



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

EFFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{CuO}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ (M: Co, Fe y Cu) EN LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE PVA/ $(\text{CuO}/\text{MFe}_2\text{O}_4)$

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERA CIVIL MECÁNICA

PATRICIA ANDREA NORAMBUENA NARVÁEZ

PROFESOR GUÍA:
ALI AKBARI FAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO PALMA HILLERNS
PATRICIO JORQUERA ENCINA

SANTIAGO DE CHILE
2019

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL MECÁNICA
POR: PATRICIA ANDREA NORAMBUENA NARVÁEZ
FECHA: 18 DE JUNIO, 2019
PROFESOR GUÍA: ALI AKBARI

**EFFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{CuO}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ (M: Co, Fe y Cu) EN
LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE
PVA/ $(\text{CuO}/\text{MFe}_2\text{O}_4)$**

El presente trabajo es un estudio de carácter exploratorio sobre el tema de materiales compuestos de alcohol polivinílico y diferentes nanopartículas. El objetivo es estudiar la influencia del tipo, tamaño y morfología de nanopartículas sobre las propiedades mecánicas de PVA reforzada con ellas.

El alcohol polivinílico es un polímero no tóxico para el ser humano, esta característica hace que sea interesante de estudiar en aplicaciones como transporte de fármacos y revestimiento de heridas. En estos casos los materiales compuestos nanopartículas pueden actuar como agentes transportadores de los fármacos y la matriz de PVA actúa aglomerando estas nanopartículas. Además tienen amplias aplicaciones como membranas. El estudio mecánico de este tipo de materiales es relevante a la hora de la fabricación en masa. En este caso se observa que los materiales tienen propiedades similares al PVA con respecto al módulo de Young y al esfuerzo de fluencia y no así con respecto a la deformación.

La síntesis de las nanopartículas puede ser controlada mediante el pH y la temperatura. En este caso se utilizan cantidades similares de NaOH y temperatura de 80°C para todas las nanopartículas. El análisis mediante TEM muestra que estas condiciones de síntesis no son las ideales para la mayoría de las nanopartículas. En la síntesis de las nanopartículas y nanocompuestos con ferritas es necesario disminuir la temperatura de 80°C a $30\text{-}40^\circ\text{C}$ y controlar cuidadosamente el pH de la solución en 9.5 u 11 (dependiendo de la nanopartícula) para obtener partículas de menor tamaño con desviaciones estándar más acotadas.

El impacto de la morfología y tamaño en las propiedades mecánicas no es del todo claro. Sí se observa una tendencia general a mejorar el módulo de Young y el esfuerzo de fluencia con la adición de nanopartículas, sin embargo, existen excepciones como la muestra de $\text{CuO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ en la que disminuye E y σ_f . El incremento de E ocurre porque las nanopartículas tienden a generar enlaces secundarios entre las cadenas de polímeros, generando un efecto de reticulación, dándole mayor rigidez al sistema. El cambio en σ_f depende más de la interacción entre nanopartículas y matriz que de los enlaces. Depende de si la matriz tiene un contacto uniforme con las nanopartículas, de si las nanopartículas se aglomeran y de la morfología de las mismas nanopartículas. Estas características no pueden ser estudiadas con los resultados obtenidos en este estudio.

El estudio puede ser continuado de distintas maneras. En primera instancia se puede orientar a caracterizar un tipo de material separando las nanopartículas según tamaño. Se puede estudiar el área superficial para buscar una correlación entre este valor y las propiedades mecánicas. Además, como el PVA es un material viscoelástico se sugiere hacer otras pruebas de estabilidad térmica y de dinámica de las piezas.

Agradecimientos

Le agradezco a todas las personas que fueron parte de mi desarrollo como profesional. En particular le agradezco a mis amigos: Rodrigo, Deivid, Cueto, Cate, Vale, Luz, Nico, Cony, Tiare, Tomi y Nacha. Sin las infinitas onces nada de esto sería posible. Gracias por los viajes, por los pastelitos, por los cumpleaños y por estar ahí en las buenas y en las malas. Se agradece.

Le agradezco a mis profesores y a los técnicos de molina por haberme ayudado a hacer esta memoria. Gracias Munees y Arun. Gracias a los profesores de mi comisión: Ali, Palma y Jorquera por orientarme en cómo hacer la memoria. Gracias a Hugo, a Salgado, al chico del torno y a Bernardo por ayudarme a fabricar la mordaza. Quiero agradecer doblemente a Hugo por además ayudarme a hacer los ensayos y ser tan buena onda.

Gracias Jadu por apoyarme estos últimos dos años. Podría decir que sin ti nada de esto sería posible, pero ambos sabemos que lo habría hecho igual. La gracia está en que contigo aprendí a apreciar estar en la pasta y tener tranquilidad en mi vida. Gracias por permitirme ser una persona más relajada y mostrarme que ser así no es malo. Los logros que tengo los puedo disfrutar más porque eres parte de mi vida.

Gracias papá por pagar el coctail y por acompañarme a lo largo de la carrera. Aunque a veces fuiste medio distante sumaste infinitos puntos el último año. Gracias por ser una mejor versión de ti mismo y sólo quiero que sepas que noto tus esfuerzos y valoro mucho comer contigo todos los días y que a veces me llames para preguntarme cómo estoy.

Tabla de Contenido

1. Introducción	4
1.1. Objetivos y recursos	5
1.1.1. Objetivos específicos	5
1.1.2. Recursos	5
1.2. Alcances	5
2. Antecedentes	6
2.1. Clasificación de nanopartículas	6
2.1.1. Según método de síntesis	6
2.1.2. Según dimensiones	6
2.2. Sobre CuO	7
2.2.1. Estructura cristalina	7
2.2.2. Estudios previos	8
2.2.3. Propiedades y aplicaciones	10
2.2.4. Estructura cristalina de MFe_2O_4	10
2.3. $CuFe_2O_4$	10
2.3.1. Estudios previos	11
2.3.2. Propiedades y aplicaciones	13
2.4. Fe_3O_4	14
2.4.1. Estudios previos	14

2.4.2.	Propiedades y aplicaciones	17
2.5.	CoFe_2O_4	17
2.5.1.	Estudios previos	17
2.5.2.	Propiedades y aplicaciones	20
2.6.	Materiales compuestos	20
2.6.1.	Nanocompuestos	20
2.6.2.	Propiedades mecánicas de los compuestos con nanopartículas	20
2.6.3.	Compuestos de matriz polimérica (PVA)	21
2.7.	Aditivos a utilizar	21
2.8.	Propiedades mecánicas	22
2.8.1.	Módulo de Young	23
2.8.2.	Viscoelasticidad	23
2.8.3.	Norma de ensayo de tracción	24
3.	Metodología	25
4.	Procedimiento experimental	27
4.1.	Preparacion materiales CuO y MFe_2O_4	27
4.1.1.	Síntesis de CuO	27
4.1.2.	Síntesis de CuFe_2O_4	28
4.1.3.	Síntesis de Fe_3O_4	29
4.1.4.	Síntesis de CoFe_2O_4	29
4.1.5.	Síntesis de $(\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4)$	29
4.1.6.	Síntesis de $(\text{CuO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4)$	30
4.1.7.	Difracción de rayos X (XRD)	30
4.1.8.	Caracterización mediante TEM	30
4.2.	Elaboración del material compuesto	30

4.3. Ejecución de pruebas mecánicas	30
5. Diseño de la mordaza	31
6. Resultados y análisis	33
6.1. Caracterización de las nanopartículas	33
6.1.1. Resultados para CuO	33
6.1.2. Resultados para CuFe ₂ O ₄	41
6.1.3. Resultados para Fe ₃ O ₄	41
6.1.4. Resultados para CoFe ₂ O ₄	42
6.1.5. CuO/Fe ₃ O ₄	43
6.1.6. Resultados para CuO/CoFe ₂ O ₄	45
6.1.7. Resumen de las morfologías encontradas	48
6.2. Resultados de ensayo de tracción	49
6.2.1. Resultados de ensayo de tracción para distintas nanopartículas	49
6.2.2. Resultados agrupados en 5 % y 10 % en peso de nanopartículas	53
6.2.3. Resultados separados para muestras con CoFe ₂ O ₄ y Fe ₃ O ₄	54
6.3. Resumen de los resultados	55
6.4. Relación entre nanopartículas y propiedades mecánicas	58
7. Conclusiones	61
Bibliografía	62
Anexos	62

Capítulo 1

Introducción

El presente estudio corresponde a uno de tipo exploratorio donde se muestra la fabricación y ensayo de materiales compuestos de nanopartículas de semiconductor CuO y ferrimagnéticos de fórmula MFe_2O_4 , donde M es un material metálico, ya sea Co, Cu o Fe.

Las propiedades de los compuestos de polímeros reforzados con nanopartículas generan un amplio rango de aplicaciones en distintas áreas de la tecnología como: materiales avanzados, medicina, dispositivos electrónicos y sensores. Los estudios sobre este tipo de materiales buscan obtener productos de alto rendimiento mediante procesos de fabricación sencillos a bajo costo.

En teoría estas nanopartículas tendrían propiedades ferrimagnéticas y semiconductoras, además en el formato de ser parte de un compuesto con matriz polimérica tienen aplicaciones en absorción de microondas.

La caracterización mecánica de este tipo de materiales compuestos se hace para entender qué esfuerzos resisten, lo que podría ser útil si se evalúa la opción de manufacturar a gran escala o de utilizar el material en lugares con distintas sollicitaciones. Es por esto que en el ensayo de tracción se comparan las muestras de PVA con nanopartículas y la muestra PVA sin nanopartículas. Es de esperar que los compuestos fallen antes que el PVA dado que las partículas actúan como concentradores de esfuerzos, esto significa que para obtener otras propiedades magnéticas y semiconductoras se debe sacrificar la resistencia a la tracción y el elongamiento.

Las nanopartículas de CuO y MFe_2O_4 se sintetizan mediante métodos de co-precipitación manteniendo el pH entre 11 y 12 y la temperatura en 80°C para todos los materiales. De los distintos métodos de síntesis de CuO se selecciona el más efectivo; esto significa que el método permite la formación del compuesto (estudiado mediante XRD) y que la caracterización por TEM muestre partículas homogéneamente dispersas, con tamaños poco variables y morfologías similares entre ellas. La ventaja de los métodos de co-precipitación reside en que son fáciles y rápidos de realizar.

1.1. Objetivos y recursos

El objetivo es estudiar la influencia del tamaño y morfología de nanopartículas sobre las propiedades mecánicas de PVA reforzada con ellas.

1.1.1. Objetivos específicos

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Determinar métodos de síntesis efectivos para nanopartículas de CuO y CuFe₂O₄.¹
- Explicar cómo afectan el pH y la temperatura a la morfología y tamaño de las nanopartículas.
- Establecer relaciones entre el tamaño de las nanopartículas y el módulo de Young/esfuerzo de fluencia.
- Explicar cómo afecta la morfología de las nanopartículas a las propiedades mecánicas de las láminas de compuestos.

1.1.2. Recursos

Para esta investigación se utilizan los Laboratorios de Materiales Avanzados del Departamento de Ingeniería Mecánica ubicados en el piso -2 de Beauchef 851 para la síntesis de los materiales y pruebas mecánicas de estos. Se utiliza el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Física y el microscopio de transmisión por electrones del Doctorado de Ingeniería de Materiales (ubicado en el edificio de Geología).

1.2. Alcances

La memoria contempla la síntesis de CuO y CuFe₂O₄, la elaboración de los materiales compuestos de PVA con nanopartículas de CuO/MFe₂O₄ y la realización de ensayos mecánicos sobre las probetas. Las partículas de CoFe₂O₄ y Fe₃O₄ han sido estudiadas con anterioridad por Arun Thirumurugan [1], por lo que se sigue su método de fabricación.

¹La efectividad de la síntesis corresponde a que el método de síntesis permita la formación del compuesto (estudiado por XRD) y que la caracterización por microscopía electrónica muestre partículas homogéneamente dispersas, con tamaños poco variables y morfologías similares entre las distintas nanopartículas.

Capítulo 2

Antecedentes

A continuación, se explican algunos conceptos relevantes para el estudio y revisión bibliográfica necesarios para comprender este escrito.

2.1. Clasificación de nanopartículas

Según la norma ISO/TS 19590:2017 las nanopartículas se definen como partículas que tienen un largo de una de sus dimensiones en el rango entre 1-100nm. Estas tienen 2 formas de clasificación, explicadas a continuación.

2.1.1. Según método de síntesis

Puede ser top-down, en el que el material comienza en una pieza de mayor tamaño que se muele y de esa forma se llega al tamaño nanométrico. La alternativa es el bottom-up que son los métodos de síntesis actuales en los que mediante reacciones químicas se hacen crecer estas nanopartículas.

2.1.2. Según dimensiones

Existen las nanopartículas de 0, 1 y 2 dimensiones, donde las dimensiones corresponden a los ejes de coordenadas en los que podemos fijar una sola partícula.

- 0D: Corresponden a aquellas en las que todas las dimensiones son menores a 100nm. Son partículas puntuales.
- 1D: Son aquellas en las que se tiene una dimensión sobre los 100nm, estas tienen forma de tubos o bastones.
- 2D: Son aquellas que tienen 2 dimensiones sobre los 100nm, son láminas delgadas.

2.2. Sobre CuO

2.2.1. Estructura cristalina

El óxido de cobre presenta una estructura cristalina monoclinica la cuál es una estructura no cúbica. Esta tiene 2 ejes cristalográficos iguales a 90° entre ellos y el tercer eje es de largo distinto y se encuentra en un ángulo β superior a 90° . Una representación de esta estructura se encuentra en la figura 2.2.1.

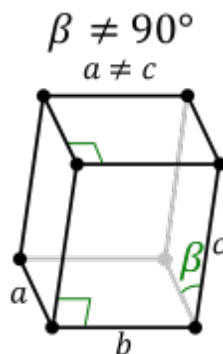


Figura 2.2.1: Imagen representativa de la estructura monoclinica.

Para saber si el material está presente en una muestra típicamente se realiza un ensayo de difracción de rayos X (XRD en inglés). Para este material se observa en la figura 2.2.2 que los ángulos característicos son los peaks en 2θ 36° (sistema $-1\ 1\ 1$) y 37° (sistema $1\ 1\ 1$).

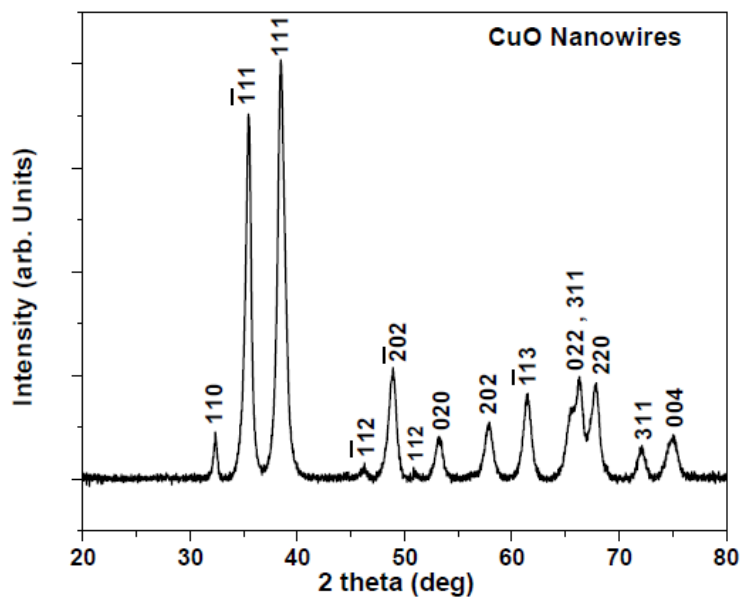


Figura 2.2.2: Difracción de rayos X para el CuO sintetizado en método químico acuoso en presencia de tioglicol.

2.2.2. Estudios previos

Este material se ha obtenido típicamente por precipitación en medio acuoso. Se ha sintetizado usando acetato de cobre como precursor y NaOH como agente estabilizador[2]. Goodman y colaboradores prepararon nanopartículas de CuO de tamaño controlado en SiO₂ por recubrimiento por centrifugación [3]. Clay y Cohen [4] sintetizaron nanoclusters de CuO en láminas de copolímero dibloque.

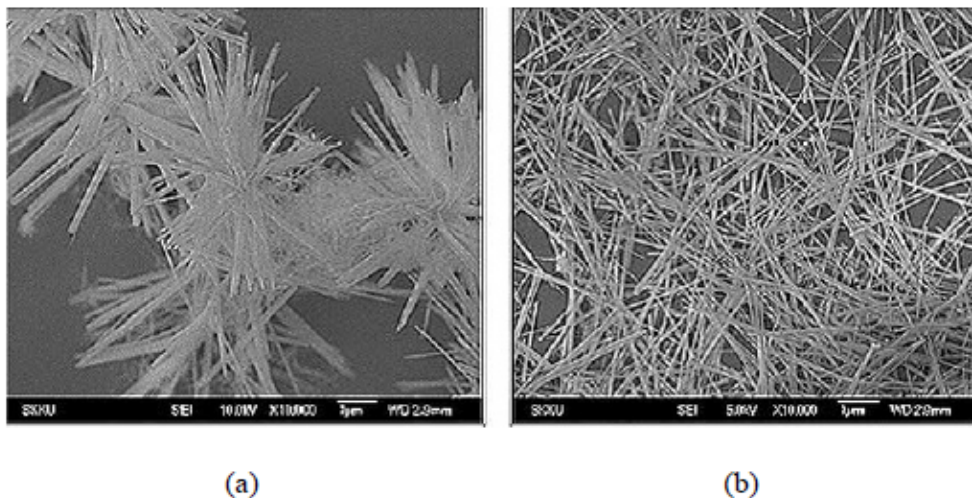
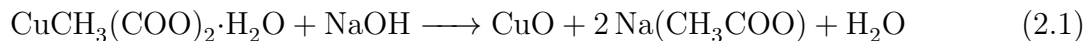


Figura 2.2.3: Imágenes SEM para CuO obtenido con método químico húmedo (a) sin TG y (b) con TG [5].

Se ha visto que la estructura de las nanopartículas de CuO cambia dependiendo del medio de síntesis. La obtención de CuO con método químico húmedo de la ecuación (2.1) [5] tiene como resultado distintas configuraciones de las nanopartículas si se añade tioglicerol (TG) como medio (figura 2.2.3). En este caso el TG favorece la dispersión de los nanotubos. Se ha estudiado también la utilización de polietilenglicol como medio[7], que en este caso resultan nanopartículas de diámetro entre 5 y 15nm y máximo 400nm de largo.

El estudio más completo de la materia es el de Singh [6], que utiliza de precursor nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂). En este se varía la concentración de NaOH y la temperatura en la síntesis de nanopartículas de CuO y Cu(OH)₂. Encuentra que a bajas concentraciones de NaOH a temperatura ambiente se forman nanopartículas de Cu(OH)₂ en forma rectangular y al aumentar la concentración se forman nanocables que se ensamblan en forma elipsoide. Al aumentar la temperatura a 80°C, con concentración de 0.25M se encuentra que las nanopartículas de CuO tienen forma de semilla (ver figura 2.2.4), con concentración de 0.5M tienen forma de cinturón, con concentración de 0.75M tienen forma de láminas y con concentración de 1M tienen forma de láminas con la parte central más alargada.



En particular en la reacción de coprecipitación de la ecuación 2.2 en el estudio de Zhao y colaboradores [8] que indica que la reacción depende del tiempo y del pH de la solución

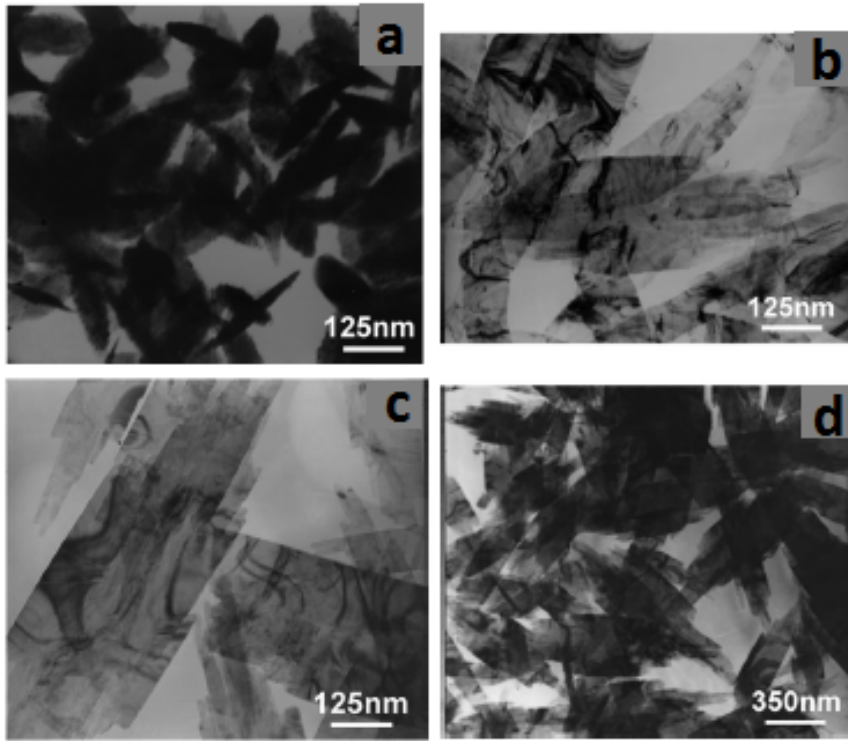


Figura 2.2.4: Morfología de las nanopartículas de CuO para distintas concentraciones de NaOH a) 0.25M, b) 0.5M, c) 0.75M, d) 1M. Elaboración propia a partir del estudio de Singh [6].

(figura 2.2.5) donde se determina que el pH ideal para la mezcla es de 10.8 a temperatura ambiente.

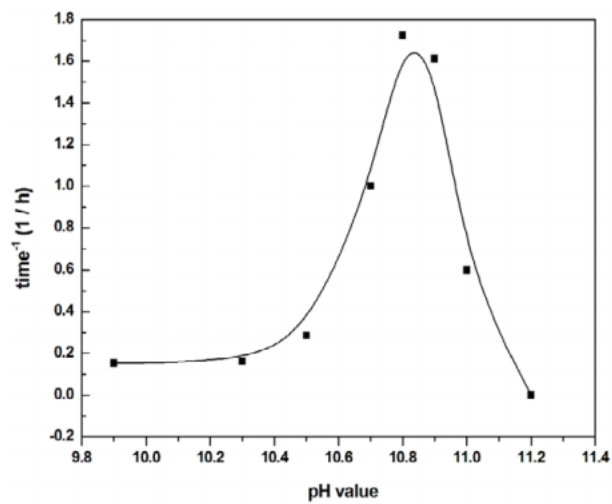


Figura 2.2.5: Tiempo de transformación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a CuO bajo distintas condiciones de pH. El pH se mide después de la detección de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en la mezcla. [8].

2.2.3. Propiedades y aplicaciones

El CuO es un semiconductor de tipo p con una band gap pequeña entre 1.1 y 1.6 eV [9]. A modo de ejemplo, un semiconductor como el silicio tiene alrededor de 1.1 eV y el CuO₂ tiene entre 2.0 y 2.2 eV.

Este material posee aplicaciones promisorias en baterías, supercapacitores, celdas solares, sensores de gases, biosensores, nanofluidos, como catalizadores, fotodetectores, superficies super-hidrofóbicas y como removedor de arsenico y otros contaminantes orgánicos de aguas [10].

2.2.4. Estructura cristalina de MFe₂O₄

Los compuestos con fórmula A²⁺B³⁺₂O₄ pueden tener estructura cristalina de espinela normal o espinela inversa. A continuación se detallan las características de ambas estructuras.

La estructura de espinela normal es una variación de la FCC [11], en donde hay una ocupación parcial de sitios tetraédricos (ocupación de 1/8) y octaédricos (ocupación de 1/2) como se muestra en la figura 2.2.6. Esta estructura general es de ocho celdas FCC de átomos de oxígeno. Tiene 32 átomos de oxígeno, 8 átomos de A y 16 átomos de B.

La estructura de espinel inversa de los compuestos MFe₂O₄ tiene la fórmula B(AB)O₄ en esta estructura 1/2 de los iones B³⁺ ocupan los sitios tetraédricos y la otra mitad de los iones B³⁺ y A²⁺ restantes ocupan sitios octaédricos.

En este caso el metal M puede ser cobalto, cobre, níquel o hierro y típicamente estos son llamados "ferritas".

