. Purcell, Life at low Reynolds number, *Am. J. Phys*, 45 (1977).

- [114] G. Taylor, *Analysis of the Swimming of Microscopic Organisms*, 1951.
- [115] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone, J. Bibette, Microscopic artificial swimmers, *Nature*, 437 (2005).
- [116] L. Feng, Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, A Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water, *Angewandte Chemie*, 116 (2004).
- [117] J. Yuan, X. Liu, O. Akbulut, J. Hu, S. L. Suib, J. Kong, F. Stellacci, Superwetting nanowire membranes for selective absorption, *Nat Nano*, 3 (2008).
- [118] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Marinas, A. M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature*, 452 (2008).
- [119] L. P. Gossen, L. M. Velichkina, Environmental problems of the oil-and-gas industry (Review), *Pet. Chem.*, 46 (2006).
- [120] M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody, S. Kokot, Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties, *Journal of Porous Materials*, 10 (2003).
- [121] A. B. Nordvik, J. L. Simmons, K. R. Bitting, A. Lewis, T. Strøm-Kristiansen, Oil and water separation in marine oil spill clean-up operations, *Spill Science & Technology Bulletin*, 3 (1996).
- [122] D. Mysore, T. Viraraghavan, Y. C. Jin, Treatment of oily waters using vermiculite, *Water Res*, 39 (2005).
- [123] P. Kajitvichyanukul, Y.-T. Hung, L. Wang, Oil Water Separation, in: L. Wang, Y.-T. Hung, N. Shammas (Eds.) *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, 2006.
- [124] Y. J. Chan, M. F. Chong, C. L. Law, D. G. Hassell, A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009).
- [125] V. Singh, M. K. Purkait, C. Das, Cross-Flow Microfiltration of Industrial Oily Wastewater: Experimental and Theoretical Consideration, *Separation Science and Technology*, 46 (2011).
- [126] Z. Xue, Y. Cao, N. Liu, L. Feng, L. Jiang, Special wettable materials for oil/water separation, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014).
- [127] M. Toyoda, M. Inagaki, Heavy oil sorption using exfoliated graphite: New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution, *Carbon*, 38 (2000).

- [128] M. Toyoda, M. Inagaki, Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite, *Spill Science & Technology Bulletin*, 8 (2003).
- [129] M. Toyoda, J. Aizawa, M. Inagaki, Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite, *Desalination*, 115 (1998).
- [130] H.-P. Cong, X.-C. Ren, P. Wang, S.-H. Yu, Macroscopic Multifunctional Graphene-Based Hydrogels and Aerogels by a Metal Ion Induced Self-Assembly Process, *ACS Nano*, 6 (2012).
- [131] H. Bi, X. Xie, K. Yin, Y. Zhou, S. Wan, L. He, F. Xu, F. Banhart, L. Sun, R. S. Ruoff, Spongy Graphene as a Highly Efficient and Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012).
- [132] E. R. Balmayor, I. Pashkuleva, A. M. Frias, H. S. Azevedo, R. L. Reis, Synthesis and functionalization of superparamagnetic poly- $\epsilon$ -caprolactone microparticles for the selective isolation of subpopulations of human adipose-derived stem cells, 2011.
- [133] J. Muzard, M. Platt, G. U. Lee, Affinity Separation: M13 Bacteriophage-Activated Superparamagnetic Beads for Affinity Separation (*Small* 15/2012), *Small*, 8 (2012).
- [134] J. J. O'Mahony, M. Platt, D. Kilinc, G. Lee, Synthesis of Superparamagnetic Particles with Tunable Morphologies: The Role of Nanoparticle–Nanoparticle Interactions, *Langmuir*, 29 (2013).
- [135] J. J. Abbott, Z. Nagy, F. Beyeler, B. J. Nelson, Robotics in the Small, Part I: Microbotics, *Robotics & Automation Magazine*, IEEE, 14 (2007).
- [136] M. Gauthier, E. Piat, An electromagnetic micromanipulation system for single-cell manipulation, *Journal of Micromechatronics*, 2 (2002).
- [137] Y. Li, G. Huang, X. Zhang, B. Li, Y. Chen, T. Lu, T. J. Lu, F. Xu, Magnetic Hydrogels and Their Potential Biomedical Applications, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013).
- [138] C. Peters, O. Ergeneman, B. J. Nelson, C. Hierold, Superparamagnetic swimming microrobots with adjusted magnetic anisotropy, in: *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2013 IEEE 26th International Conference on, 2013.
- [139] J. Yuan, X. Liu, O. Akbulut, J. Hu, S. L. Suib, J. Kong, F. Stellacci, Superwetting nanowire membranes for selective absorption, *Nat Nano*, 3 (2008).
- [140] Q. Zhu, F. Tao, Q. Pan, Fast and Selective Removal of Oils from Water Surface via Highly Hydrophobic Core–Shell Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C Nanoparticles under