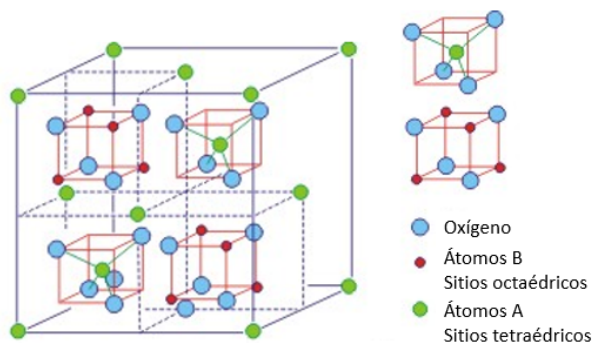


Figura 2.2.6: Imagen representativa de la estructura de espinel normal.

2.3. CuFe₂O₄

Este material tiene una estructura de espinel inversa, el análisis de XRD (figura 2.3.1) muestra un peak en $2\theta = 36^\circ$, correspondiente al plano (2 1 1).

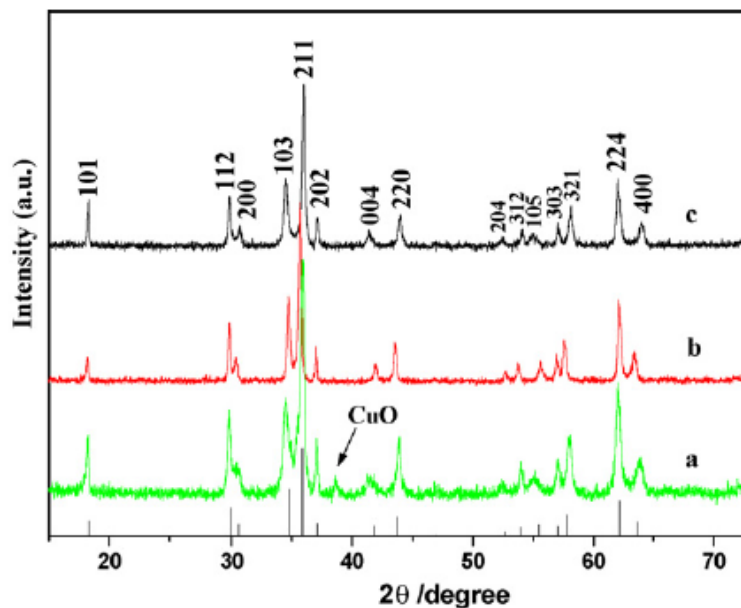


Figura 2.3.1: Patrones de difracción de rayos X (XRD) del CuFe_2O_4 fabricado vía 3 rutas: (a) reacción en estado sólido, (b) método de co-precipitación y (c) sol-gel. [12]

2.3.1. Estudios previos

En estudios previos se ha sintetizado CuFe_2O_4 mediante distintos métodos. Sun y colaboradores [13] reportan haber sintetizado en una reacción en estado sólido a bajas temperaturas. Este método en particular es de gran importancia por ser amigable con el medio ambiente. En este estudio se muestra que la respuesta del sensor a los gases sometidos alcanza su máximo a 330°C . Rajput y Gagandip [14] sintetizaron este material usando un método de co-precipitación sonoquímica en un medio básico. Obtienen nanopartículas de 1D de diámetro entre 0.5nm a 5nm, con largos de 200nm. En otros estudios se han preparado mediante reacción en estado sólido, co-precipitación, proceso de sol-gel y síntesis por combustión [12].

En el caso del CuFe_2O_4 se puede encontrar que las muestras sintetizadas a temperatura ambiente tienen un mayor porcentaje de impurezas, por lo que es necesario calcinarlas a temperaturas elevadas, sobre 700°C para eliminarlas como se puede apreciar en la figura 2.3.2. En el estudio de Amurumugam [15] se secan a 100°C en horno de aire caliente durante 6 horas (muestra HOA) y se seca otra muestra en horno microondas de 750W (MOA) durante 10 minutos. Posteriormente se calcinan ambas muestras a 700°C utilizando un horno tubular.

Con respecto a las propiedades magnéticas del material se han hecho varios estudios; destacan el trabajo de Jiang y compañía [16] en el que se obtienen las partículas mediante método bottom-up. Se obtienen los resultados listados en la tabla 2.3.1. Además el estudio más reciente [15] muestra las curvas de histéresis para este material obtenido a partir del precursor CuCl_2 ¹ en este caso se obtiene histéresis máxima de 15 emu/g (figura 2.3.3).

Este material tiene comportamiento ferrimagnético, esto significa que hay un ordenamiento

¹Se pretende usar el mismo método de síntesis; ver sección de trabajo realizado.

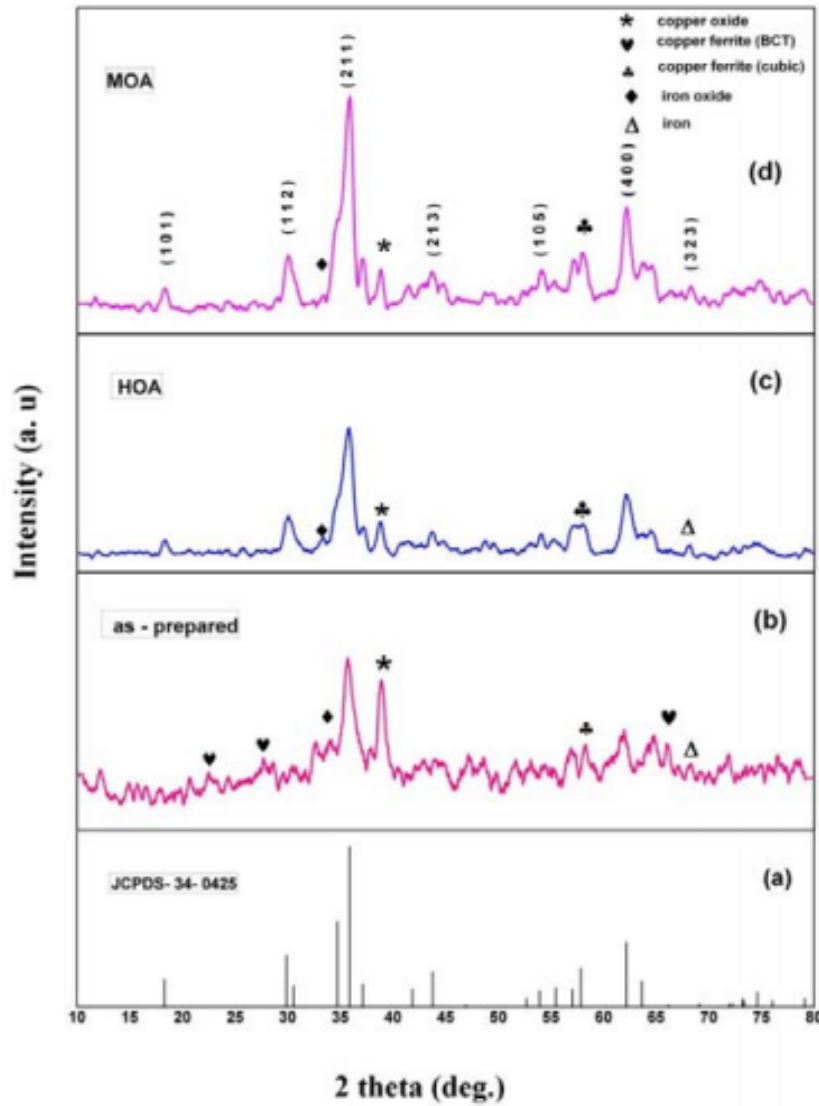


Figura 2.3.2: Difracción de rayos X para los polvos de CuFe_2O_4 (a) perfil estándar JCPDS, (b) preparación a temperatura ambiente, (c) HOA: recocido en horno (d) MOA: recocido en horno microondas[15]

de los momentos magnéticos en los que todos tienen la misma dirección, pero no el mismo sentido. Esto implica que se tiene un momento magnético neto bajo. Estos materiales pierden la característica ferrimagnética a una cierta temperatura llamada temperatura de Curie (o de Néel) y pasan a ser paramagnéticos [11]. A modo de ejemplo, un material ferromagnético (como Fe o Co puros) con los valores más altos de magnetización ronda los 200 emu/g.

Tabla 2.3.1: Parámetros magnéticos: H_c fuerza coercitiva, M_R inducción remanente, M_s saturación magnética, α dureza magnética y ΔH cambio en el loop de histéresis para CuFe_2O_4 molido. [16]

		1 h	4 h	7 h	13 h	20 h	29 h
4.2 K	M_S (emu g^{-1})	34.9(2)	39.6(2)	41.2(2)	40.8(2)	41.8(2)	42.2(2)
	α (kOe)	1.3(1)	3.9(1)	4.9(1)	6.2(1)	6.8(1)	6.8(1)
	M_R (emu g^{-1})	15.8(5)	17.0(5)	19.3(5)	16.2(5)	15.7(5)	16.0(5)
	H_C (kOe)	0.97(2)	1.04(2)	1.26(2)	1.40(2)	1.43(2)	1.56(2)
	ΔH_C (Oe)	3(5)	24(5)	130(5)	137(5)	143(5)	145(5)
295 K	M_S (emu g^{-1})	31.8(8)	35.4(8)	35.0(8)	35.6(8)	38.0(8)	37.4(8)
	α (kOe)	2.1(1)	3.6(1)	4.9(1)	6.6(1)	6.5(1)	7.0(1)
	M_R (emu g^{-1})	14.4(5)	13.0(5)	10.5(5)	8.3(5)	8.3(5)	6.3(5)
	H_C (kOe)	0.83(5)	0.72(5)	0.63(5)	0.47(5)	0.47(5)	0.38(5)

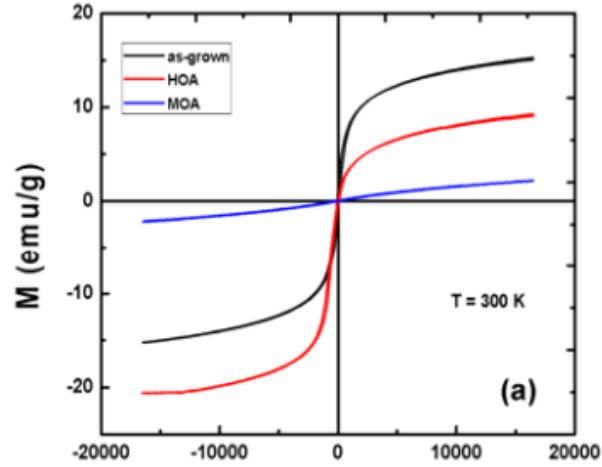


Figura 2.3.3: Curva de histéresis para ferrita de cobre sintetizado con precursor de CuCl_2 . MOA es Microwave Oven Annealed y HOA es Hot Air Oven annealed.[15]

2.3.2. Propiedades y aplicaciones

Las propiedades magnéticas de este material permiten que sea usado como ánodo, como sensor de gases [13], como fotocatalizador de H_2 [12] y como catalizador; por ejemplo es un buen catalizador de 4H-cromeno-3-carbonitrilo [14].

2.4. Fe_3O_4

2.4.1. Estudios previos

En la figura 2.4.1 se encuentra el gráfico de difracción de rayos X para una muestra de Fe_3O_4 sin impurezas. Estas nanopartículas se han sintetizado de varias formas. Variando el pH en el estudio de Ramadan [17] donde se obtiene un tamaño promedio de nanopartículas de 10.75 nm para pH de 9.5 (como se muestra en la figura 2.4.2). Las imágenes TEM encontradas en este estudio se resumen en la figura 2.4.4. Para pH de 10 se obtiene una muestra heterogénea en tamaño de nanopartícula, se puede extrapolar a que para pH superiores a 10 la dispersión de las nanopartículas será similar (es decir, heterogénea). Además, en el estudio de Saragi [18] se halla que la temperatura es un factor importante en la síntesis de estas nanopartículas. A temperaturas entre 25°C y 40°C se obtienen las partículas más pequeñas y homogéneas. Destaca el trabajo de A. Thirumurugan (figura 2.4.3) [1], donde se haya que las propiedades magnéticas incrementan a medida que incrementa el tamaño de la nanopartícula, en esta investigación se varía la concentración de iones de Fe^{3+} .

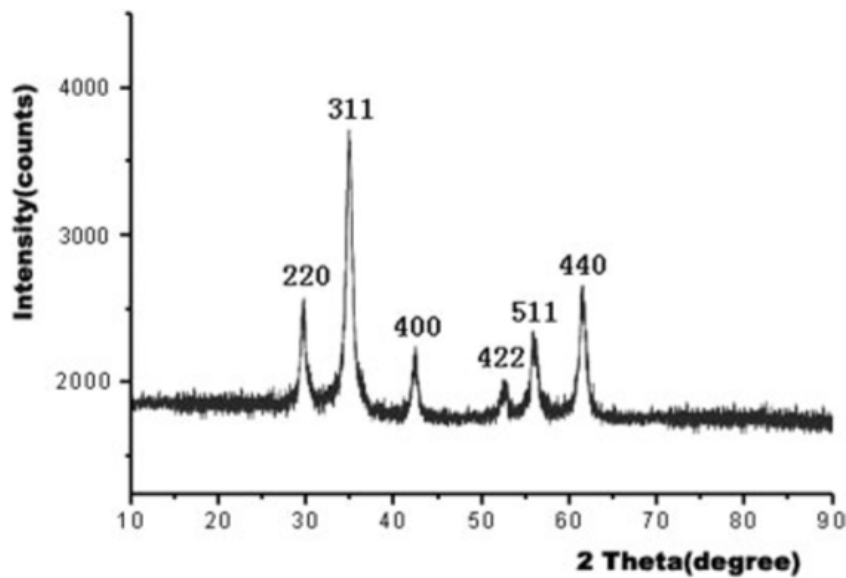


Figura 2.4.1: Difracción de rayos X para Fe_3O_4 [19]

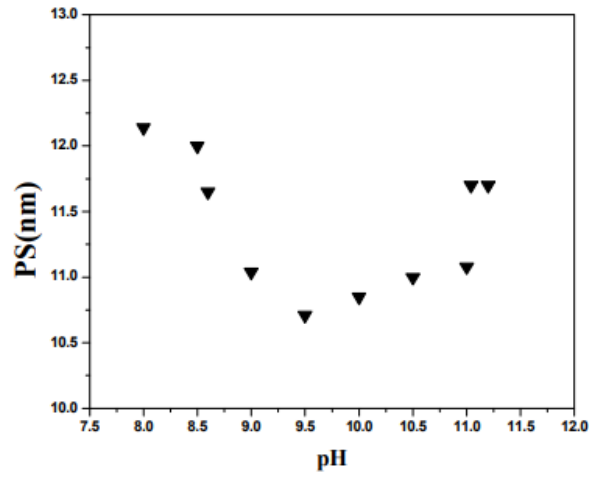


Figura 2.4.2: Gráfico de tamaño de nanopartícula (PS) vs pH para la obtención de Fe_3O_4 [17].

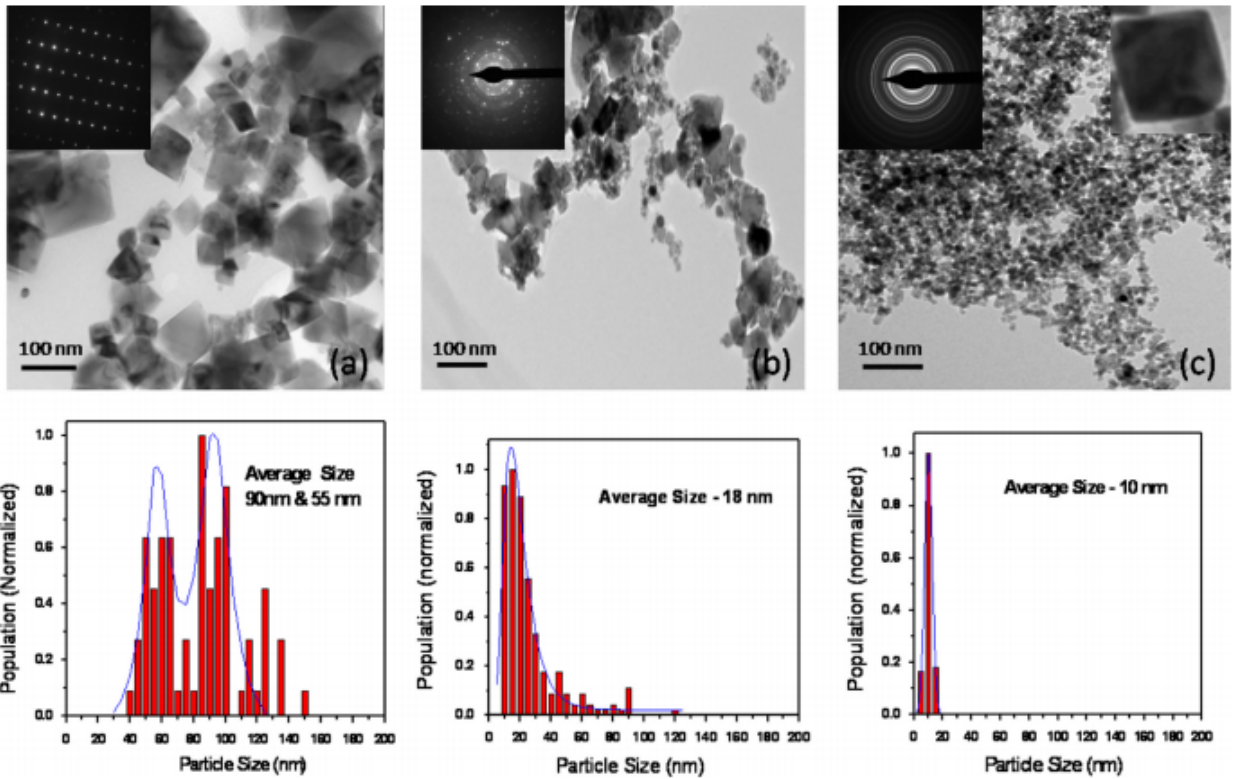


Figura 2.4.3: SEM e histogramas del tamaño de nanopartículas de Fe_3O_4 según concentraciones de Fe^{3+} [1]. (a) 0 %, (b) 30 %, (c) 200 %.

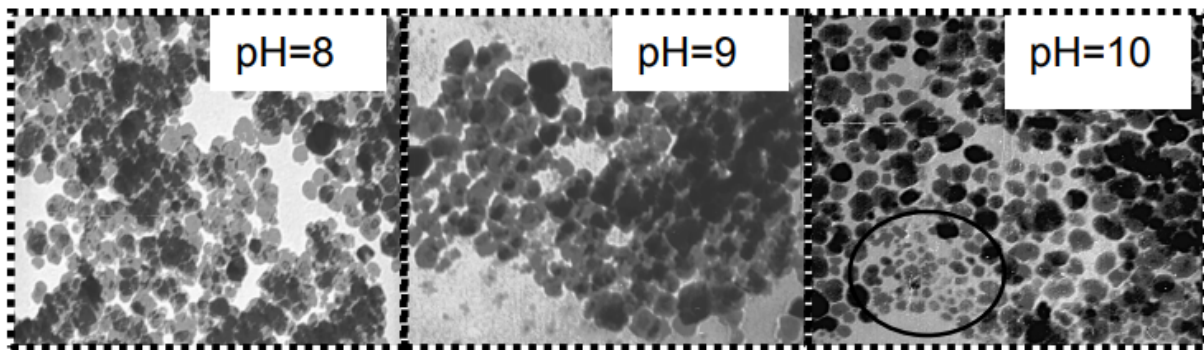


Figura 2.4.4: Imágenes TEM para Fe₃O₄ [17].

2.4.2. Propiedades y aplicaciones

Las partículas de óxido de hierro son ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas como transporte de medicamentos, terapia del cáncer, hipertermia y como contraste en imágenes de resonancia magnética (MRI).

2.5. CoFe_2O_4

2.5.1. Estudios previos

Estas nanopartículas se han sintetizado de diferentes formas desde 1995. Sus propiedades magnéticas dependen del método de síntesis. Se pueden fabricar mediante coprecipitación, síntesis hidrotermal, técnicas sol-gel, métodos de microemulsión, método de hidrólisis forzada y reacción sono-química.

El estudio de Kim (2003) [20] es bastante completo y se relaciona con este estudio ya que el método de síntesis es de co-precipitación. Este indica que el tamaño de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tienen tendencia a aumentar a medida que aumenta la temperatura de la mezcla entre 20°C y 80°C . Además, bajo los 40°C se observa relajación superparamagética, con temperatura de bloqueo entre -198°C y -63°C . Sobre 60°C las muestras son a la vez superparamagnéticas y ferrimagnéticas, que producen coercitividad magnética a temperatura ambiente.

Los hallazgos más importantes muestran que el tamaño de las partículas y las propiedades magnéticas dependen del pH, la concentración de sales, la temperatura de la mezcla y la velocidad de agitación entre otros factores. La figura 2.5.1 muestra el gráfico de la difracción de rayos X de CoFe_2O_4 y la figura 2.5.2 muestra la morfología de las nanopartículas sintetizadas mediante co-precipitación. En el estudio de Safi [21] se muestra que el tamaño y las propiedades magnéticas de las nanopartículas también depende del pH de la muestra. Al aumentar el pH mejora la cristalinidad y aumenta el tamaño. Las propiedades magnéticas dependen a su vez del tamaño y la cristalinidad. A bajo pH muestran un comportamiento superparamagnético y a mayor pH muestra alta magnetización y coercitividad. Los resultados se muestran en la figura 2.5.3.

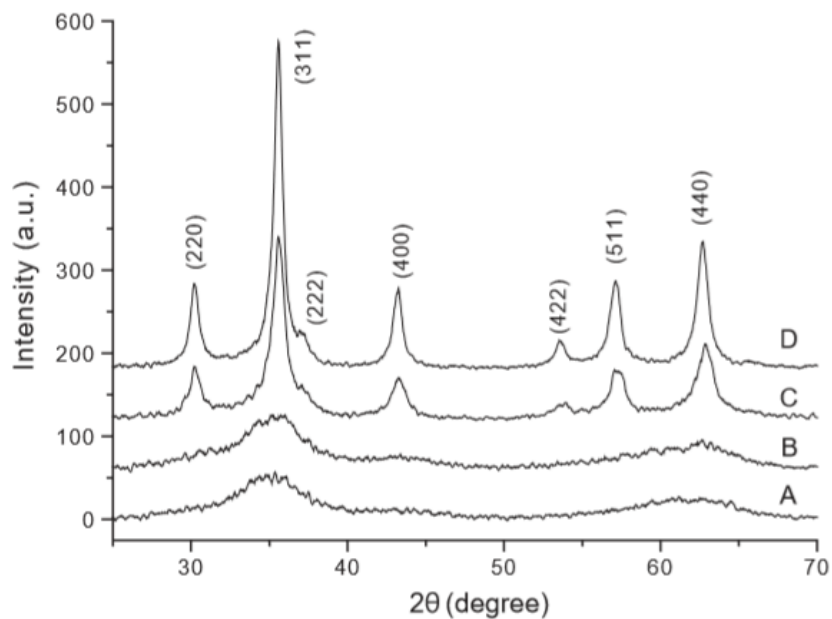


Figura 2.5.1: Difracción de rayos X para CoFe_2O_4 [20] preparados a varias temperaturas por co-precipitación: 20°C (A), 40°C y (B) 60°.

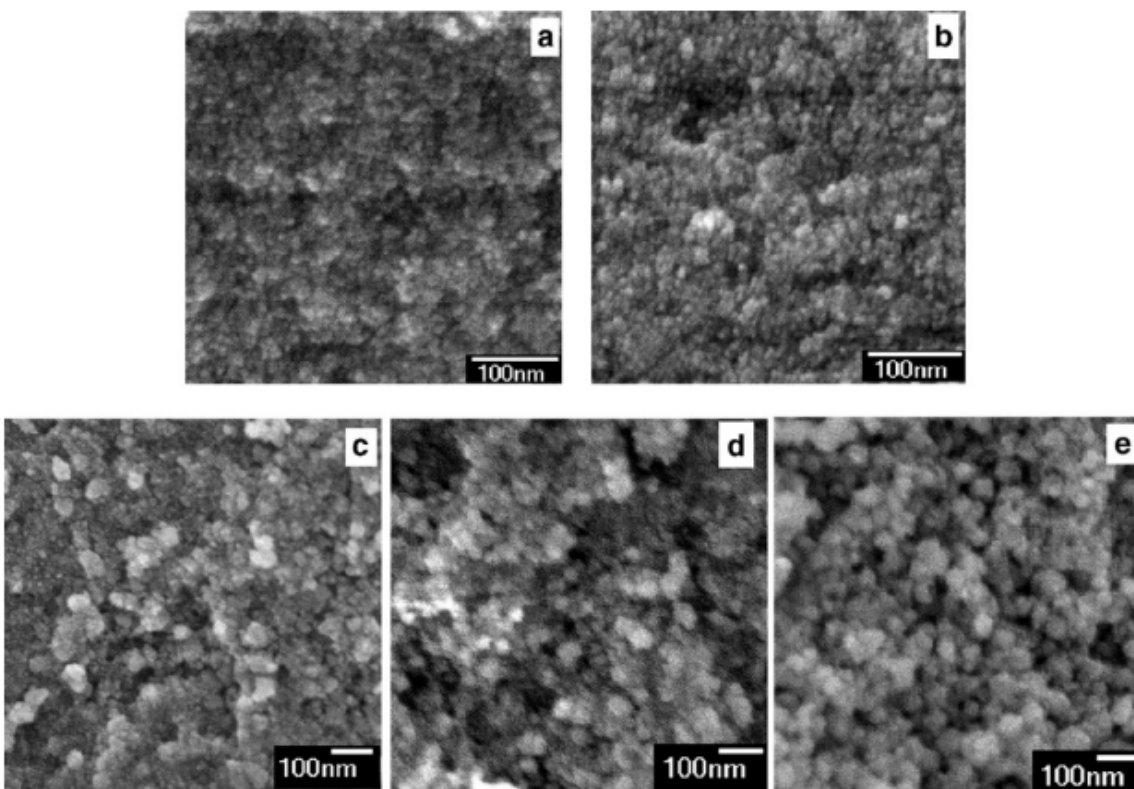


Figura 2.5.2: Micrografías FESEM de nanopartículas de CoFe_2O_4 a) 40°C, b) 60°C, c) 80°C, d) 90°C y e) 100°C. [20]

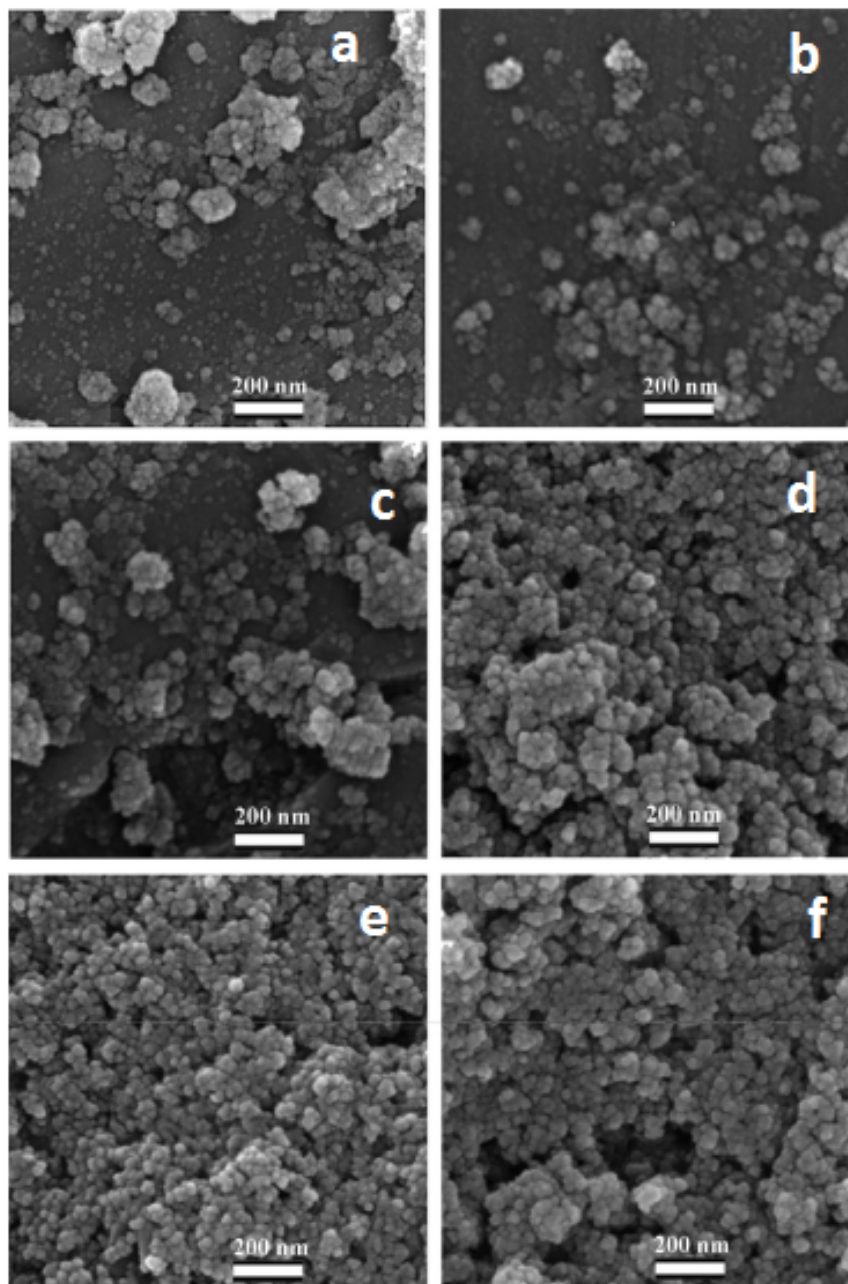


Figura 2.5.3: Micrografía FE-SEM para nanopartículas de CoFe_2O_4 [21]. (a) pH ~ 8 , (b) pH ~ 9 , (c) pH ~ 10 , (d) pH ~ 11 , (e) pH ~ 12 y (f) pH ~ 13 .

2.5.2. Propiedades y aplicaciones

Estas nanopartículas se han utilizado como catalizadores y transporte de drogas.

2.6. Materiales compuestos

Los materiales compuestos se caracterizan por poseer propiedades distintas a las de los materiales que los componen. En este caso se evalúan las propiedades mecánicas de nanopartículas y nanocompuestos en matriz polimérica de PVA.

En resumen este caso se trabaja con:

- Partículas de nanocompuestos
- Nanopartículas en matriz polimérica
- Partículas de nanocompuestos en matriz polimérica

nanopartículas en matriz polimérica y con nanocompuestos de nanopartículas en matriz polimérica

2.6.1. Nanocompuestos

El método de coprecipitación de nanocompuestos consiste normalmente en sintetizar un compuesto y en la solución lavada sintetizar posteriormente el segundo tipo de nanopartículas. Esto asegura que la mezcla sea homogénea entre ambas. Se preparan los siguientes nanocompuestos:

- (CuO/CoFe₂O₄)
- (CuO/Fe₃O₄)

2.6.2. Propiedades mecánicas de los compuestos con nanopartículas

Cada nanopartícula genera un efecto rigidizante en la matriz polimérica porque afectan mecánicamente a las cadenas del polímero. El nivel de esfuerzo que comparten las nanopartículas y el polímero dependen de la energía superficial y de las mismas propiedades mecánicas de las nanopartículas [22]. La energía depende del área de estas y también de la matriz cristalina en el borde de la nanopartícula [23].

Sólo 2g de nanopartículas bien dispersadas y de diámetro 10 nm, densidad de 2 g/cm^3 generan alrededor de 250 m^2 de área interfacial con la matriz. Las nanopartículas que tienden a aglomerarse se comportan como nanopartículas de mayor tamaño. Se ha mostrado que las partículas de mayor tamaño o aglomeradas tienden a disminuir las propiedades mecánicas.

No se puede determinar por completo la forma o el tamaño de nanopartículas en 2D o porosas mediante el análisis de imágenes de proyección bidimensionales. Es necesario el análisis en 3D de la forma utilizando 3D-SEM [24].

Se ha encontrado que los materiales compuestos de matriz epóxica con nanopartículas de sílice tienden a aumentar su módulo de Young al aumentar la cantidad de nanopartículas, pero disminuye su esfuerzo de fluencia [25].

2.6.3. Compuestos de matriz polimérica (PVA)

En el estudio de Park [26] se aumenta la reticulación del PVA utilizando HCl y glutaraldehído. Se encuentra que la humedad tiene un efecto plastificador, disminuyendo la resistencia a la tracción y aumentando la elongación al aumentarla independiente de la reticulación. En el estudio de Kim [27] se encuentra que a medida que aumenta la reticulación disminuye la hidratación del polímero. Los polímeros más entrelazados tienden a tener menor humedad y por lo tanto tienden a tener mayor resistencia a la tracción y menor elongación.

Existe un estudio de materiales compuestos de alcohol polivinílico (PVA) y nanocompuestos de $(\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2)$ [28] muy similar a lo que busca esta investigación. Se obtienen 3 materiales (figura 2.6.2); muestra base de PVA, PVA con 5 % de peso de (CFO/CF) (*PCF5*) y PVA con 15 % de (CFO/CF) (*PCF15*). En este se estudian las siguientes propiedades de los materiales obtenidos listados a continuación. En particular destacan los resultados del ensayo de tracción de los materiales, en donde se observa que a medida que aumenta la cantidad de partículas disminuye el esfuerzo máximo a la tracción y el material se rompe a bajas deformaciones.

- Saturación de magnetización
- Transparencia
- Intensidad de emisión de fotoluminiscencia
- Grado de cristalinidad
- Resistencia a la tracción

También se ha encontrado en el estudio de Guo [29] que al reforzar con almidón el PVA hay un punto óptimo de la cantidad de nanopartículas. Para estas partículas es de 1 %. Esto muestra que el comportamiento de cada tipo de nanopartícula es distinto. [30] [22]

2.7. Aditivos a utilizar

Se utilizan distintos aditivos en la síntesis de CuO y además se utiliza PVA para armar los materiales compuestos. A continuación, se presenta un resumen (tabla 2.7.1) las propiedades características relevantes de estos materiales.

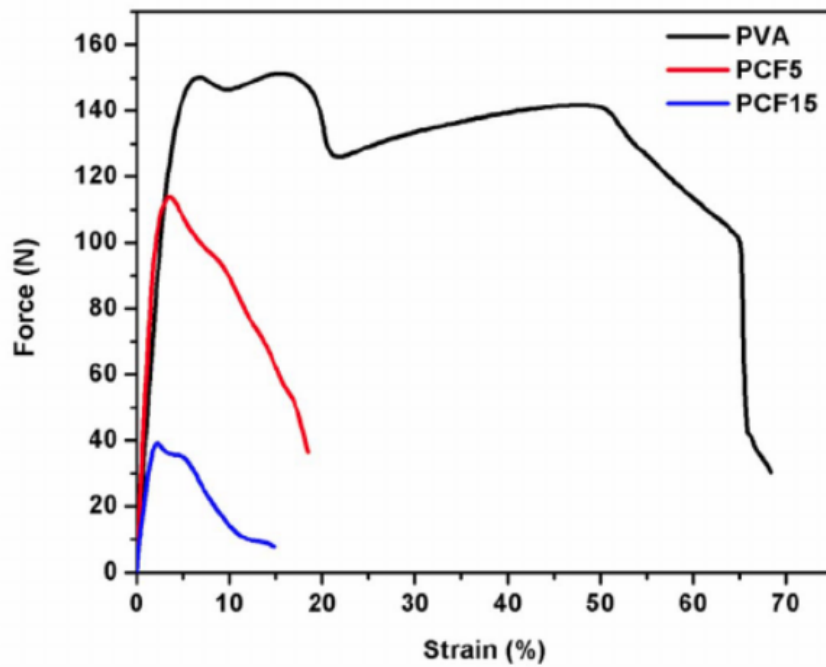


Figura 2.6.1: Gráfico de fuerza vs deformación para láminas de PVA, PCF5 y PCF15[28]

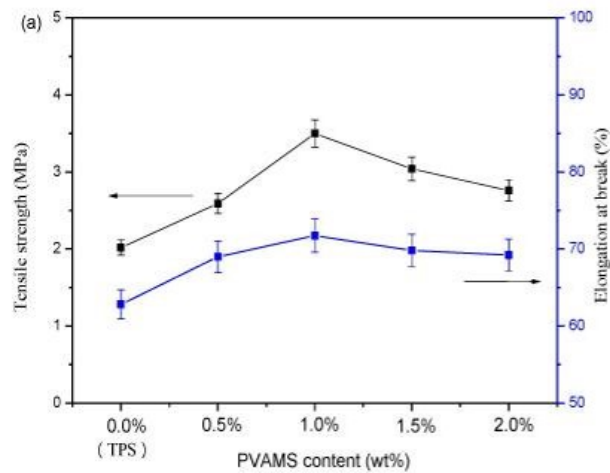


Figura 2.6.2: Gráfico de resistencia a la tracción vs porcentaje en peso de almidón en PVA [29].

2.8. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas a medir son el esfuerzo de fluencia (σ_f) y el módulo de Young (E). A continuación se explicarán conceptos relevantes en el estudio de ambas propiedades para los polímeros reforzados.

Tabla 2.7.1: Resumen de las propiedades de los aditivos a utilizar.

Aditivo	Abreviación	T_f (°C)	Solubilidad
Polivinilpirrolidona	PVP	150 - 180	Agua y solventes orgánicos
Alcohol polivinílico	PVA	200	Agua y etanol (baja cantidad)
Etilendiamina	EDTA	237	Agua
Bromuro de cetil-trimetil amonio	CTAB	237 - 243	Agua y etanol
Oleilamina	OA	21	Agua con $Ph > 8$

2.8.1. Módulo de Young

El módulo de Young se puede calcular como la pendiente de la parte elástica de la curva de ensayo de tracción (de esfuerzo vs deformación). Este parámetro depende de la composición del material, los planos cristalinos y de el tipo de enlaces.

2.8.2. Viscoelasticidad

Los plásticos son materiales viscoelásticos, esto quiere decir que sus propiedades mecánicas también son dependientes del tiempo. Para determinar el módulo de Young normalmente se realiza un ensayo de excitación armónica. Para los materiales elásticos (ver figura 2.8.1) el desfase entre el esfuerzo y la deformación es 0, es decir, el material se deforma a la vez que se le aplica el esfuerzo. Un material viscoelástico ideal por el contrario, tiene un desfase de 90° entre esfuerzo y deformación.

A partir de este ensayo se pueden escribir el esfuerzo (ecuación 2.3) y la deformación (ecuación 2.2) como funciones sinusoidales. A partir de estas ecuaciones se derivan los módulos de almacenamiento (ec 2.4) y de pérdida (ec 2.5). En la figura 2.8.2 se muestra la relación entre estos dos módulos y el módulo de Young.

La figura 2.8.2 muestra la relación entre el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y el módulo de Young.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.3)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (2.4)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (2.5)$$

$$E = E' + iE'' \quad (2.6)$$

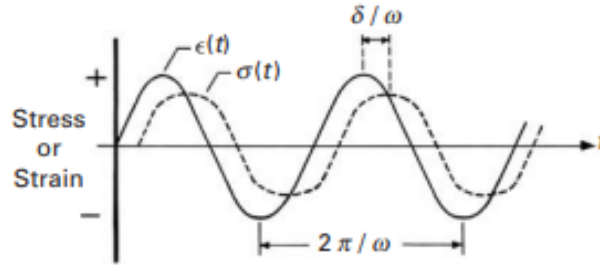


Figura 2.8.1: Resultado de un ensayo de excitación armónica [13].

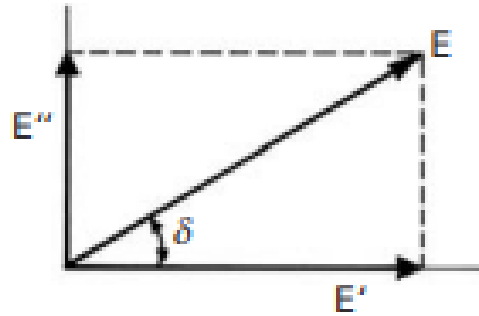


Figura 2.8.2: Relación entre módulo de almacenamiento (E') y módulo de pérdida (E'').

2.8.3. Norma de ensayo de tracción

Por el momento no existe una norma de ensayo de tracción para materiales con nanopartículas de espesores menores a 1mm, por esto se toman en cuenta las partes más importantes de la norma de ensayo de tracción D882 de ASTM ([31]). Esta indica que las láminas delgadas de polímeros deben ser uniformes en espesor y en ancho. El largo mínimo para la muestra es de 100mm y el ancho debe ser por lo menos 8 veces el del espesor. Las muestras deben ser de iguales geometrías para ser comparables.

Según el apartado 8 de esta norma, las muestras deben acondicionarse al menos 40h antes del ensayo. Estas deben mantenerse a 23 ± 2 °C con humedad relativa del $50\% \pm 5\%$. El ensayo debe mantener las mismas condiciones. Este acondicionamiento puede descartar problemas con la hidratación del polímero, específicamente porque las láminas de PVA se fabrican a partir de la disolución en agua y no en etanol. Además, indica que por motivos estadísticos debiesen realizarse 5 pruebas por material.

Por disponibilidad de materiales se ensaya una muestra por material, entendiendo que los resultados son referenciales. En este caso se preparan las muestras de 90 mm x 70 mm con espesores entre 0.08 mm y 0.011 mm. Las muestras se mantienen en el mismo laboratorio de ensayo de tracción 2 días antes de los ensayos donde la temperatura y humedad son constantes.

El ensayo se realiza a velocidad de 10mm/min con celda de carga de 5kN.

Capítulo 3

Metodología

La metodología puede resumirse en tres grandes hitos; la síntesis exitosa de los materiales, la elaboración del material compuesto y la aplicación de ensayos mecánicos a las láminas de materiales compuestos. En la figura 3.0.1 se muestra este proceso detallando qué variables se controlan en cada paso. En la primera etapa de síntesis de las nanopartículas se puede variar el pH, la temperatura y el tiempo. El pH se mantiene constante para todas las muestras, entre 11 y 12. Estas tres variables tienen un impacto en la morfología y tamaño de las nanopartículas que debe ser analizado. Posteriormente se elaboran los materiales compuestos, se añaden nanopartículas al PVA en distintas cantidades. Finalmente se aplican las pruebas mecánicas. No se puede controlar la humedad y la temperatura del laboratorio por lo que las muestras se aclimatan a la sala 2 días antes de los ensayos. A partir de las curvas de esfuerzo deformación se puede relacionar cómo afecta la morfología (y por consiguiente cómo afecta el pH, la temperatura y el tiempo de la mezcla) en el módulo de Young y el esfuerzo de fluencia.

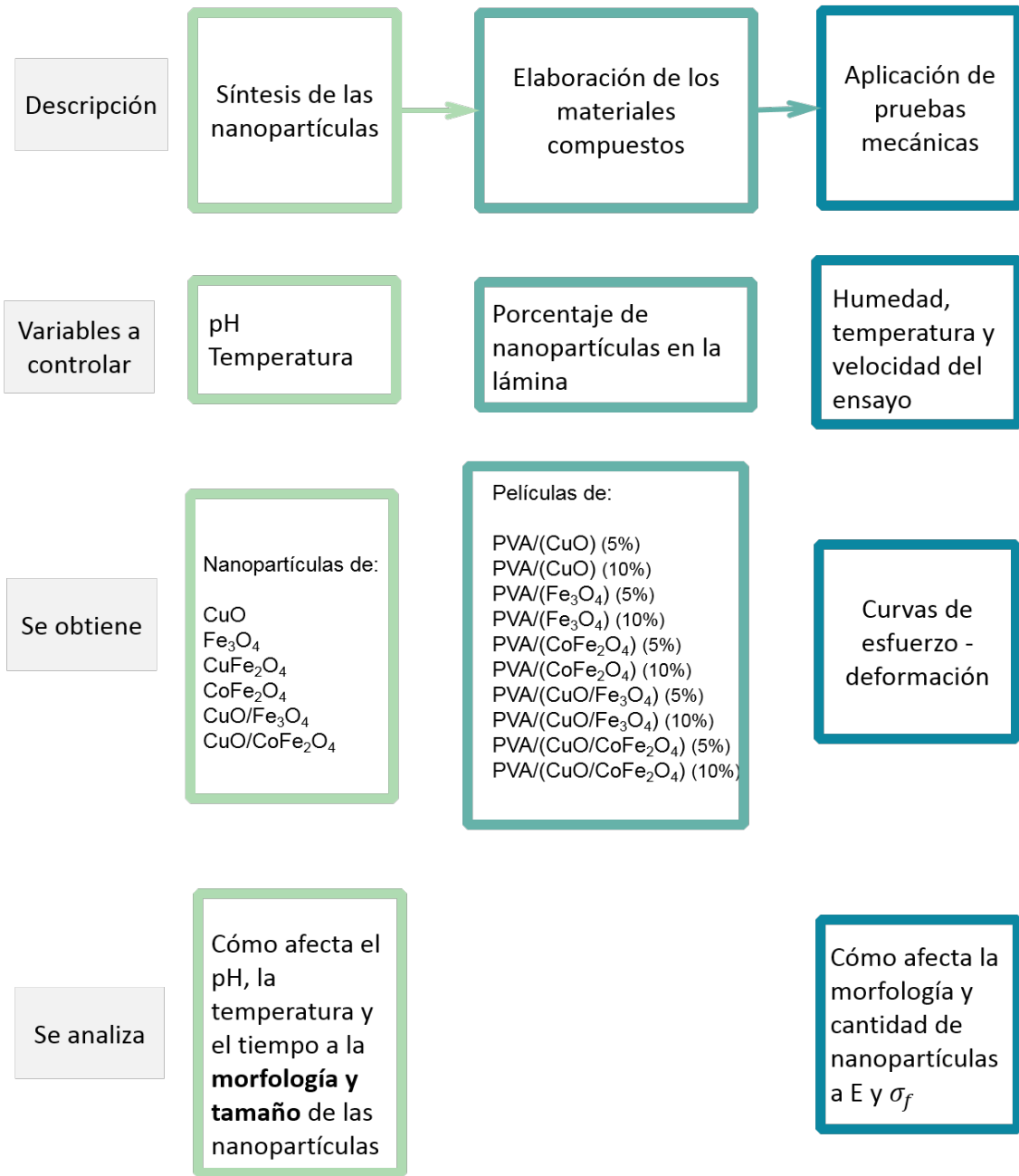


Figura 3.0.1: Resumen de la metodología.

Capítulo 4

Procedimiento experimental

A continuación, se detallan los procedimientos seguidos para la obtención de las diferentes nanopartículas.

4.1. Preparación materiales CuO y MFe_2O_4

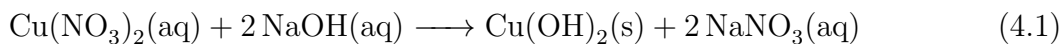
4.1.1. Síntesis de CuO

En la síntesis del CuO hay variables que se pueden controlar tales como la temperatura del agitador, el aditivo y la cantidad de este. La temperatura del agitador magnético puede variar entre la temperatura ambiente y 80°C. La temperatura estándar para los procedimientos se definirá después de estudiar la morfología de las partículas generadas a diferentes temperaturas.

Se sintetizan las nanopartículas mediante co-precipitación en medio acuoso y en presencia de distintos aditivos. Los aditivos a utilizar en la síntesis de las nanopartículas son los siguientes

- PVP: Polivinilpirrolidona
- PVA: Alcohol polivinílico
- EDTA: Etilendiamina ($N_2C_2H_8$)
- CTAB: Bromuro de cetil-trimetil amonio ($C_{19}H_{42}BrN$)
- OA: Oleilamina ($C_{18}H_{35}NH_2$)

A partir de la ecuación 4.1 se obtiene $Cu(OH)_2$. Dependiendo de la temperatura (80°C) puede ocurrir la reacción de la ecuación 4.2, dando como resultado CuO.





La metodología de síntesis de los polvos es la siguiente;

1. Disolver 1.2g de $\text{Cu(NO}_3)_2$ en 40ml de agua destilada y disolver 500 a 600mg de NaOH en 40 ml de agua destilada.
2. Colocar la solución de $\text{Cu(NO}_3)_2$ en el agitador magnético durante 10 minutos a una temperatura variable T.
3. (Opcional¹) Añadir una cantidad variable de aditivo mezclado con 40ml de agua destilada a la solución de $\text{Cu(NO}_3)_2$, agitar durante 10 minutos.
4. Añadir la solución de NaOH y mantener en el agitador 30 minutos.
5. Retirar del agitador magnético.
6. Cuando decante el precipitado lavar con agua destilada. Repetir entre 5 a 10 veces.
7. Filtrar al vacío.
8. Secar a 80°C.

4.1.2. Síntesis de CuFe_2O_4

A partir de la ecuación 4.3 se obtiene el precipitado deseado. A continuación se muestra el diseño preliminar del experimento. Estas muestras deben ser calcinadas para asegurar que no hayan impurezas.