- [141] S. Floyd, E. Diller, C. Pawashe, M. Sitti, *Control methodologies for a heterogeneous group of untethered magnetic micro-robots*, The International Journal of Robotics Research, 30 (2011).
- [142] C. Pawashe, S. Floyd, M. Sitti, *Modeling and Experimental Characterization of an Untethered Magnetic Micro-Robot*, The International Journal of Robotics Research, 28 (2009).
- [143] I. Aranberri, B. Binks, J. Clint, P. Fletcher, *Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos*, Revista Iberoamericana de Polímeros, 7 (2006).
- [144] "Superparamagnetism Limits and Applications".  
[http://lmis1.epfl.ch/webdav/site/lmis1/shared/Files/Lectures/Nanotechnology%20for%20engineers/Archives/2004\\_05/Superparamagnetism.pdf](http://lmis1.epfl.ch/webdav/site/lmis1/shared/Files/Lectures/Nanotechnology%20for%20engineers/Archives/2004_05/Superparamagnetism.pdf) (Julio/2011).

---

# Anexos

---

## PUBLICACIÓN

1. J.G. Cabal-Velarde, A.L. Guerrero, E. Romero-Tela, J.H. García-Gallegos, J.L. Sánchez Llamazares, A. Encinas, “Shape-anisotropic nickel-PDMS composites with uniaxial magnetic anisotropy obtained by emulsification under magnetic field”, *Journal of superconductivity and Novel Magnetism*, (2017), doi: [10.1007/s10948-017-3996-6](https://doi.org/10.1007/s10948-017-3996-6).
2. J.G. Cabal-Velarde, E. Romero-Tela, A.L. Guerrero, E. Araujo, J.L. Sánchez Llamazares, A. Encinas, “Ferrofluid polydimethyl-siloxane microspheres as hydrophobic magnetic collectors for oil removal applications”, *Materials Letters*, (2017), en preparación.

## TRABAJOS EN CONGRESOS

1. XI Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications, Playa del Carmen Q. Roo in November 13 - 18, 2016. J. C. Cabal-Velarde, E. Romero-Tela, E. Araujo, A. L. Guerrero, J. L. Sánchez-Llamazares and, A. Encinas, “Polydimethylsiloxane - nanomagnetite microcomposites and their application for the removal of oil from water using low field magnetic separation”.

2. XI Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications, Playa del Carmen Q. Roo in November 13 - 18, 2016. J. C. Cabal-Velarde, E. Romero-Tela, J. H. García-Gallegos and, A. L. Guerrero, "Fabrication of non-spherical microparticles with uniaxial magnetic anisotropy from mixtures of magnetic powders and polydimethylsiloxane cured under an applied magnetic field".
3. LVII Congreso Nacional de Física y el XXIX Encuentro Nacional de Divulgación Científica en Mazatlan, Sinaloa, Octubre 5-10, 2014. J. G. Cabal Velarte, E. Romero Tela, E. E. Araujo Palomo, J. L. Sánchez Llamazares, A. Encinas Oropesa, "Coloides magnéticos con propiedades superficiales controlables y propiedades dinámicas ajustables para remoción de aceites en aguas residuales".
4. XXIII International Materials Research Congress 2013 (IMRC 2013), Cancún, México, August 11-15, 2013. J. G. Cabal Velarte, E. Romero Tela, E. E. Araujo Palomo, A. Lobo Guerrero Serrano, J. L. Sánchez Llamazares, A. Encinas Oropesa, "Magnetite nanoparticles embedded in polydimethylsiloxane microspheres".
5. LVI Congreso Nacional de Física, en San Luis Potosí, S.L.P., del 28 de octubre al 1° de noviembre de 2013. J. G. Cabal Velarte, E. Romero Tela, E. E. Araujo Palomo, J. L. Sánchez Llamazares, A. Encinas Oropesa, "Compósitos magnéticos estructurales de PDMS y partículas de Níquel".