1. Disolver 670mg de CuCl_2 y 1.98g de FeCl_2 en 40 ml de agua destilada. Disolver 1.2 g de NaOH en 20 ml de agua destilada. Disolver 505mg de KNO_3 en 20 ml de agua destilada.
2. Colocar la solución de CuCl_2 y FeCl_2 en el agitador magnético durante 10 minutos a 90 °C.
3. Añadir la solución de NaOH gota a gota.
4. Añadir de la solución de KNO_3 lentamente.
5. Mantener en el agitador durante 1 hora.
6. Retirar del agitador magnético.
7. Cuando decante el precipitado lavar con agua destilada. Repetir entre 5 a 10 veces.
8. Filtrar al vacío.
9. Secar a 90 °C de temperatura.
10. Moler en el mortero

¹Cabe destacar que en el paso 3 la adición de los compuestos a la mezcla arroja finalmente morfologías similares a la muestra sintetizada a 80°C, por lo tanto se descartan del estudio.

4.1.3. Síntesis de Fe_3O_4

La metodología para la fabricación de Fe_3O_4 es la siguiente:

1. Disolver 1.19g de FeCl_2 en 40ml agua destilada. Disolver 720mg de NaOH en 20ml de agua destilada. Disolver 202 mg de KNO_3 en 20ml de agua destilada.
2. Colocar la solución de FeCl_2 en el agitador magnético durante 10 minutos a temperatura de 80°C .
3. Añadir la solución de NaOH gota a gota a la solución anterior a
4. Añadir la solución de KNO_3 lentamente.
5. Retirar del agitador magnético.
6. Cuando decante el precipitado lavar con agua destilada. Repetir entre 3 a 6 veces.
7. Filtrar al vacío.
8. Secar a 90°C .
9. Moler en el mortero.

4.1.4. Síntesis de CoFe_2O_4

La metodología para la fabricación de CoFe_2O_4 es la siguiente:

1. Disolver 1.98g de FeCl_2 y 0.65 g de CoCl_2 en 50ml agua destilada. Disolver 1.8g de NaOH en 20ml de agua destilada y disolver 3.03 g de KNO_3 en 40ml de agua destilada.
2. Colocar la solución de FeCl_2 y CoCl_2 en el agitador magnético durante 10 minutos a temperatura de 90°C .
3. Añadir la solución de NaOH gota a gota a la solución anterior.
4. Añadir la solución de KNO_3 lentamente.
5. Retirar del agitador magnético.
6. Cuando decante el precipitado lavar con agua destilada. Repetir entre 3 a 6 veces.
7. Filtrar al vacío.
8. Secar a 90°C .
9. Moler en el mortero.

4.1.5. Síntesis de $(\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4)$

Para la síntesis de este compuesto en primera instancia se siguen los pasos para hacer una solución de precipitado de CuO hasta el paso 6. Posterior a lavar la solución se procede a realizar la síntesis de Fe_3O_4 en el medio que ya tiene partículas de CuO. Se sigue la misma metodología de síntesis de Fe_3O_4 siguiendo todos los pasos.

4.1.6. Síntesis de (CuO/CoFe₂O₄)

Para la síntesis de este compuesto en primera instancia se siguen los pasos para hacer una solución de precipitado de CuO hasta el paso 6. Posterior a lavar la solución se procede a realizar la síntesis de CoFe₂O₄ en el medio que ya tiene partículas de CuO. Se sigue la misma metodología de síntesis de CoFe₂O₄ siguiendo todos los pasos.

4.1.7. Difracción de rayos X (XRD)

Cuando los polvos se retiran del horno se envían al Laboratorio del Departamento de Física para ser caracterizados mediante XRD.

4.1.8. Caracterización mediante TEM

Una vez caracterizados por XRD, las muestras son preparadas para ser caracterizadas mediante microscopía de transmisión por electrones (TEM). Para preparar estas muestras se mezcla una pequeña parte del polvo de nanopartículas con agua destilada. Esta mezcla se sonifica por 10 minutos y luego se coloca una gota sobre el film.

Se miden las nanopartículas utilizando el programa imageJ. Se miden las dimensiones mayores de cada partícula.

4.2. Elaboración del material compuesto

Para hacer una lámina de PVA es necesario mezclar 1g de PVA con agua destilada refrigerada en un agitador magnético comenzando en 20°C y subiendo la temperatura lentamente hasta llegar a los 90°C a una velocidad sobre las 500rpm . Después de que se disuelve el polímero se añaden las nanopartículas sonicadas en alcohol y se vierte la mezcla en una cápsula de Petri formando una película uniforme.

4.3. Ejecución de pruebas mecánicas

Se deben desmoldar y cortar las películas para fabricar las probetas correspondientes para el ensayo de tracción.

Capítulo 5

Diseño de la mordaza

En el Laboratorio de Ensayo de Tracción no había una mordaza que tuviese agarre plano, sólo habían cilíndricas. A raíz de esto se plantean dos soluciones. La primera es importar una mordaza, lo que demora varios meses y retrasaría el estudio. La segunda alternativa es el diseño de esta. Finalmente se decide diseñar y fabricar en la Universidad.

El principal criterio de diseño es simple, la mordaza debe deformarse elásticamente como máximo un 1 % para no afectar los resultados del ensayo. El segundo criterio es el presupuesto y el tercero es el tiempo. Fabricar ambas mordazas tuvo un costo de aproximadamente \$30.000 que incluye los materiales y el oxicorte de las piezas principales. El tiempo de fabricación en condiciones normales es de una semana. Hubo retrasos con las órdenes de trabajo en el taller, por lo que este proceso duró 2 meses.

El diseño fabricado funciona de la siguiente manera: A cada lado hay un tornillo que mueve una placa de forma horizontal. Al girar el tornillo en sentido horario la placa avanza apretando la lámina. El problema es que al girar en sentido anti-horario el tornillo se mueve dejando atrás a la placa. Esto se soluciona restringiendo el movimiento de la placa con un prisionero M3. Además para que la placa no gire y mantenga la trayectoria al apretarse se añaden dos barras que actúan de rieles. En los anexos pueden encontrarse los planos utilizados en la fabricación.

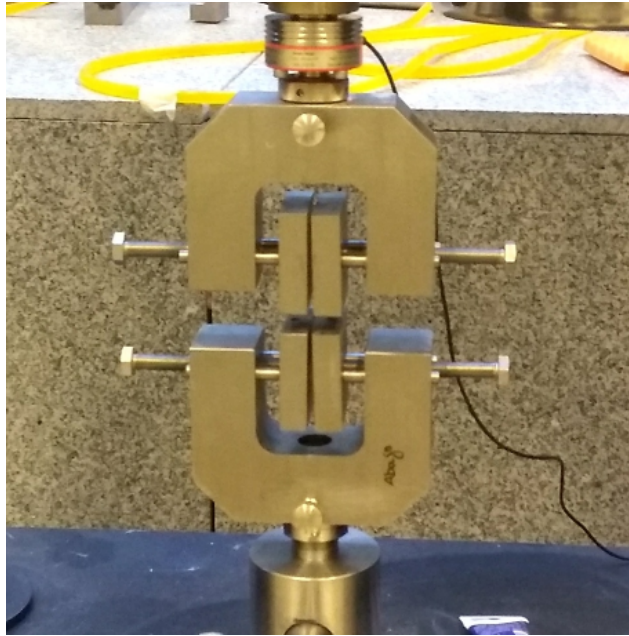


Figura 5.0.1: Imagen de la mordaza instalada en la máquina de ensayo. Diseño propio.

Capítulo 6

Resultados y análisis

6.1. Caracterización de las nanopartículas

A continuación, se muestran los resultados de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica (TEM) y los histogramas obtenidos para los diferentes tipos de nanopartículas sintetizadas.

6.1.1. Resultados para CuO

Con respecto a los resultados de CuO este se forma en todas las muestras sintetizadas con y sin polímeros, caracterizando mediante XRD. Además se estudian mediante TEM las muestras sintetizadas a distintas temperaturas (temperatura ambiente, 40°C, 60°C y 80°C) y las sintetizadas con PVP y PVA.

A continuación se muestran los resultados de las difracciones de rayos X e imágenes comparativas de las muestras de CuO, son 22 muestras en total. Cabe destacar que **se selecciona la muestra de CuO sintetizada a 80°C** para hacer los nanocompuestos, ya que este es el método más sencillo de síntesis y arroja morfologías consistentes. Se analizan algunas muestras mediante TEM: De la figura 6.1.1-a se puede apreciar que las nanopartículas no tienen bordes definidos. Algo similar pasa para la muestra 6.1.2-b, que se ve como si no hubiese dispersión de las nanopartículas, probablemente debido a la aglomeración del PVA.

Las figuras 6.1.3, 6.1.4, 6.1.5 y 6.1.6 indican que en todas las muestras se forma CuO. Durante la síntesis hay muestras que son más complicadas de manejar, como por ejemplo las de CuO con oleilamina, que deben lavarse muchas más veces que las otras muestras para poder retirar el aditivo. Esto significa que la muestra no es eficiente de sintetizar por el criterio del tiempo, así que no se estudian mediante TEM.

Las dos muestras sintetizadas con PVP (figura 6.1.7) muestran nanopartículas de morfologías similares, además la muestra de 1000mg tiene mejor dispersión que la de 100mg de

PVP.

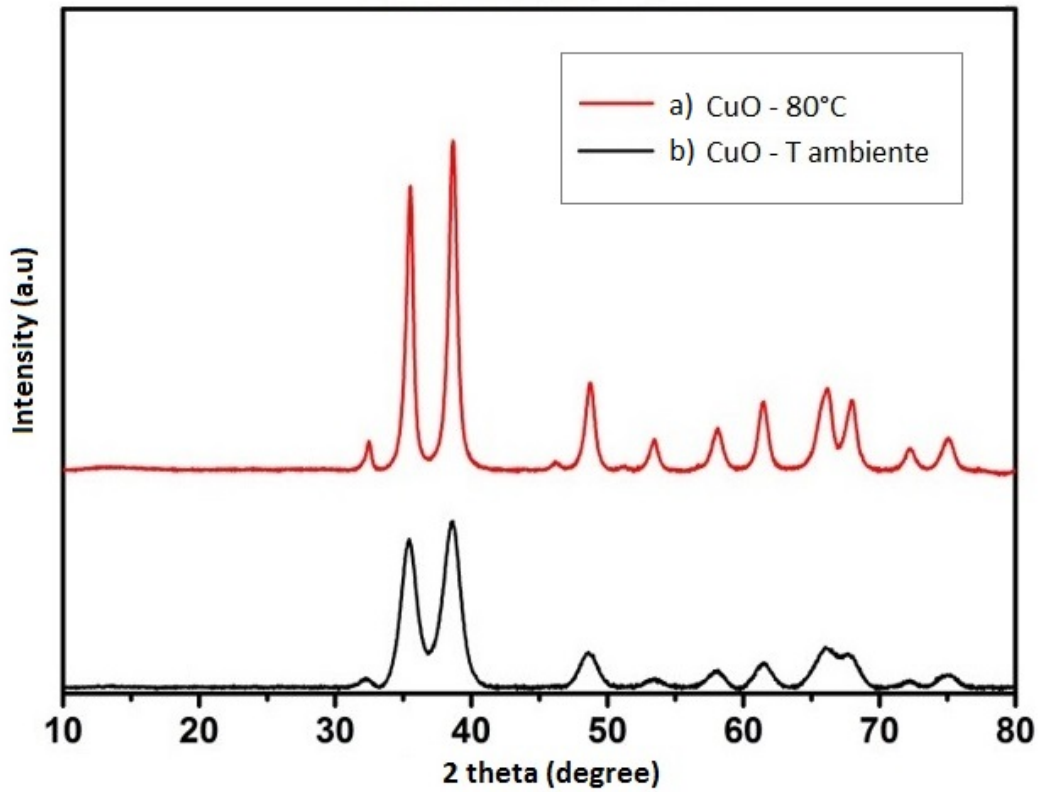


Figura 6.1.1: Resultados de XRD para 2 muestras de CuO sintetizadas a 80°C y sintetizada a temperatura ambiente.

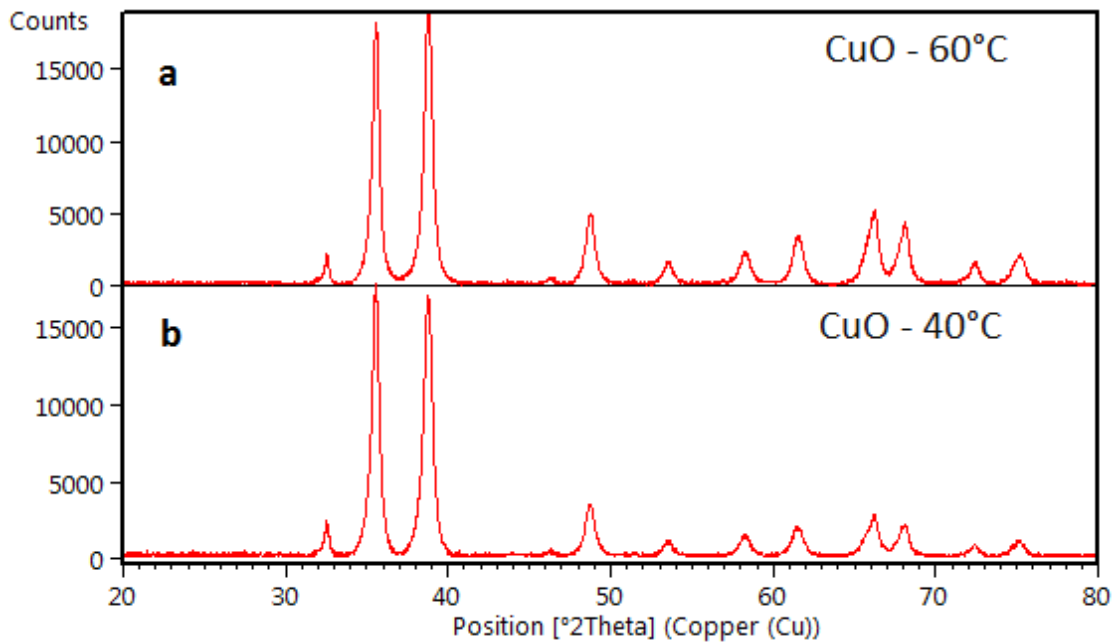


Figura 6.1.2: Resultados de XRD para muestra (a) sintetizada a 60°C y muestra (b) sintetizada a 40°C.

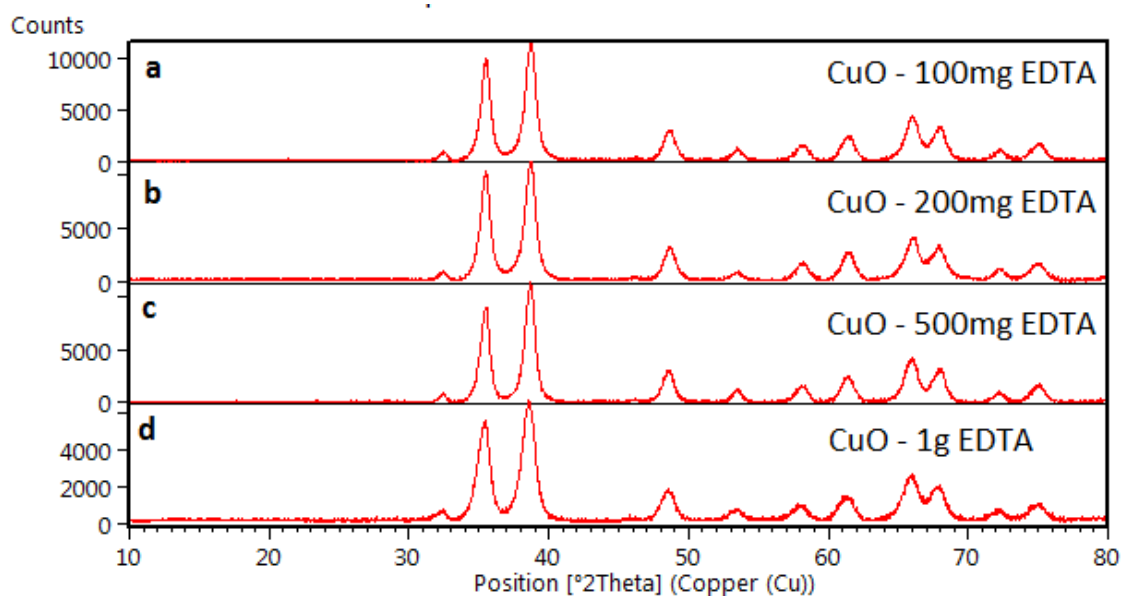


Figura 6.1.3: Resultados de XRD para síntesis con EDTA. Muestra (a) con 100mg, (b) con 200mg, (c) con 500mg y (d) con 1g.

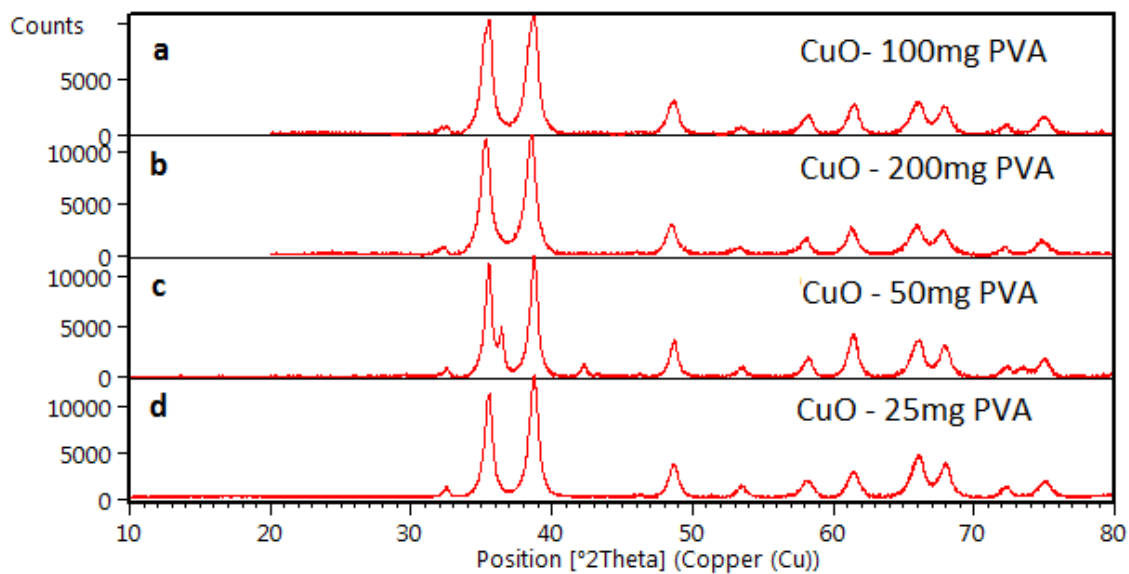


Figura 6.1.4: Resultados de XRD para síntesis con PVA. Muestra (a) con 100mg, (b) con 200mg, (c) con 50mg y (d) con 25mg.

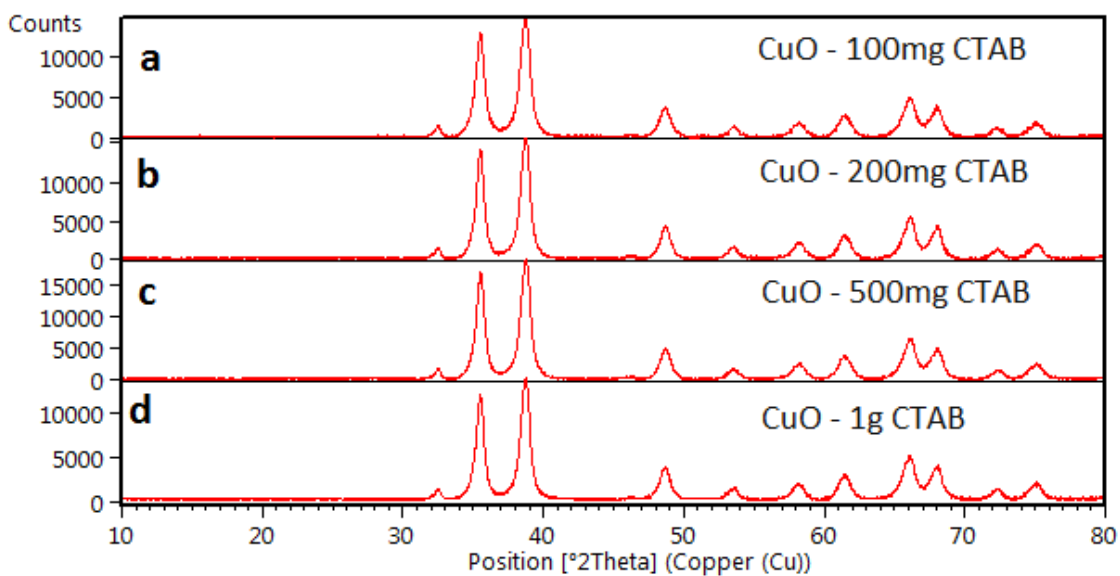


Figura 6.1.5: Resultados de XRD para síntesis con CTAB. Muestra (a) con 100mg, (b) con 200mg, (c) con 500mg y (d) con 1g.

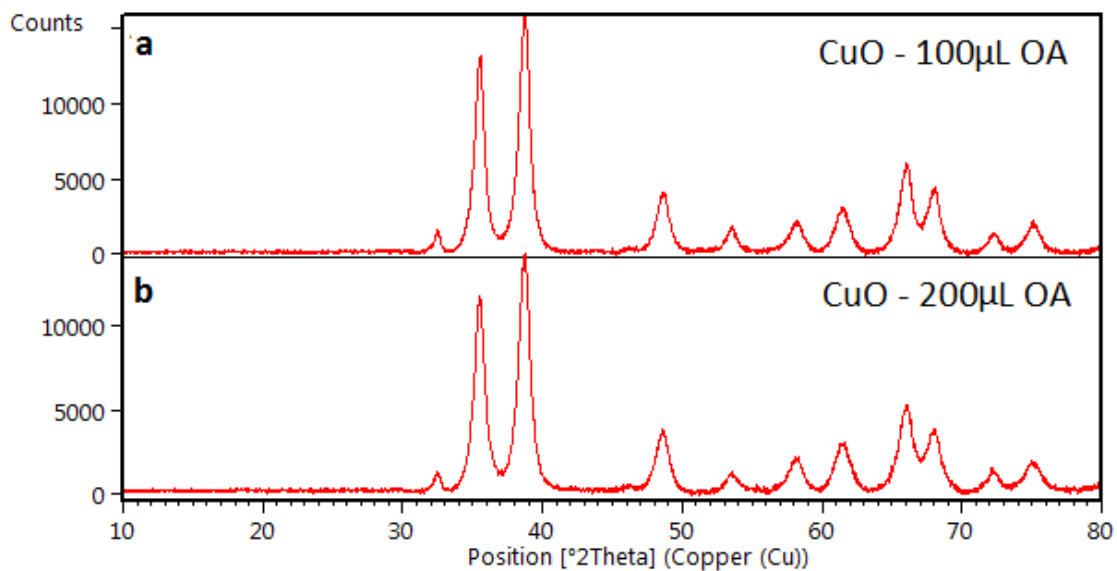


Figura 6.1.6: Resultados de XRD para síntesis con OA. Muestra (a) con 100 μ L y (b) CUO2 200 μ L.

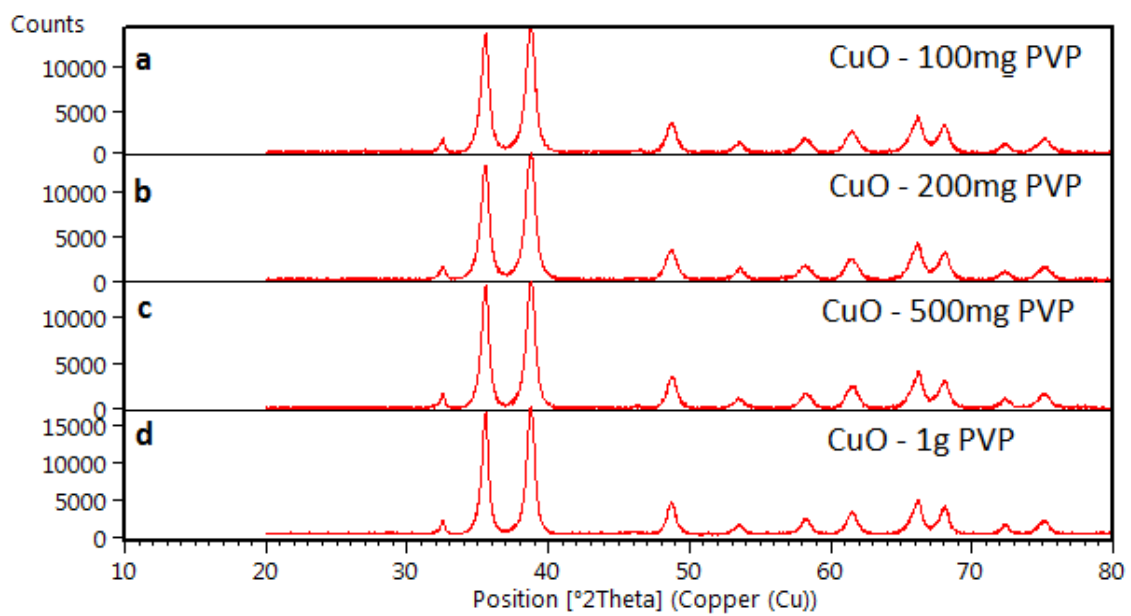


Figura 6.1.7: Resultados de XRD para síntesis con PVP. Muestra (a) con 100mg, (b) con 200mg, (c) con 500mg y (d) con 1g.

A continuación, se muestra un resumen del estudio de imágenes obtenidas por TEM para muestras a distintas temperaturas y sintetizadas con PVP y PVA. Todas las figuras están en la misma escala para poder ser comparadas. Como se puede observar las muestras con mayor dispersión y uniformidad de las nanopartículas corresponden a la muestra sintetizada a 80°C sin aditivo (figura 6.1.8-b) y la muestra sintetizada con 1g de PVP (figura 6.1.10-b). La figura 6.1.8-a muestra que las nanopartículas no están definidas, todas precipitan en mezclas de pH similares entre 11 y 12, por lo que se puede decir que estas nanopartículas necesitan una mayor temperatura para formarse. La muestra sintetizada a 40°C en general tiene forma de láminas, pero hay nanopartículas que son similares a nanotubos.

La forma desagregada de la muestra obtenida a temperatura ambiente 6.1.8 se debe que la transformación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en CuO no ocurre en el medio acuoso sino que en el proceso de secado de los polvos. Estos se secan independiente del método de síntesis a 90°C. En teoría en primera instancia la mezcla es de color azul, al variar el pH de la solución precipitan las nanopartículas de CuO que son cafés, pero en este caso no sucede eso. Las nanopartículas se tornan de color oscuro al ser secadas a 90°C.

El método de síntesis a temperatura de 80°C de la figura 6.1.8 no involucra la inclusión de un polímero como en la figura 6.1.10 que necesita 1g de PVP para lograr una dispersión similar. Es por esto que se determina que este es el método de síntesis más eficiente.

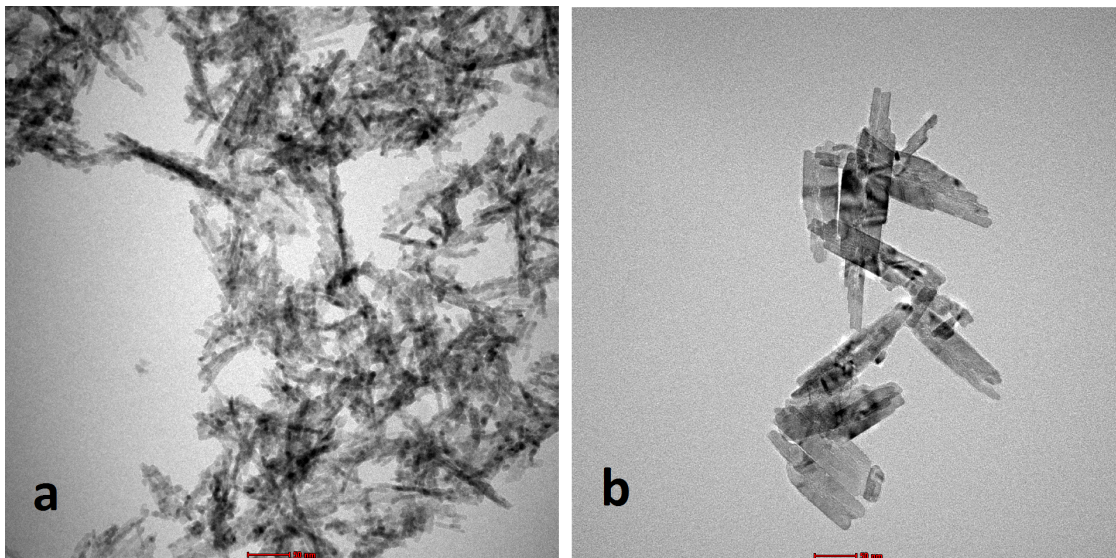


Figura 6.1.8: Imágen obtenida con escala de 50nm para a: muestra sintetizada a temperatura ambiente y b: muestra sintetizada a 80°C.

Se mide la dimensión mayor de cada nanopartícula para la muestra sintetizada a 80 °C, el resultado se muestra en el histograma de la figura 6.1.11 el promedio es 82,21 nm y la desviación estándar es 63,04 nm. El gráfico indica que el tamaño de las nanopartículas no es uniforme y tiene un peak en 30nm y en 140nm, siendo el tamaño máximo de 260nm.¹

¹La normalización de los histogramas se calcula como el cociente entre el tamaño de nanopartícula y el tamaño máximo de la nanopartícula, de esta forma la cantidad 1 corresponde a la nanopartícula de mayor tamaño.

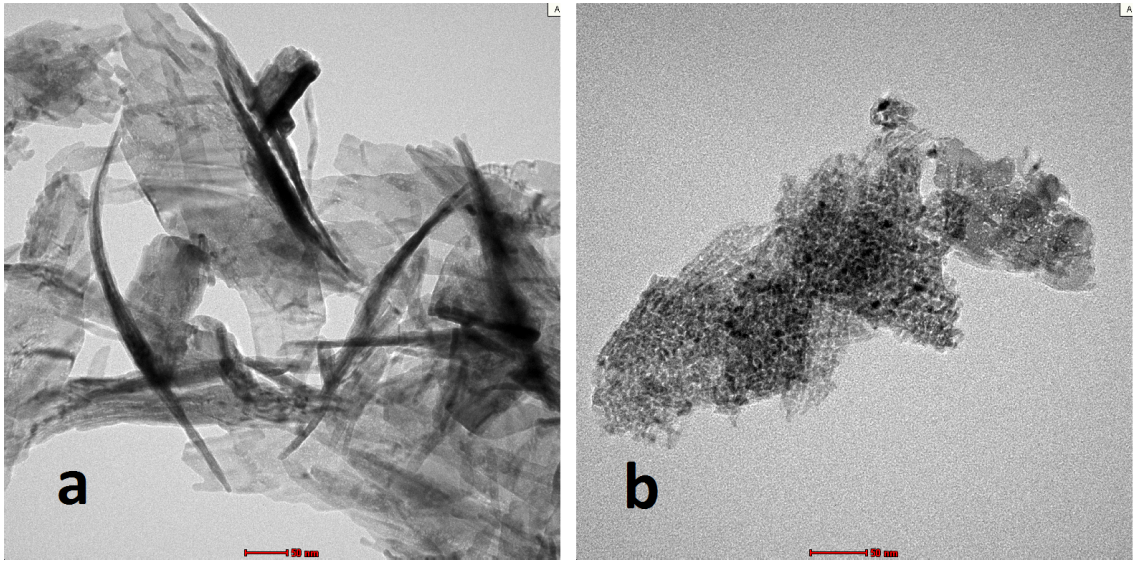


Figura 6.1.9: Imágenen obtenida con escala de 50nm para a: muestra sintetizada a 40°C y b: muestra sintetizada con 200mg de PVA.

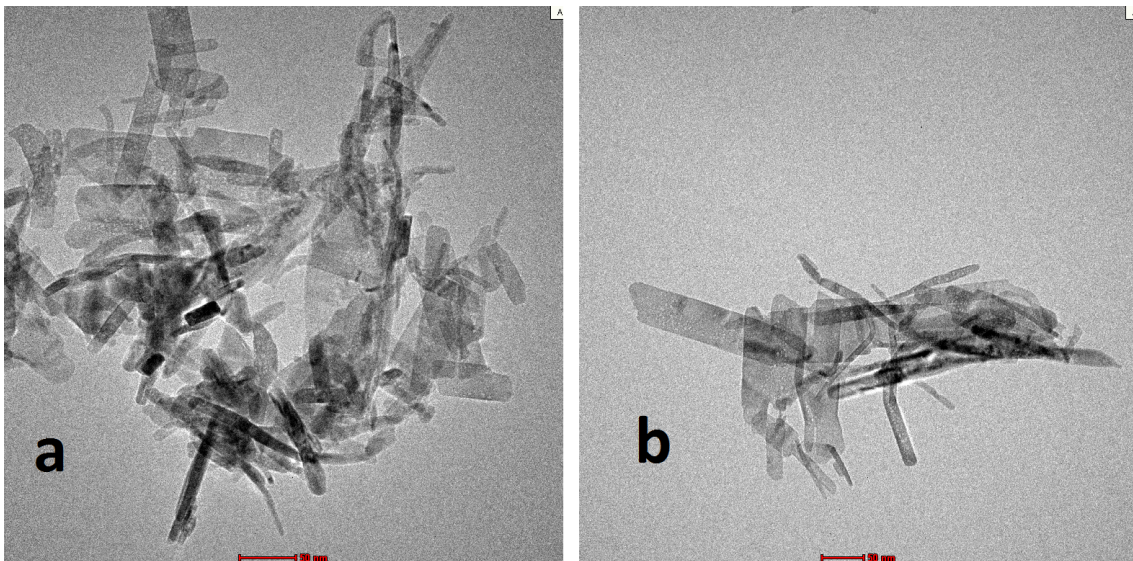


Figura 6.1.10: Imágenen obtenida con escala de 50nm para a: sintetizada con 100mg de PVP y b: sintetizada con 1000mg de PVP.

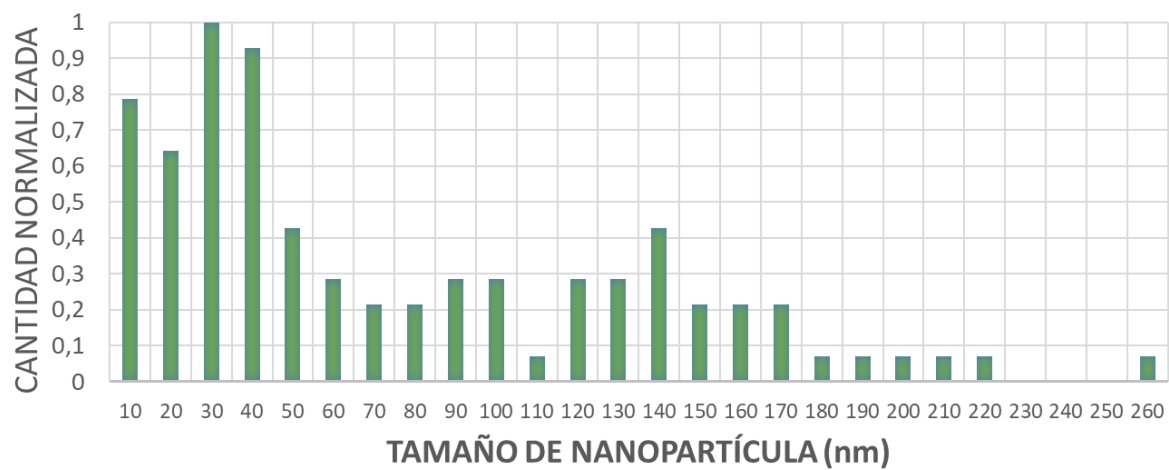


Figura 6.1.11: Histograma para incidencia vs tamaño de nanopartícula para CuO sintetizado a 80°C.

6.1.2. Resultados para CuFe_2O_4

Se sintetiza una muestra de CuFe_2O_4 donde se forma el compuesto, sin embargo, no se continúa con este material puesto que debe ser calcinado para eliminar las impurezas. El resultado de la difracción de rayos X puede observarse en la figura 6.1.12.

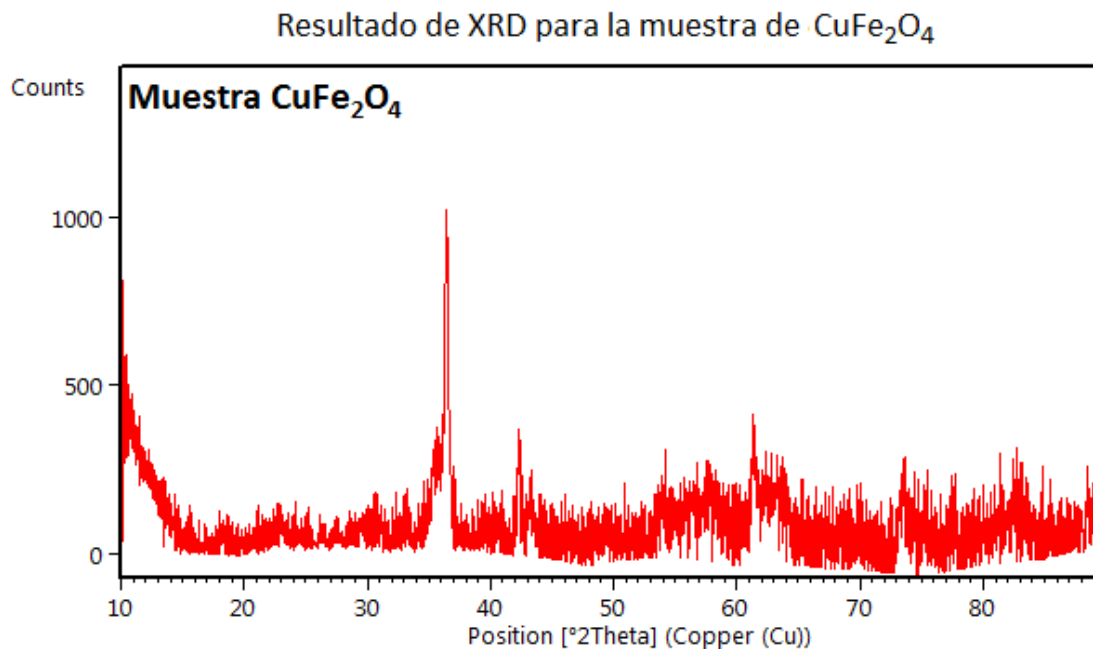


Figura 6.1.12: Resultado de XRD para la muestra de CuFe_2O_4 , este indica que se ha formado el compuesto con impurezas varias.

6.1.3. Resultados para Fe_3O_4

A continuación, se muestran los resultados de la muestra de Fe_3O_4 . Las nanopartículas de la figura 6.1.13 indican que la morfología es cúbica. El tamaño de las nanopartículas (figura 6.1.14) tiene un promedio de 73,31 nm, desviación estándar 50,24 nm y dos peaks en 10nm y 100nm.

Según la bibliografía para este tipo de nanopartículas sintetizadas a pH de 9.5 el tamaño debiese ser de 11nm promedio. En este caso se obtiene una dispersión mayor de las nanopartículas y una explicación es la concentración de Fe^{3+} que en este caso es 0%. Además sucede que a 80°C estas nanopartículas se ha mostrado que aumentan considerablemente de tamaño promedio, manteniendo una desviación estandar elevada. La temperatura óptima para la síntesis de este material está entre los 25°C y los 40°.

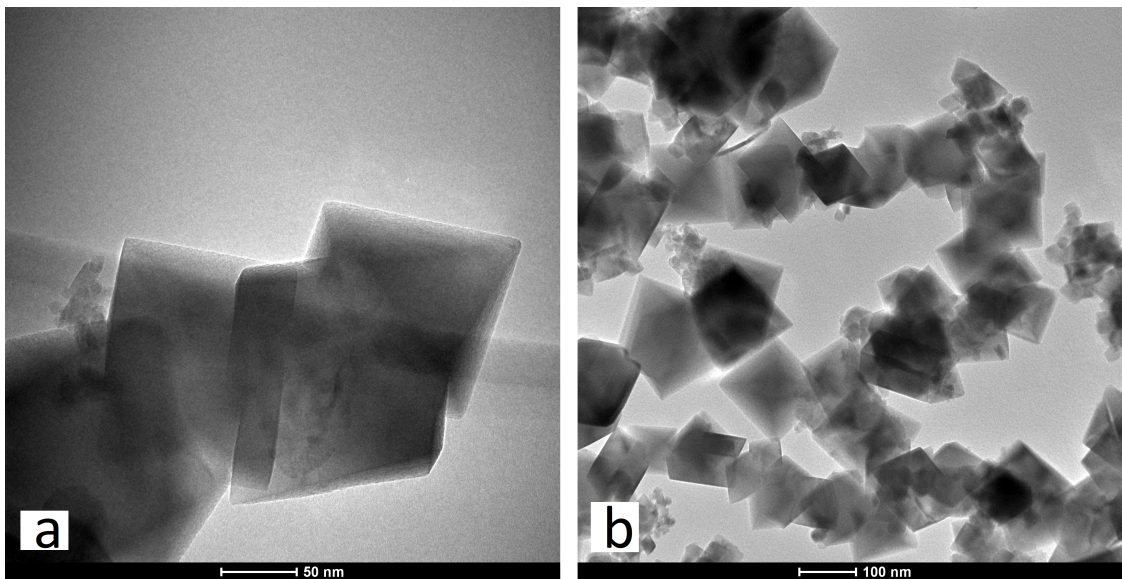


Figura 6.1.13: Resultados TEM para Fe_3O_4 para escalas de: a) 50nm y b) 100nm.

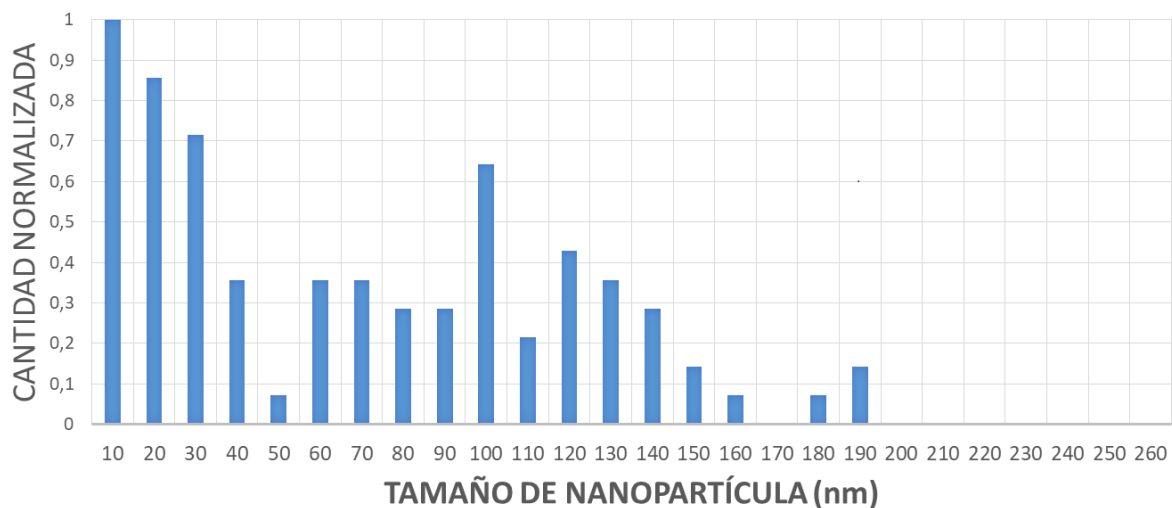


Figura 6.1.14: Histograma para incidencia vs tamaño de nanopartícula para Fe_3O_4 .

6.1.4. Resultados para CoFe_2O_4

A continuación, se muestran los resultados de la muestra de ferrita de cobalto. Las nanopartículas de la figura 6.1.15 indican que la morfología es esférica. El tamaño de las nanopartículas visto en el histograma de la figura 6.1.16 tiene un promedio de 89,18 nm, con desviación estándar 62,34 nm con peak entre 30nm y 40nm.

Como se ha visto en la bibliografía el CoFe_2O_4 puede sintetizarse en distintas condiciones de pH, arrojando siempre nanopartículas esféricas y uniformemente distribuidas. Lo que varía es el tamaño de las nanopartículas. En este caso se sintetizan a 80°C con un pH de 11- 12. Estas condiciones no son las ideales. Controlando la temperatura entre 40 y 60°C pueden obtenerse nanopartículas de menor tamaño (aproximadamente 50 nm) y restringiendo el pH

a 11 puede disminuirse la desviación estándar.

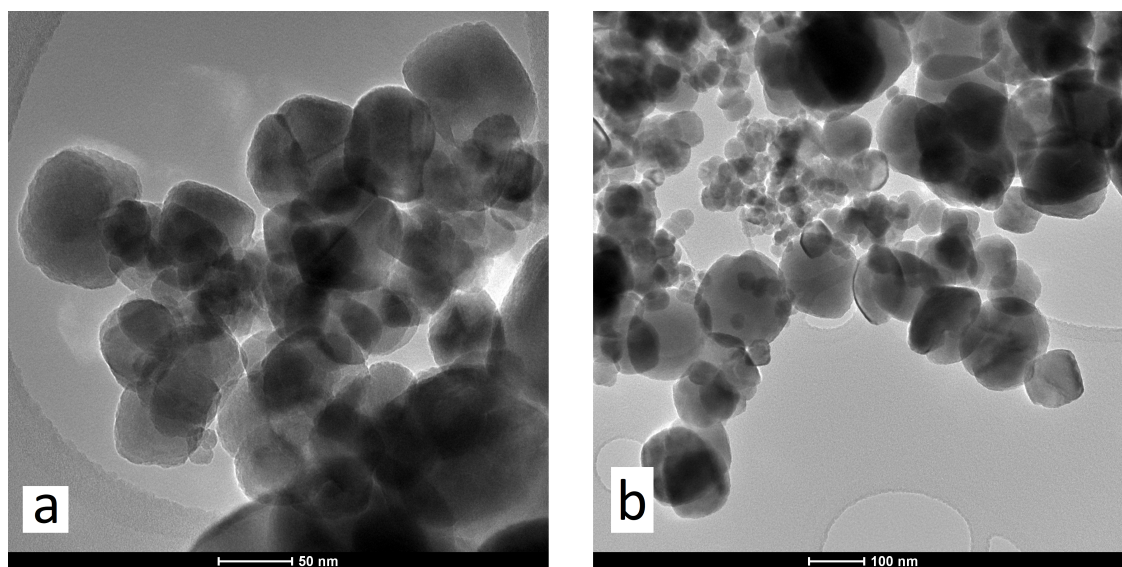


Figura 6.1.15: Resultados TEM para CoFe_2O_4 para escalas: a) 50nm y b) 100nm.

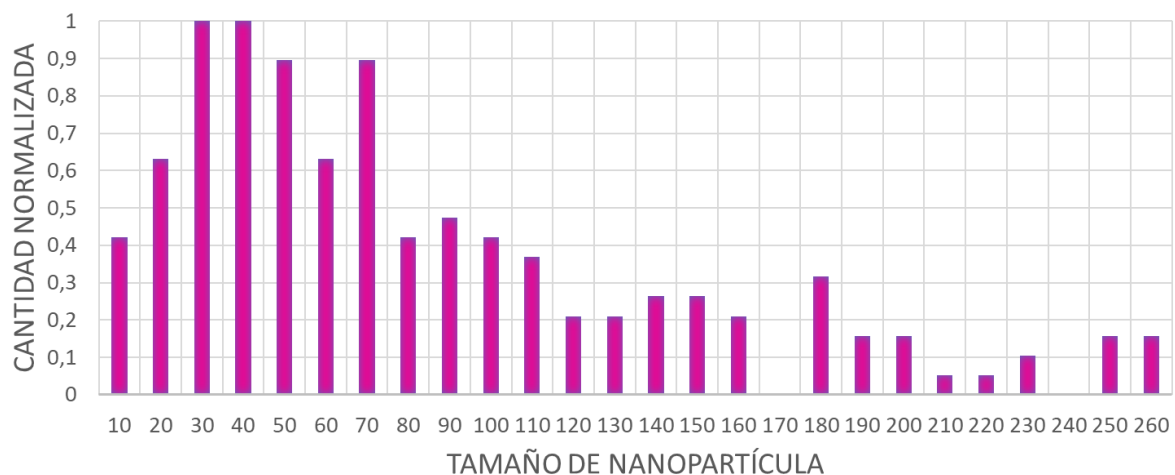


Figura 6.1.16: Histograma para incidencia vs tamaño de nanopartícula para CoFe_2O_4

6.1.5. $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

A continuación, se muestran los resultados del nanocompuesto $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. El análisis de la muestra 6.1.17 arroja que hay Cu_2O_4 en vez de CuO , lo que en teoría afecta las propiedades semiconductoras promisorias. La figura 6.1.18 indica que la morfología es poco uniforme, teniendo vestigios de la morfología cúbica del Fe_3O_4 . El tamaño de las nanopartículas mostrado en el histograma de la figura 6.1.19 tiene un promedio de 53,12 nm con desviación estándar de 31,19nm. Cabe destacar que la medición de estas dimensiones es de alta complejidad por la poca definición de los bordes de algunas de las nanopartículas.

En este caso se observan las consecuencias de no controlar adecuadamente el pH y la temperatura. Al sintetizarse estas muestras se mide el pH para cada etapa, sin embargo, no se ajusta el método experimental para obtener morfologías consistentes. En este caso es muy importante que la primera solución de CuO tenga un pH de 11 a temperatura constante de 80°C. Considerando que el tiempo de esta mezcla debe ser superior a 1 hora. La segunda solución debe seguir el mismo criterio que para sintetizar Fe₃O₄, es decir, mantener una temperatura entre 25 y 40°C con un pH de 9.5 - 10. Si se puede aumentar la concentración de Fe³⁺ en la solución es mejor.

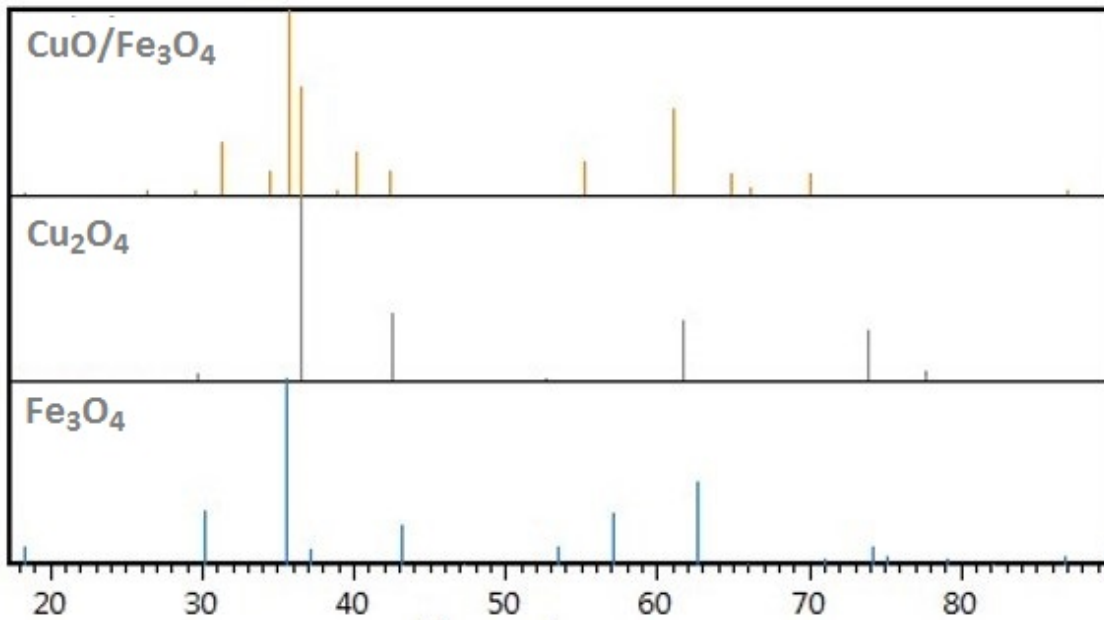


Figura 6.1.17: Resultado de peaks de XRD para la muestra de CuO/Fe₃O₄.

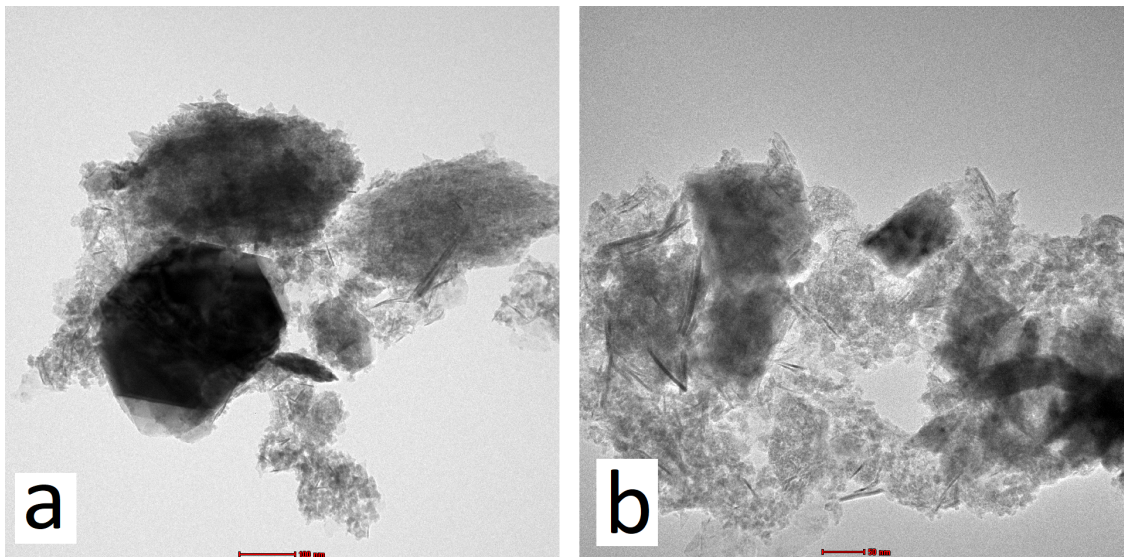


Figura 6.1.18: Resultados TEM para (CuO/Fe₃O₄) para escalas de: a) 100nm y b) 50nm

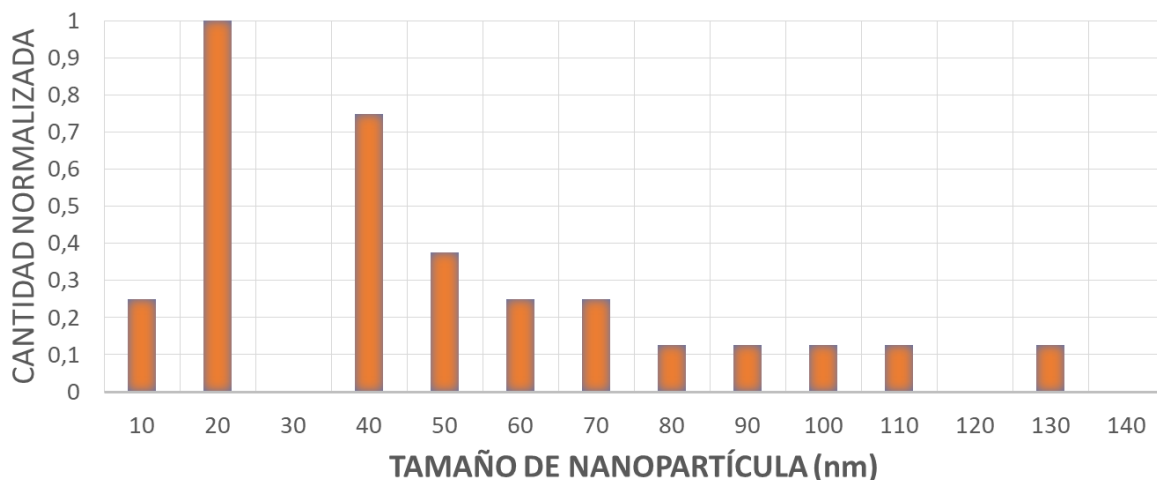


Figura 6.1.19: Histograma para incidencia vs tamaño de nanopartícula para $\text{CuO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

6.1.6. Resultados para $\text{CuO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

A continuación, se muestran los resultados del nanocompuesto $\text{CuO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. El análisis de la muestra 6.1.20 arroja que hay CuO_2 en vez de CuO , lo que en teoría afecta las propiedades semiconductoras promisorias. La figura 6.1.21 indica que la morfología es esferoidal y que no está homogéneamente distribuida. El tamaño de las nanopartículas (figura 6.1.22) tiene un promedio de 9,88 nm, desviación estándar 4,94 nm y un peak en 10nm. Estas son las nanopartículas de menor tamaño.

En este caso nuevamente es necesario controlar la solución de CuO para formar las nanopartículas. Manteniendo un pH de 11 a temperatura constante de 80°C . Considerando que el tiempo de esta mezcla debe ser superior a 1 hora. Posteriormente se debiese controlar la solución de CoFe_2O_4 , manteniendo la temperatura entre 40 y 60°C y el pH en 11.

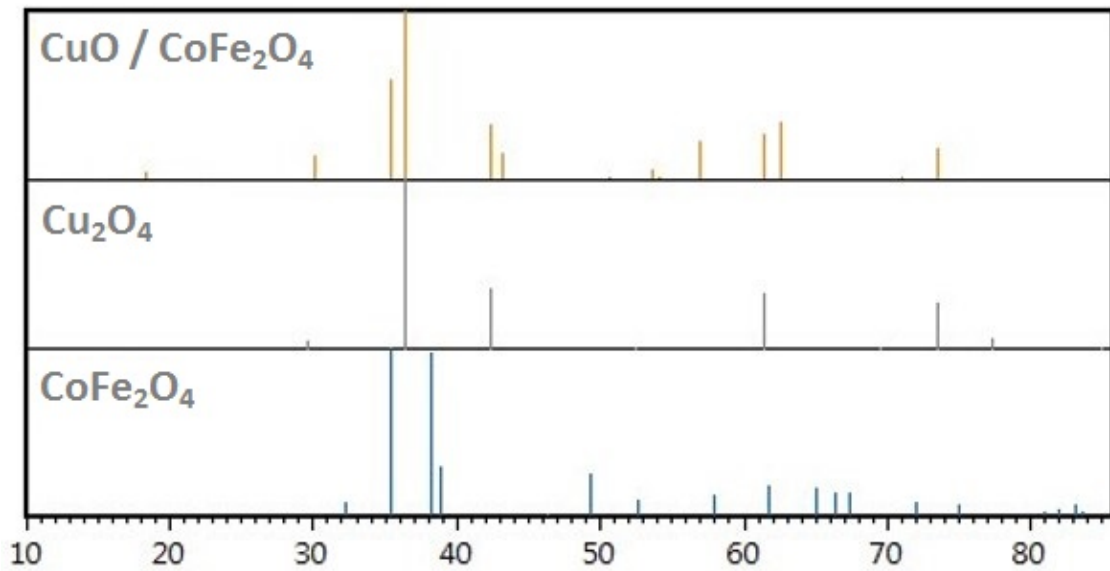


Figura 6.1.20: Resultado de peaks de XRD para la muestra de CuO/CoFe₂O₄.

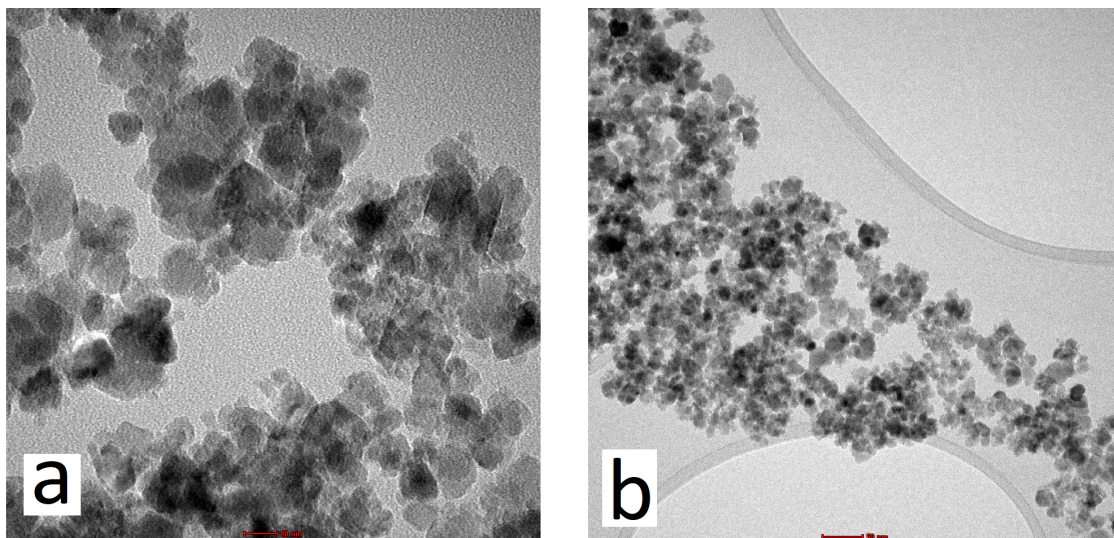


Figura 6.1.21: Resultados TEM para (CuO/CoFe₂O₄) para escalas de: a) 10nm y b) 50nm.

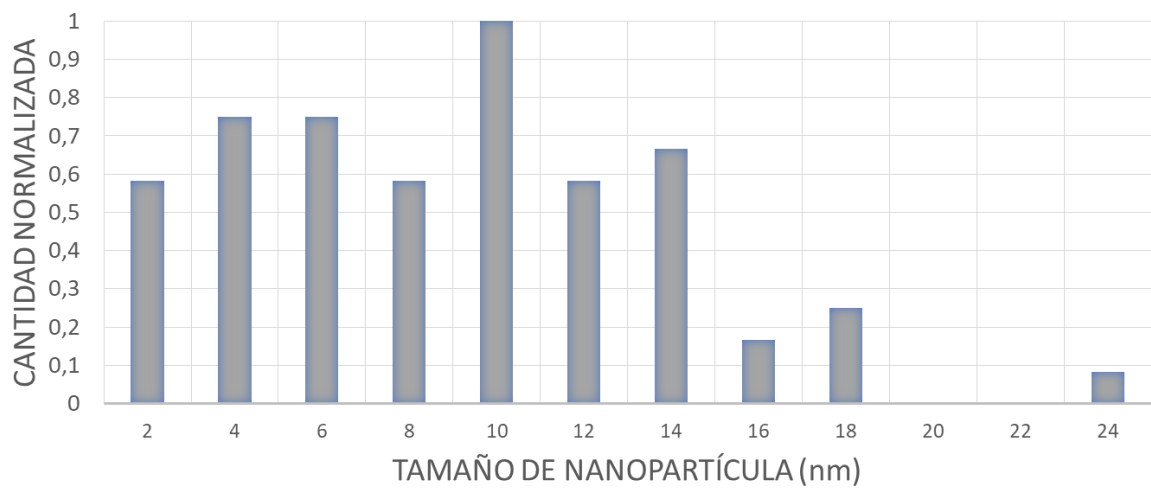


Figura 6.1.22: Histograma para incidencia vs tamaño de nanopartícula para (CuO/CoFe₂O₄).

6.1.7. Resumen de las morfologías encontradas

	Diámetro (promedio)	desv.	morfología
CuO	82,21	63,04	laminar
Fe ₃ O ₄	73,31	50,24	cúbica
CoFe ₂ O ₄	89,18	62,34	esférica
(CuO/Fe ₃ O ₄)	53,12	31,19	no es clara
(CuO/CoFe ₂ O ₄)	9,88	4,94	no es clara

6.2. Resultados de ensayo de tracción

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de tracción. Se muestran en distintas configuraciones para hacer comparaciones visuales de las curvas. La muestra de PVA al ser más dúctil que las demás se muestra en los gráficos con todas las nanopartículas en 5 % y 10 % en peso, ya que si se muestra con cada resultado individual no se podría apreciar la primera parte de la curva. Se muestra un resumen con todas las propiedades evaluadas en la tabla 6.3.1.

Se tienen los siguientes códigos abreviados para nombrar los materiales. Todas las muestras listadas son sintetizadas con CuO a 80°C.

- PVA2: Muestra de PVA sintetizada a 90°C.
- Cu5: Muestra de PVA/CuO con 5 % en peso de CuO.
- Cu10: Muestra de PVA/CuO con 10 % en peso de CuO.
- Fe5: Muestra de PVA/Fe₃O₄ con 5 % en peso de Fe₃O₄.
- Fe10: Muestra de PVA/Fe₃O₄ con 10 % en peso de Fe₃O₄.
- Co5: Muestra de PVA/CoFe₂O₄ con 5 % en peso de CoFe₂O₄.
- Co10: Muestra de PVA/CoFe₂O₄ con 10 % en peso de CoFe₂O₄.
- CuFe5: Muestra de PVA/(CuO₂/Fe₃O₄) con 5 % en peso de CuO₂/Fe₃O₄.
- CuFe10: Muestra de PVA/(CuO₂/Fe₃O₄) con 10 % en peso de CuO₂/Fe₃O₄.
- CuCo5: Muestra de PVA/(CuO₂/CoFe₂O₄) con 5 % en peso de CuO₂/CoFe₂O₄.
- CuFe10: Muestra de PVA/(CuO₂/CoFe₂O₄) con 10 % en peso de CuO₂/CoFe₂O₄.

6.2.1. Resultados de ensayo de tracción para distintas nanopartículas

En esta sección se muestran los resultados de los ensayos agrupándolos según tipo de nanopartícula. En cada gráfico se muestran dos curvas que varían el porcentaje de la nanopartícula en el compuesto (por ejemplo, el gráfico 6.2.1 muestra las dos curvas de 5 % y 10 % en peso de PVA/CuO).

En el gráfico de PVA/CuO (figura 6.2.1) se observa que ambas curvas tienen comportamientos similares en la parte elástica. La muestra de 10 % en peso es más dúctil, soporta un mayor esfuerzo y además tiene mayor esfuerzo de fluencia.

El gráfico de PVA/Fe₃O₄ (figura 6.2.2) muestra un cambio en el comportamiento de la parte elástica de ambos materiales, el compuesto con 10 % en peso tiene mayor esfuerzo de fluencia (medido al 1 % de deformación). El compuesto con 5 % en peso es más dúctil.

En los gráficos de PVA/CoFe₂O₄ (figura 6.2.3) y PVA/(CuO/Fe₃O₄) 6.2.4 nuevamente se observa que la muestra con mayor cantidad de nanopartículas tiene mayor esfuerzo de fluencia y menor ductilidad.

El gráfico PVA/(CuO/CoFe₂O₄) (figura 6.2.5) es la excepción ya que en este se observa que la muestra con mayor porcentaje de nanopartículas es más dúctil.

Los gráficos que compara todos los materiales compuestos de PVA con 5 % y 10 % en peso de nanopartículas (imagen 6.2.6 e imagen 6.2.7 respectivamente) indican que no hay un comportamiento similar para las muestras. Se entiende de los gráficos que todas las nanopartículas afectan directamente a la ductilidad del material, disminuyéndola, además en algunos casos los compuestos superan el esfuerzo máximo de la muestra de PVA como es el caso de cufe5, cufe10 y cu10.

En general se observa que los compuestos con 5 % en peso tienen menores esfuerzo de resistencia máximos que los comuestos con 10 % en peso en todas las figuras 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3, 6.2.4 y 6.2.5.

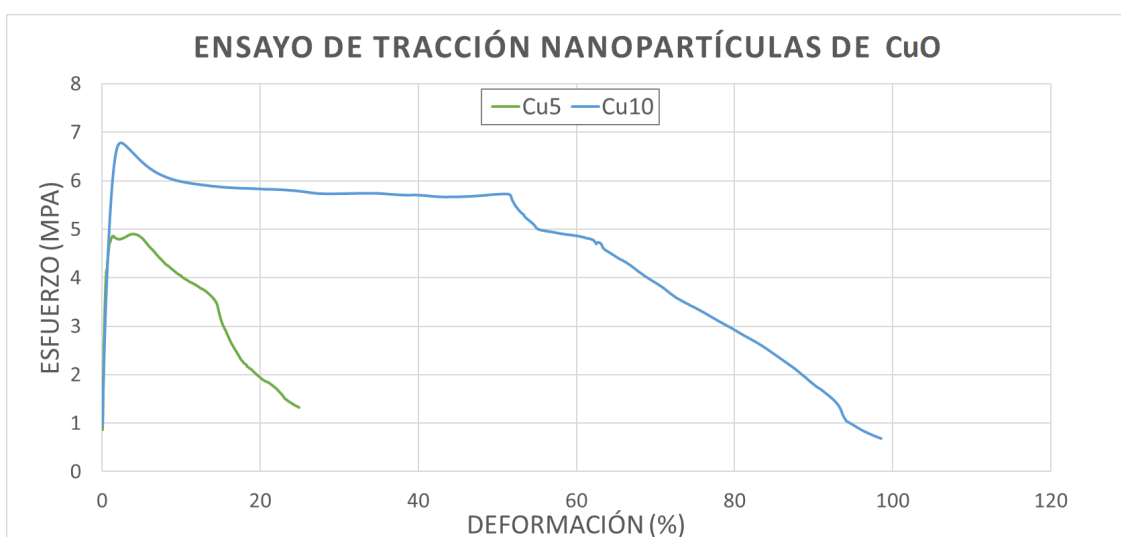


Figura 6.2.1: Gráfico de esfuerzo vs deformación de las muestras de PVA/CuO.

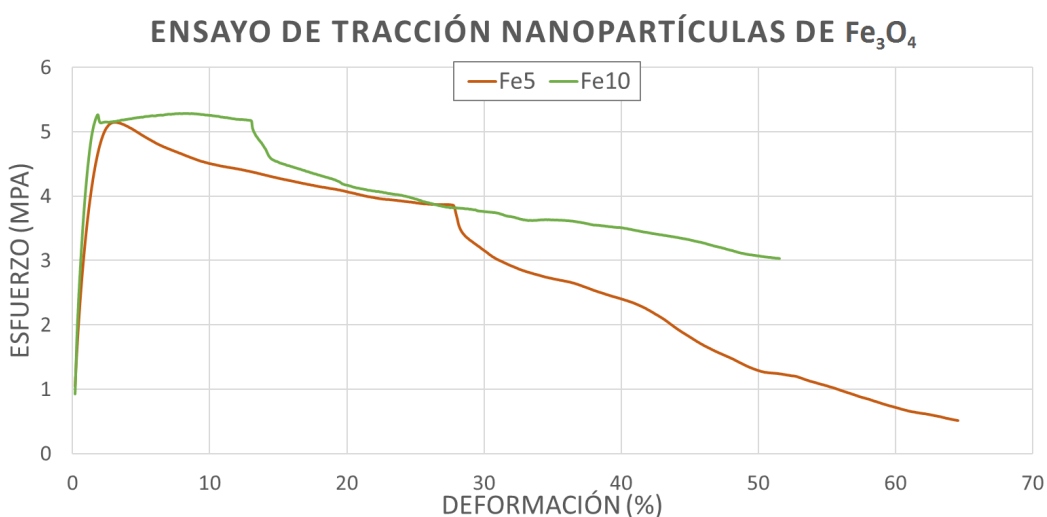


Figura 6.2.2: Gráfico de esfuerzo vs deformación de las muestras de PVA/Fe₃O₄.

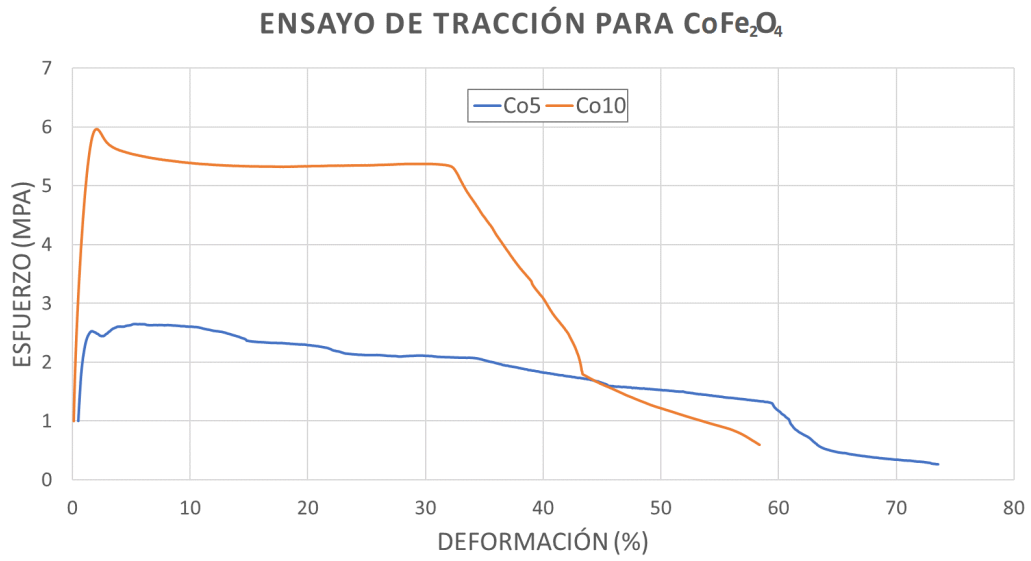


Figura 6.2.3: Gráfico de esfuerzo vs deformación de las muestras de PVA/ CoFe_2O_4 .

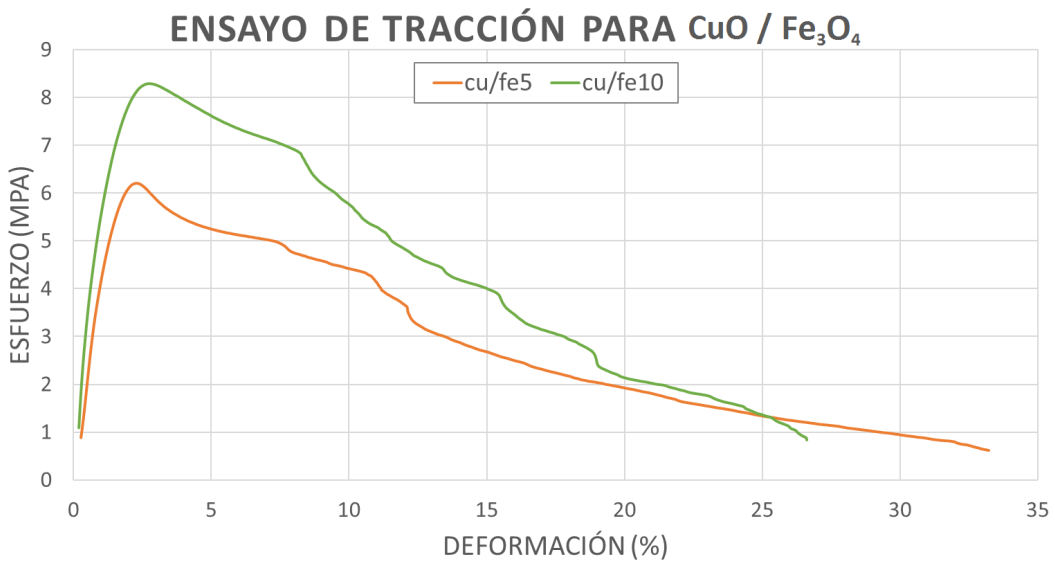


Figura 6.2.4: Gráfico de esfuerzo vs deformación de las muestras de PVA/ $(\text{CuOFe}_3\text{O}_4)$.

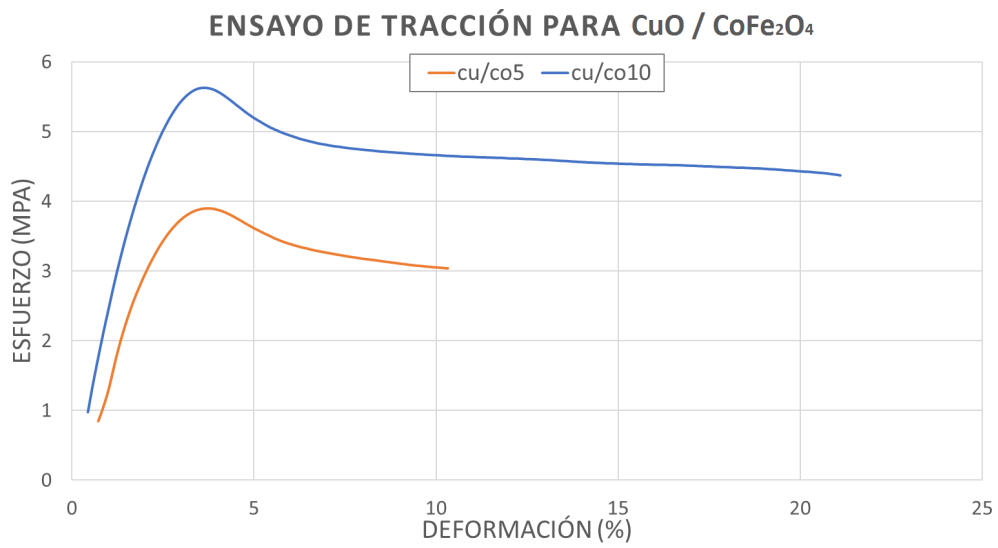


Figura 6.2.5: Gráfico de esfuerzo vs deformación de las muestras de PVA/(CuO/CoFe₂O₄).

6.2.2. Resultados agrupados en 5 % y 10 % en peso de nanopartículas

A continuación, se muestran los resultados agrupados en porcentajes de nanopartículas. De las figuras 6.2.6 y 6.2.7 se observa que los compuestos que tienen un esfuerzo máximo superior al del PVA corresponden a las muestras con nanocompuestos de CuO/Fe₃O₄.

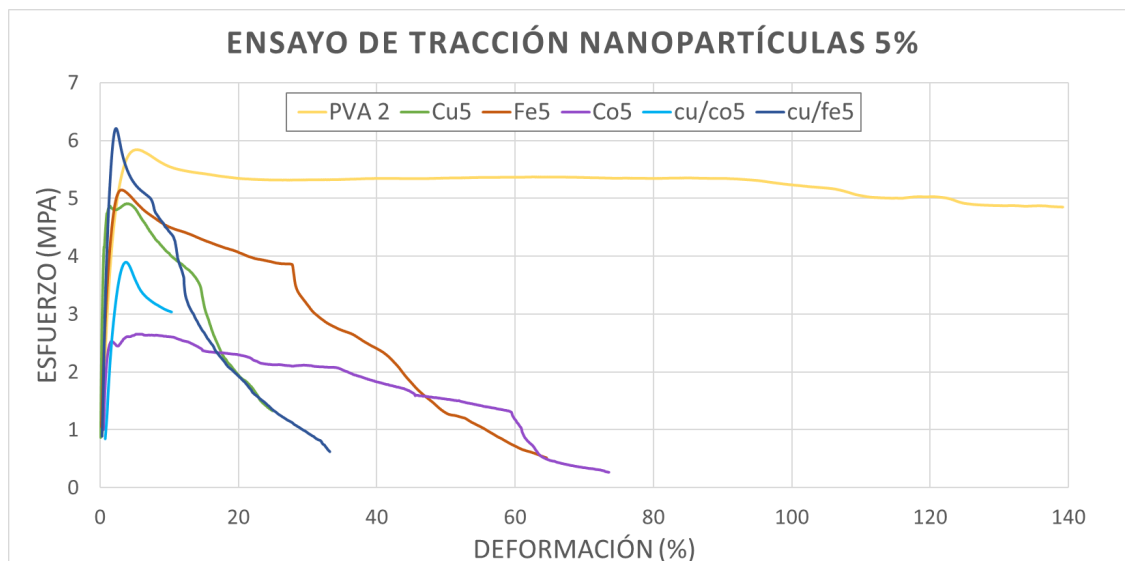


Figura 6.2.6: Gráfico de esfuerzo vs deformación para las muestras que contienen un 5 % en peso de nanopartículas.

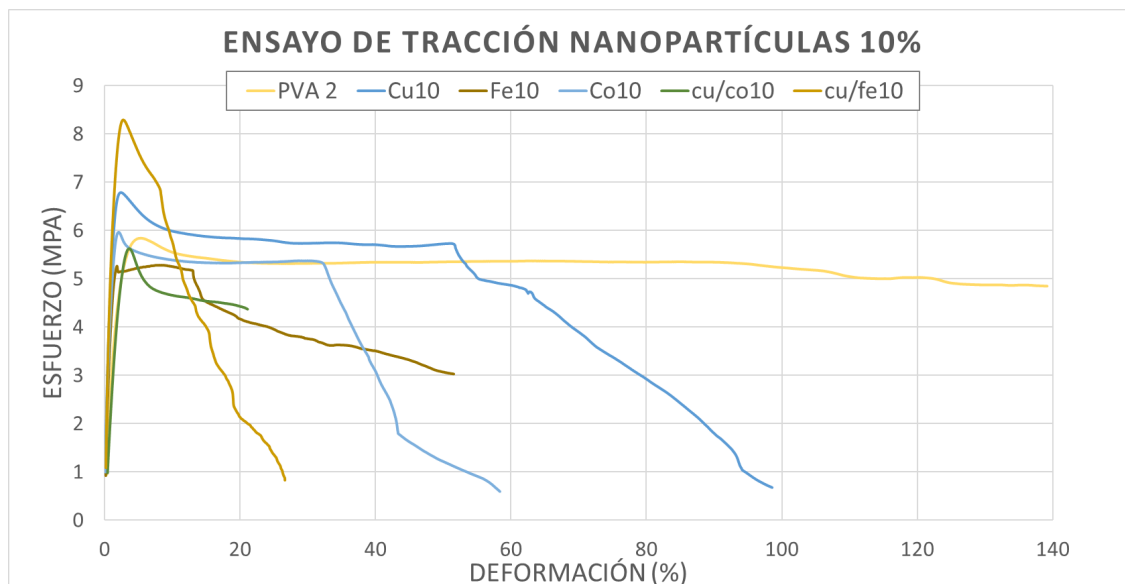


Figura 6.2.7: Gráfico de esfuerzo vs deformación para las muestras que contienen un 10 % en peso de nanopartículas.

6.2.3. Resultados separados para muestras con CoFe_2O_4 y Fe_3O_4

En la figura 6.2.8 se puede observar que 3 de las 4 curvas que contienen CoFe_2O_4 tienen menor límite de fluencia que el PVA y las curvas tienden a tener límites de fluencia variables entre 2.5 MPa y 6 MPa. En el caso de la figura 6.2.9 se observa que hay dos curvas que superan el límite de fluencia del PVA y además, para el resto de las curvas el límite de fluencia es bastante similar al del PVA.

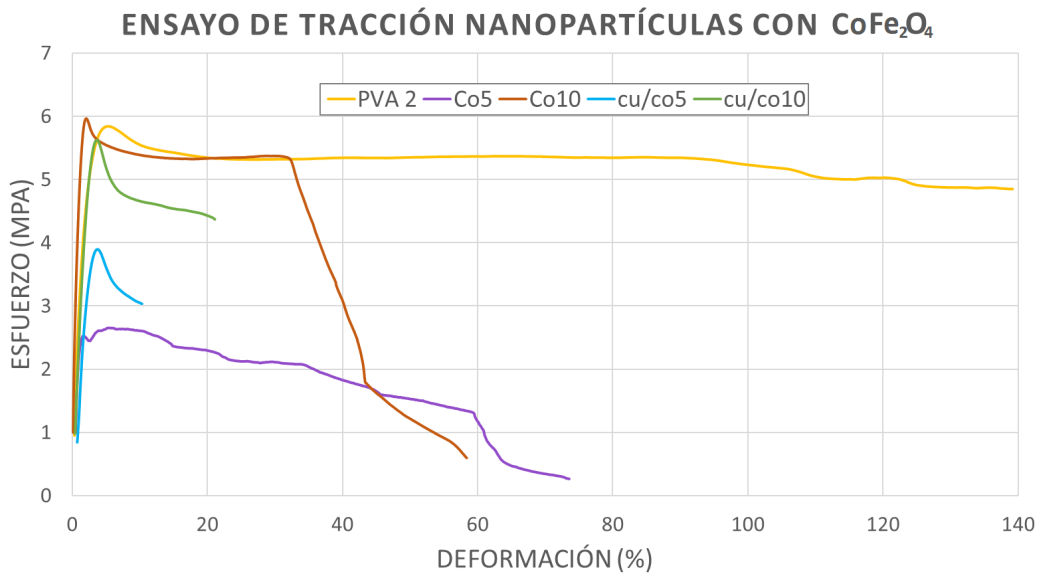


Figura 6.2.8: Gráfico de esfuerzo vs deformación para las muestras que contienen CoFe_2O_4 ya sea como nanopartículas o nanocompuestos.

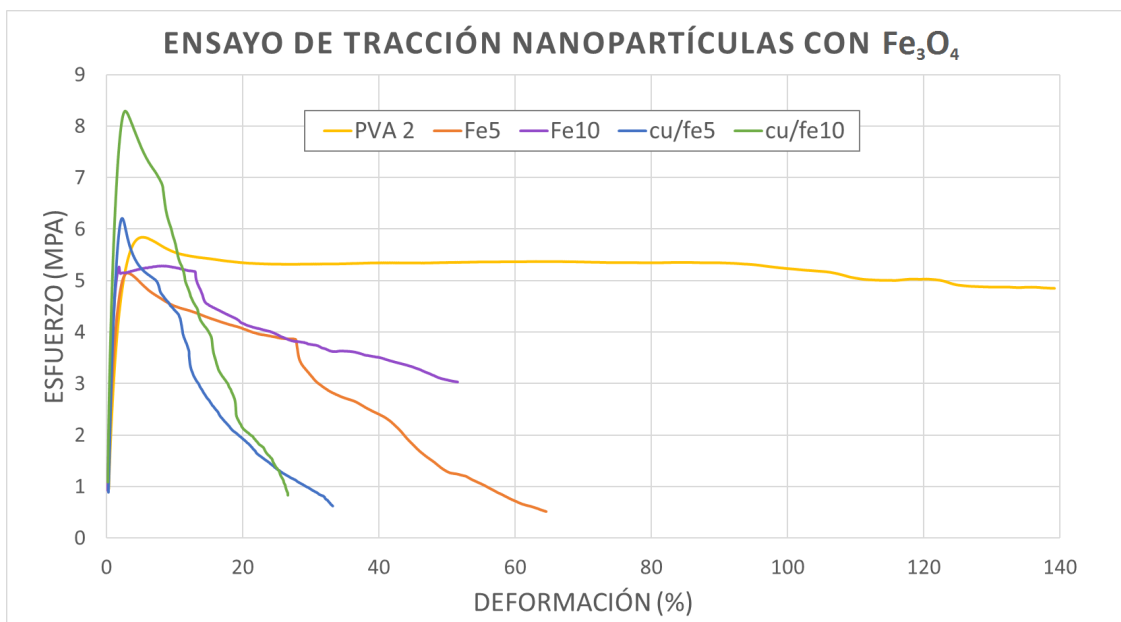


Figura 6.2.9: Gráfico de esfuerzo vs deformación para las muestras que contienen Fe_3O_4 ya sea como nanopartículas o nanocompuestos.

6.3. Resumen de los resultados

A continuación, se muestran los resultados de las micrografías para los 5 materiales incorporados a compuestos con PVA (figura 6.3.1) y una tabla 6.3.1 de las propiedades más importantes encontradas en el ensayo de tracción.

En la tabla los resultados mostrados son los siguientes

- A_{trans} corresponde al área transversal de la muestra de lámina.
- El $Espesor$ y el $Ancho$ corresponden a las dimensiones de la muestra.
- σ_f es el esfuerzo de fluencia.
- σ_{MAX} es el esfuerzo máximo.
- σ_r es el esfuerzo en la rotura.
- $Def(\%)_r$ es la deformación en la rotura.
- $D_{nanopartcula}$ corresponde a la dimensión (de mayor tamaño) de las nanopartículas.
- \bar{D} corresponde al promedio del tamaño de las nanopartículas (calculado a partir de los histogramas).
- s_D es la desviación estándar del tamaño de las nanopartículas.

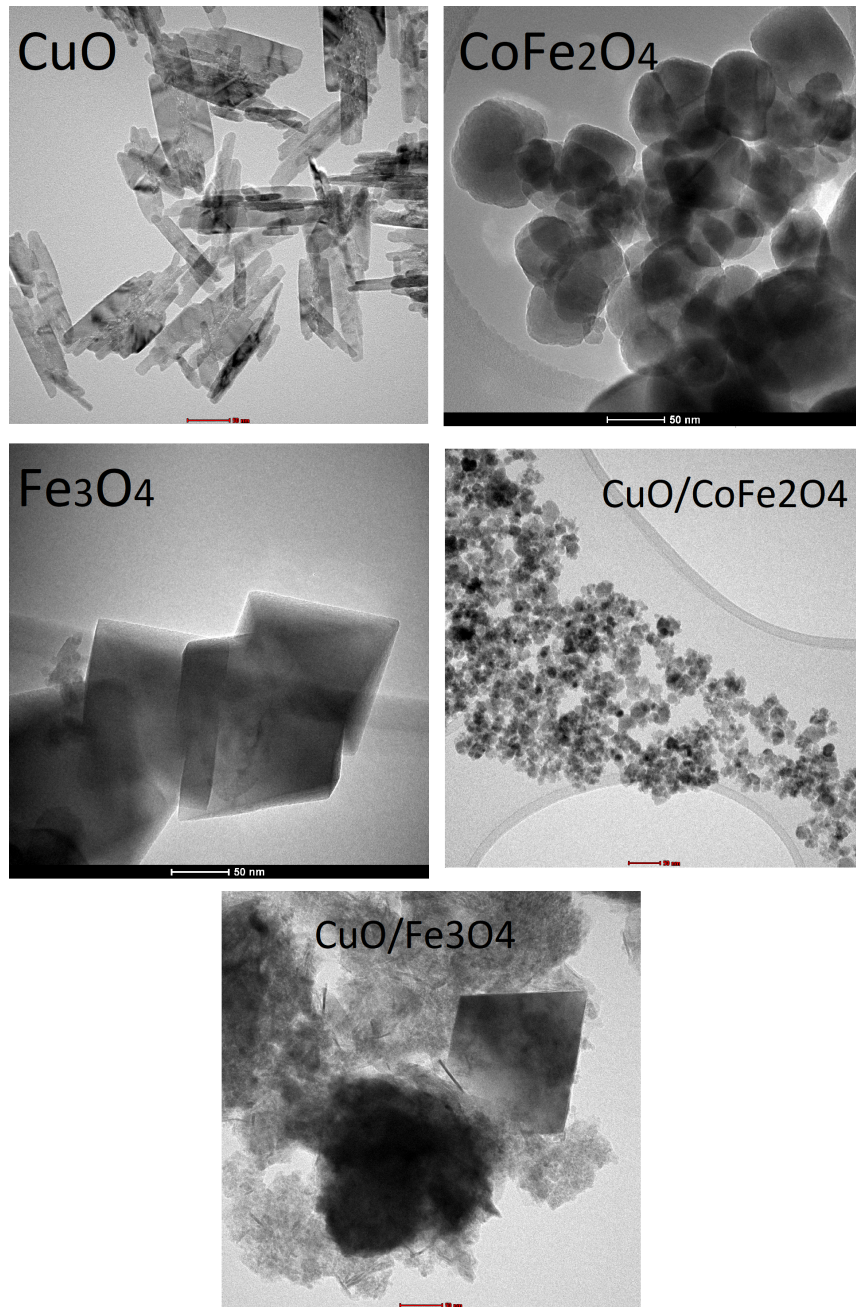


Figura 6.3.1: Resumen de micrografías para los 5 materiales: CuO, CoFe₂O₄, Fe₃O₄, CuO/CoFe₂O₄ y CuO/Fe₃O₄ todas en escala de 50nm para que sean comparables.

Tabla 6.3.1: Tabla de resumen de las propiedades mecánicas y morfológicas de las muestras

Muestra	Propiedades geométricas				Esfuerzos				$D_{nanopartícula}$		
	A_{trans} mm^2	Espeesor mm	Ancho mm	σ_f MPa	σ_{MAX} MPa	σ_r MPa	Def (%,) _r mm	E MPa	\bar{D} nm	s_D nm	
PVA2	7,1	0,100	71,2	2,94	5,8	4,8	139,75	3,13	-		
cu5	9,7	0,135	71,5	4,74	4,9	1,32	24,9	13,41	82,21	63,04	
cu10	9,3	0,130	71,3	5,22	6,76	0,67	98,9	10,2			
fe5	7,2	0,100	71,5	3,44	5,14	0,51	64,5	3,45	73,31	50,24	
fe10	9,0	0,125	72,0	4,24	5,28	3,02	51,5	4,41			
co5	7,2	0,100	71,5	2,21	2,65	0,26	73,5	2,67	89,18	62,34	
co10	9,0	0,125	72,0	4,84	5,96	0,59	58,3	4,69			
cufe5	9,3	0,130	71,3	4,16	6,20	0,62	33,21	4,51	53,12	31,19	
cufe10	7,1	0,100	71,0	5,55	8,29	0,82	26,61	5,79			
cuco5	5,8	0,120	48,00	1,38	3,89	0,38	69,5	1,23	9,88	4,94	
cuco10	10,3	0,145	71,1	2,48	5,62	4,35	51,10	2,58			
\bar{x}	8,3	0,10	69,3	3,75	5,46	1,24	52,20	5,29	61,54		
s	1,35	1,54	1,35	25,50	3,74	31,90	22,30	0,23	31,89		

6.4. Relación entre nanopartículas y propiedades mecánicas

Se obtienen 4 gráficos que correlacionan el tamaño de las nanopartículas con las propiedades mecánicas. En la figura 6.4.1 puede observarse que los factores de correlación entre el tamaño de nanopartículas y el módulo de Young son bajos. Esto se debe a que el módulo de Young es una propiedad que depende casi por completo de la interacción de los enlaces en el material. Es por esto que este valor tiende a mantenerse al aumentar el porcentaje de nanopartículas. Para la mayoría de los materiales (Cuco, Fe, Cu y CuFe), con la excepción del PVA/CoFe₂O₄ cuyo E disminuye al aumentar el porcentaje de las nanopartículas.

En la figura 6.4.2 puede verse que el comportamiento del esfuerzo de fluencia nuevamente no muestra una tendencia marcada al compararse con el tamaño de las nanopartículas. Lo que debiese afectar a la fluencia es la morfología de la partícula y como estas interactúan con la matriz. Si las nanopartículas tienen morfologías y tamaños homogéneos de igual manera no se puede analizar su comportamiento dentro de la matriz sin otros estudios de micrografía.

Llama la atención el material reforzado con CoFe₂O₄, ya que el módulo de Young, que intuitivamente debiese ser superior al del PVA en este caso para el material reforzado con 5% disminuye. Además, la adición de nanopartículas de todas formas no se traduce en un aumento significativo de las propiedades mecánicas siendo estas menores a las del PVA. Existe la posibilidad de que la cantidad óptima para este material sea más cercana a la del almidón en PVA (alrededor del 1%), ya que las nanopartículas son esféricas y de tamaños similares.

Tiene sentido que el material reforzado con CuO aumente su módulo de Young y a la vez disminuya el esfuerzo de fluencia a medida que aumenta la cantidad. Este material muestra por un lado que afecta a la reticulación (aumentando E) y a la vez las nanopartículas con forma laminar actúan como concentradores de esfuerzos.

En general se puede decir que un refuerzo de 5% en peso es relativamente bajo para el PVA reforzado con Fe₃O₄, CuO/Fe₃O₄ y CuO/CoFe₂O₄. Estos tres materiales mejoran sus propiedades mecánicas al aumentar la cantidad de nanopartículas.

Con respecto a las muestras de Fe₃O₄ con 5% y 10% y a las muestras de CuO/Fe₃O₄ con 5% y 10% disminuye la plastificación se puede decir que disminuye la plastificación porque disminuye la elongación y aumenta el esfuerzo de fluencia.

En general los materiales con menor tamaño de nanopartícula tienden a generar menos enlaces secundarios con la matriz de PVA, esto se nota en la figura 6.4.1 donde los compuestos con menores tamaños de nanopartículas tienden a tener módulos menores.

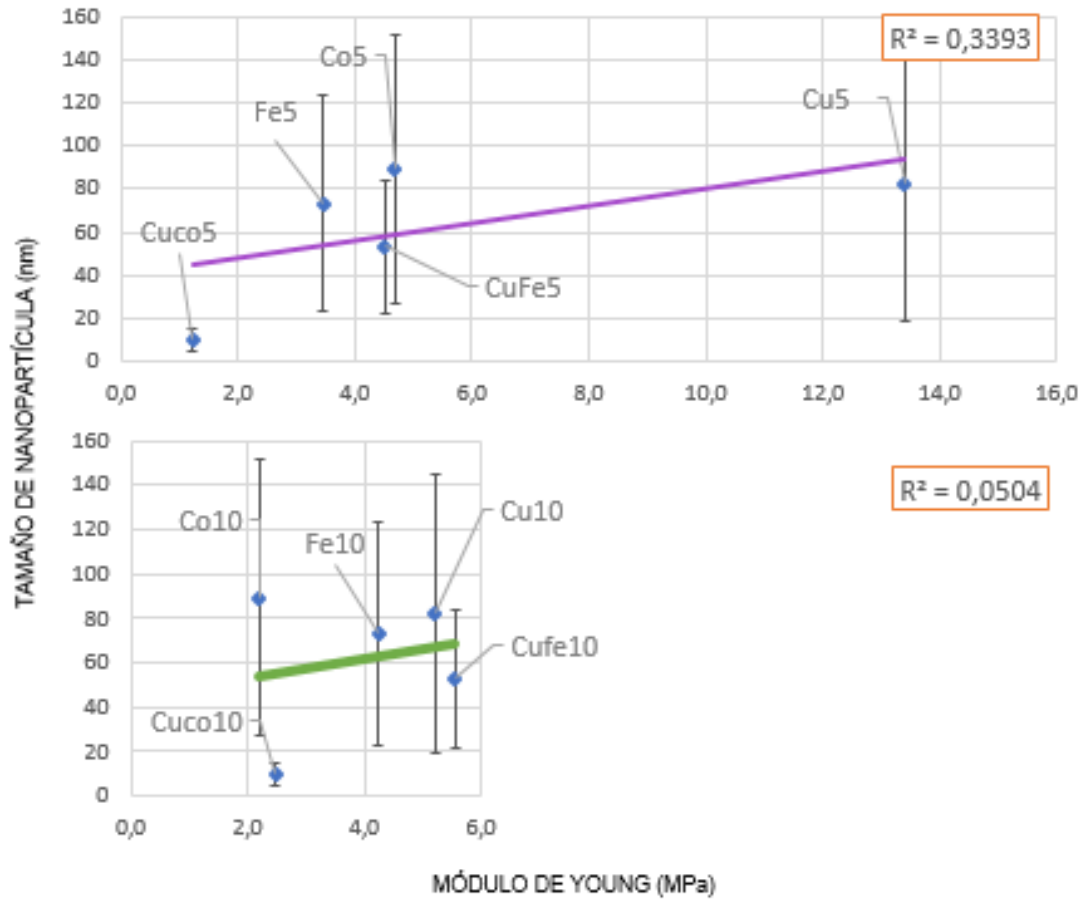


Figura 6.4.1: Correlación entre el tamaño de las nanopartículas y el módulo de Young para compuestos con 5% en peso de nanopartículas (arriba) y 10% en peso de nanopartículas (abajo).

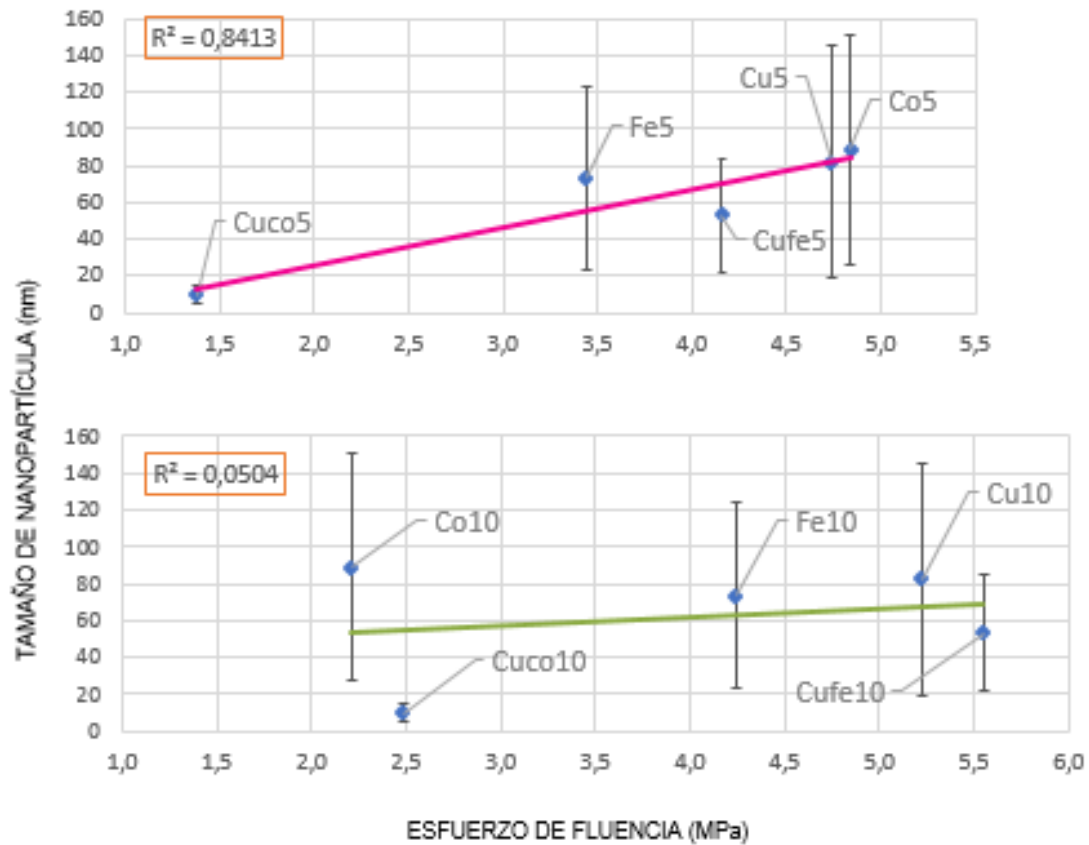


Figura 6.4.2: Correlación entre el tamaño de las nanopartículas y el esfuerzo de fluencia para compuestos con 5% en peso de nanopartículas (arriba) y 10% en peso de nanopartículas (abajo).

Capítulo 7

Conclusiones

Se ha logrado establecer cómo afectan el pH y la temperatura a la morfología y tamaño de las nanopartículas, sin embargo no se ha logrado establecer claramente cómo afecta la morfología y el tamaño a las propiedades mecánicas. En general hay tendencias, como por ejemplo que los materiales con nanopartículas de menor tamaño tienden a tener módulos de Young menores. Lo que puede explicarse por la fuerza de los enlaces secundarios que en este caso dependen de la cantidad de moléculas presentes en una aglomeración

Como se ha visto en la bibliografía el aumento del módulo de Young ocurre porque al añadir las nanopartículas las cadenas de polímeros tienden a enlazarse entre ellas mediante enlaces secundarios. El grado de reticulación que aportan las nanopartículas es lo que impacta al módulo de Young. El aumento del esfuerzo de fluencia no es tan fácil de discernir y se requiere un estudio mayor para determinar cómo afecta la nanopartícula a la estructura. En primera instancia puede hacerse un estudio de falla de los compuestos para determinar si la falla es por crazing u otro motivo.

El análisis de los resultados indica que los materiales no son comparables puesto que las variables a estudiar que son el tamaño, la morfología y la cantidad de nanopartículas dependen también de la cantidad de muestras a estudiar. Para hacer un estudio fidedigno de cómo afecta la variación del tamaño de las nanopartículas habría que, en primera instancia, sintetizar nanopartículas de la misma especie controlando el tamaño de estas o separándolas. Posteriormente habría que fabricar materiales compuestos con el tamaño variado de nanopartículas. Para hacer un estudio de la variación de la cantidad es necesario fabricar por lo menos 5 muestras reforzadas con la misma especie de nanopartículas variando el porcentaje en peso de nanopartículas. De esta forma se puede determinar cuál es el óptimo de refuerzo de nanopartícula (para ese tipo y ese diámetro de nanopartícula).

Entonces, Para hacer un estudio de estas características que sea válido estadísticamente y que combine la morfología, el tamaño y la cantidad de nanopartículas, (sin variar la composición química de la nanopartícula) es necesario entonces fabricar: Por ejemplo, 3 muestras con distintos tamaños de nanopartícula. Luego discriminar cuál es la cantidad óptima, que son 5 muestras por cada muestra de tamaño variable. Para que el estudio tenga validez estadística deben fabricarse 75 muestras sólo para un tipo de material (reforzado con un sólo tipo de

nanopartícula). Además, para que el estudio sea válido desde el punto de vista científico se requiere caracterizar a fondo las nanopartículas conociendo su energía superficial y conocer el comportamiento del material haciendo un análisis dinámico y de termoestabilidad.

Este trabajo cumple con ser un estudio de carácter exploratorio. Es un tanto ambicioso explicar fenómenos complejos utilizando pocas muestras. En caso de que las morfología resultantes de $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{CuO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ hubiesen sido intermedias entre las de CuO y sus respectivas ferritas este estudio hubiese sido más interesante. Como ya se ha dicho se pueden volver a sintetizar estas nanopartículas cambiando la temperatura y el pH de la mezclas en la etapa de síntesis de las ferritas.

En este estudio se logra ver que hay compuestos reforzados a los que se les puede agregar mayor porcentaje de nanopartículas y no cambian significativamente sus propiedades mecánicas, como son los reforzados con Fe_3O_4 , $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{CuO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Vale la pena continuar estudiando cómo afectan las nanopartículas a la matriz de PVA, pero puede ser en un estudio más acotado y centrado en un sólo tipo de nanopartícula.

Hay muchas formas de continuar este estudio. Un factor interesante de estudiar es la energía superficial de las nanopartículas en la matriz polimérica. Para esto debe hacerse una caracterización tridimensional de las partículas. La segunda alternativa es continuar con el estudio de las mismas muestras aplicando ensayos de estabilidad térmica y de dinámica. La

Bibliografía

- [1] T Arun, K Prakash, R Kuppusamy, and R Justin Joseyphus. Magnetic properties of prussian blue modified fe₃o₄ nanocubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(12):1761–1768, 2013.
- [2] Amrut S Lanje, Satish J Sharma, Ramchandara B Pode, and Raghuramani S Ningthoujam. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. *Adv Appl Sci Res*, 1(2):36–40, 2010.
- [3] Charles C Chusuei, MA Brookshier, and DW Goodman. Correlation of relative x-ray photoelectron spectroscopy shake-up intensity with cuo particle size. *Langmuir*, 15(8):2806–2808, 1999.
- [4] Russell T Clay and Robert E Cohen. Synthesis of cu and cuo nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers. *New Journal of Chemistry*, 22(7):745–748, 1998.
- [5] Anita Sagadevan Ethiraj and Dae Joon Kang. Synthesis and characterization of cuo nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale research letters*, 7(1):70, 2012.
- [6] Dinesh Pratap Singh, Animesh Kumar Ojha, and Onkar Nath Srivastava. Synthesis of different cu (oh)₂ and cuo (nanowires, rectangles, seed-, belt-, and sheetlike) nanostructures by simple wet chemical route. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(9):3409–3418, 2009.
- [7] W Wang, Z Liu, Y Liu, C Xu, C Zheng, and G Wang. A simple wet-chemical synthesis and characterization of cuo nanorods. *Applied Physics A*, 76(3):417–420, 2003.
- [8] Yan Zhao, Jingzhe Zhao, Yunling Li, Dechong Ma, Shengnan Hou, Linzhi Li, Xinli Hao, and Zichen Wang. Room temperature synthesis of 2d cuo nanoleaves in aqueous solution. *Nanotechnology*, 22(11):115604, 2011.
- [9] Markus Heinemann, Bianca Eifert, and Christian Heiliger. Band structure and phase stability of the copper oxides cu₂o, cuo, and cu₄o₃. *Physical Review B*, 87(11):115111, 2013.
- [10] Qiaobao Zhang, Kaili Zhang, Daguo Xu, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fude Nie, Chenmin Liu, and Shihe Yang. Cuo nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*,

60:208–337, 2014.

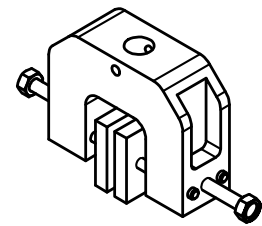
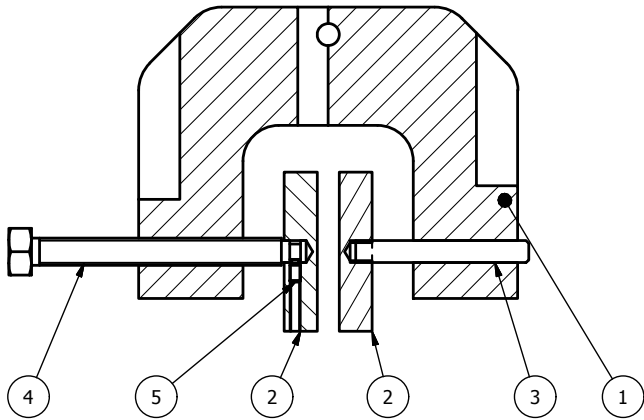
- [11] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] Haihua Yang, Jianhui Yan, Zhouguang Lu, Xiang Cheng, and Yougen Tang. Photocatalytic activity evaluation of tetragonal CuFe_2O_4 nanoparticles for the H_2 evolution under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2):715–719, 2009.
- [13] Zhipeng Sun, Lang Liu, Dian zeng Jia, and Weiyu Pan. Simple synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles as gas-sensing materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(1):144–148, 2007.
- [14] Jaspreet Kaur Rajput, Priya Arora, Gagandeep Kaur, and Manpreet Kaur. CuFe_2O_4 magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4h-chromene-3-carbonitrile scaffolds. *Ultrasonics sonochemistry*, 26:229–240, 2015.
- [15] S Arumugam et al. Structural and magnetic properties of CuFe_2O_4 as-prepared and thermally treated spinel nanoferrites. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 52(2):124–130, 2015.
- [16] JZ Jiang, GF Goya, and HR Rechenberg. Magnetic properties of nanostructured CuFe_2O_4 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(20):4063, 1999.
- [17] Wegdan Ramadan, Marwa Karim, Beatrice Hannoyer, and Shanta Saha. Effect of pH on the structural and magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesised by co-precipitation. *Advanced Materials Research*, 324:129–132, 08 2012.
- [18] T Saragi, BL Depi, S Butarbutar, B Permana, et al. The impact of synthesis temperature on magnetite nanoparticles size synthesized by co-precipitation method. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1013, page 012190. IOP Publishing, 2018.
- [19] Jing Sun, Shaobing Zhou, Peng Hou, Yuan Yang, Jie Weng, Xiaohong Li, and Mingyuan Li. Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of biomedical materials research Part A*, 80(2):333–341, 2007.
- [20] Yeong Il Kim, Don Kim, and Choong Sub Lee. Synthesis and characterization of CuFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, 337(1-4):42–51, 2003.
- [21] Rohollah Safi, Ali Ghasemi, Reza Shoja-Razavi, and Majid Tavousi. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 396:288–294, 2015.
- [22] Muhammad Aqeel Ashraf, Wanxi Peng, Yasser Zare, and Kyong Yop Rhee. Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites. *Nanoscale research letters*, 13(1):214, 2018.

- [23] Dieter Vollath, Franz Dieter Fischer, and David Holec. Surface energy of nanoparticles— influence of particle size and structure. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1):2265–2276, 2018.
- [24] Chapter 1 - basic properties and measuring methods of nanoparticles. In Makio Naito, Toyokazu Yokoyama, Kouhei Hosokawa, and Kiyoshi Nogi, editors, *Nanoparticle Technology Handbook (Third Edition)*, pages 3 – 47. Elsevier, third edition edition, 2018.
- [25] Md Saiful Islam, Reza Masoodi, and Hossein Rostami. The effect of nanoparticles percentage on mechanical behavior of silica-epoxy nanocomposites. *Journal of Nanoscience*, 2013, 2013.
- [26] Jun-Seo Park, Jang-Woo Park, and Eli Ruckenstein. On the viscoelastic properties of poly (vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly (vinyl alcohol). *Journal of applied polymer science*, 82(7):1816–1823, 2001.
- [27] Kwang-Je Kim, Soo-Bok Lee, and Neung Won Han. Effects of the degree of crosslinking on properties of poly (vinyl alcohol) membranes. *Polymer journal*, 25(12):1295, 1993.
- [28] T Prabhakaran, RV Mangalaraja, Juliano C Denardin, R Udayabhaskar, K Varaprasad, HD Mansilla, and David Contreras. Studies on the functional properties of free-standing polyvinyl alcohol/(cofe 2 o 4/cofe 2) composite films. *Materials Science and Engineering: B*, 226:211–222, 2017.
- [29] Bin Guo, Dongdong Zha, Bengang Li, Peng Yin, and Panxin Li. Polyvinyl alcohol microspheres reinforced thermoplastic starch composites. *Materials*, 11(4):640, 2018.
- [30] Amir Musa Abazari, Seyed Mohsen Safavi, Ghader Rezazadeh, and Luis Guillermo Villanueva. Size effects on mechanical properties of micro/nano structures. *arXiv preprint arXiv:1508.01322*, 2015.
- [31] ASTM Intl. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. d882-97. *Annual book of ASTM standards. Philadelphia, Pa.: ASTM Intl. p*, pages 163–71, 1999.

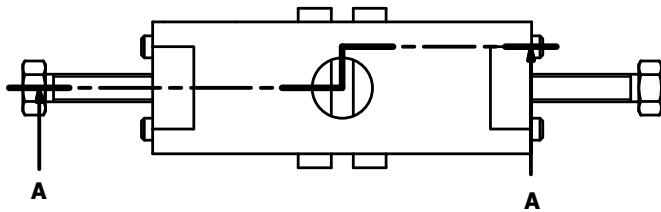
Anexos

Planos de fabricación mordaza

A-A (1:2)



ISOMÉTRICA ESCALA 1:4

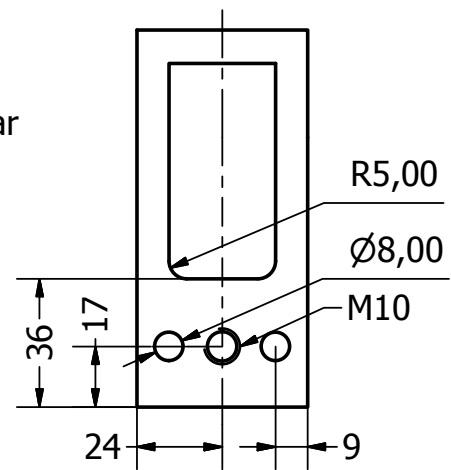
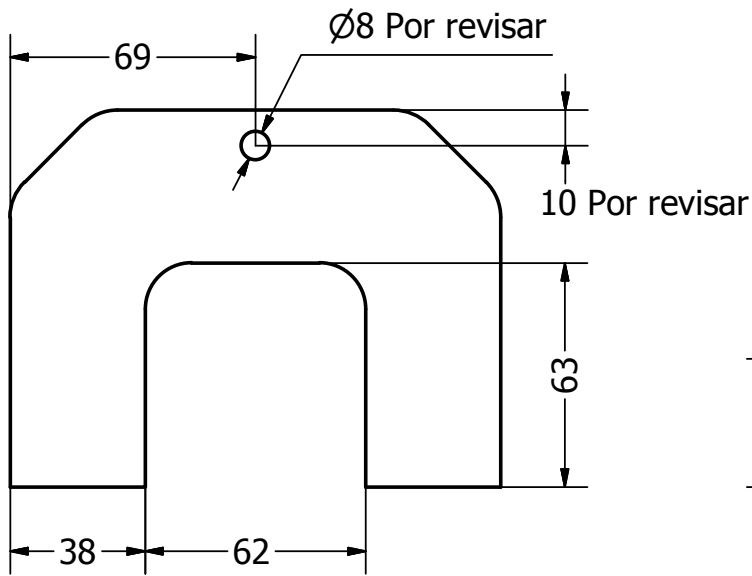
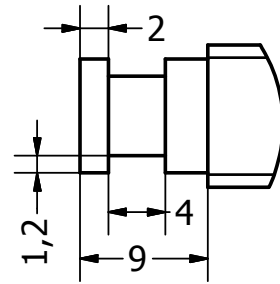
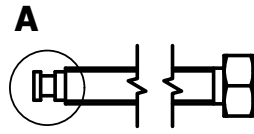


5	PRISIONERO	2	M4 (L variable)	-
4	TUERCA	2	M10 x L100mm	P.1
3	CARRIL	4	FAB.TORNO	P.2
2	PASTILLA	2	FAB. FRESA	P.2
1	ESTRUCTURA	1	FAB. OXICORTE	P.1
#	NOMBRE	CTDAD	DESC.	PLANO

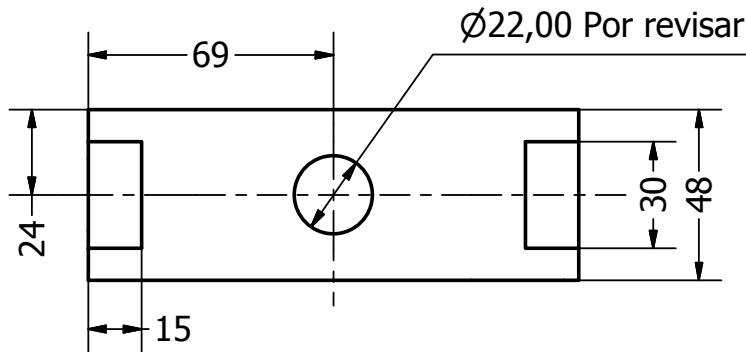
Diseño de PN	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha 15-11-2018	A4 mm
			PLANO ENSAMBLE MORDAZA P		
Fabricar 2 ensambles				Edición D	

DETALLE A (2 : 1)

④
ESCALA 1:2



①
ESCALA 1:2

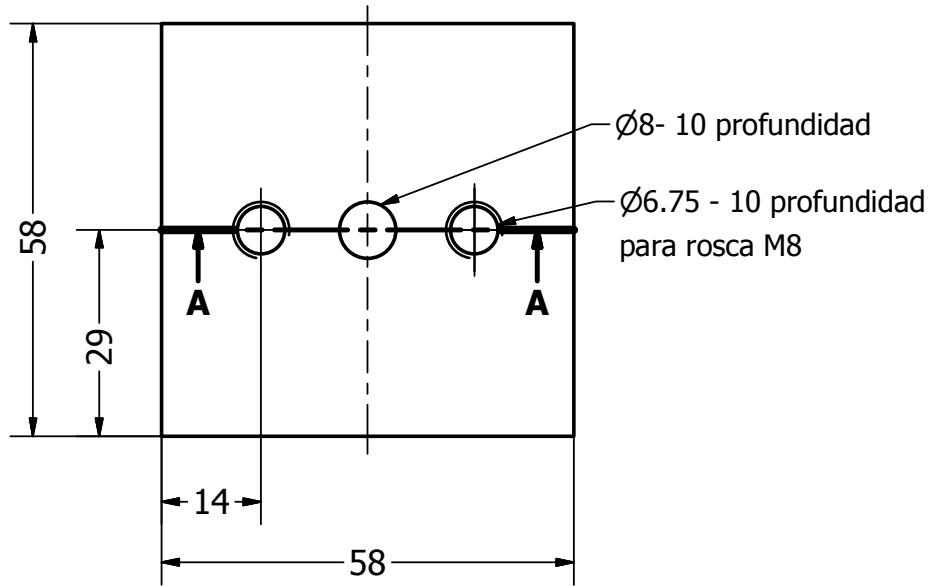
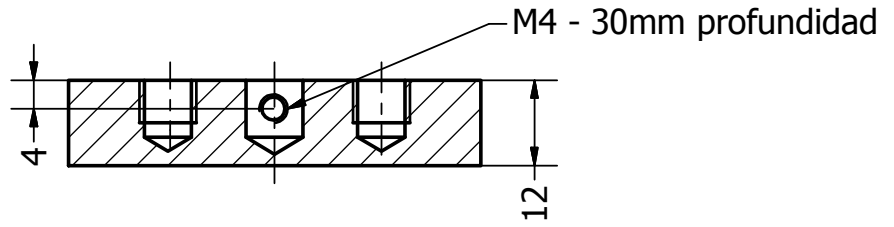


4	TUERCA	2	AC. INOX
1	ESTRUCTURA	1	1020
#	NOMBRE	CANT	MATERIAL

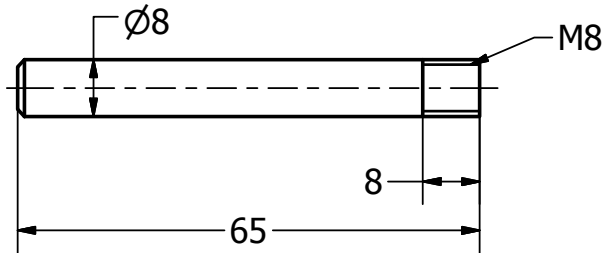
Diseño de PN	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha 15-11-2018	A4 mm
				PLANO DESPIECE PINZA P.1	
				Edición C	

A-A (1 : 1)

②
ESCALA 1:1



③
ESCALA 1:1



3	CARRIL	4	1020
2	PASTILLA	2	1020
#	NOMBRE	CANT	MATERIAL

Diseño de PN	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha 15-11-2018	A4 mm
			PLANO DESPIECE PINZA P.1		
			Edición C		