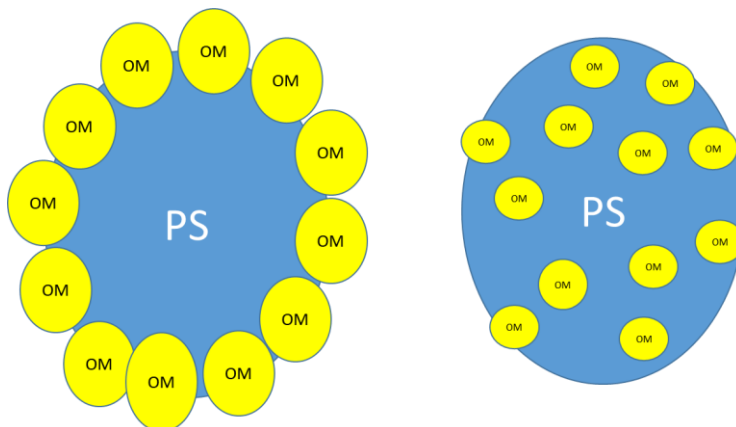


## Síntesis de partículas híbridas mediante polimerización en emulsión Pickering.

### Synthesis of hybrid particles by Pickering emulsion polymerization



*Esquema de morfologías de partículas híbridas de polímero (PS) y un óxido metálico (OM) obtenidas mediante polimerización emulsión Pickering. (Imagen propia de los autores)*

Q. Ricardo Alfredo Lozano de la Peña,  
Dra. Lorena Farías Cepeda, Dr. Rodolfo Ramos González, Dra. Anilú Rubio Ríos, Dra.  
Lucero Rosales Marín  
Facultad de Ciencias Químicas  
lorenafarias@uadec.edu.mx

## Resumen

En esta revisión se detallan algunos aspectos importantes de los materiales híbridos, síntesis, propiedades y aplicaciones. Se hace un especial énfasis en técnicas de polimerización en fase dispersa, las cuales se pueden utilizar para sintetizar materiales híbridos, en especial la polimerización en emulsión Pickering.

**Palabras clave:** *Materiales híbridos, polimerización en emulsión, polimerización tipo Pickering.*

## Absract

In this review are detailed some important aspects of hybrid materials like synthesis, properties and applications. Special focus is made in disperse polymerization techniques, because hybrid materials can be synthesized by Pickering emulsion polymerization.

**Keywords:** *Hybrid material, disperse polymerization, Pickering emulsion polymerization.*

## Introducción

Los materiales híbridos están compuestos por un material orgánico y otro inorgánico en distintas proporciones. La combinación de dichos materiales da como resultado compósitos que posean ventajas sobre sus componentes orgánicos e inorgánicos, los cuales tienen aplicaciones en diversas áreas (Toledo et al, 2018).

Las interacciones entre la parte orgánica e inorgánica juegan un papel fundamental en las propiedades de estos materiales. Los materiales híbridos se pueden clasificar en dos categorías (Toledo et al., 2018):

- a) Clase 1, la cual corresponde a los sistemas en donde las fases orgánicas e inorgánicas interactúan a través de fuerzas intermoleculares débiles, como lo son las de Van der Waals, puente de hidrógeno, así como interacciones electrostáticas.
- b) Clase 2, corresponde a los materiales híbridos con una interacción fuerte entre los componentes, como los enlaces covalentes.

La finalidad de los materiales híbridos consiste en combinar las propiedades de cada fase en un solo material. Las posibilidades de combinar materiales orgánicos e inorgánicos son demasiadas ya que a nivel molecular presentan propiedades dieléctricas, eléctricas, magnéticas, de luminiscencia, ópticas, fotoquímicas, entre otras (Generalova & Zubov, 2018). Sus aplicaciones son muy extensas; éstas abarcan desde la generación de energía, catálisis, aplicaciones dentales, sensores y actuadores, entre muchas otras.

Los materiales híbridos formados por un polímero y un óxido metálico se pueden obtener por distintos medios de síntesis (Toledo et al., 2018):

- a) Formación *in situ* de óxidos metálicos dentro de la red polimérica.
- b) Impregnación del óxido metálico en un gel con monómeros u oligómeros y su posterior polimerización.

- 
- c) Formación simultánea de fases poliméricas e inorgánicas a través de reacciones de polimerización y sol-gel.

Se ha demostrado que materiales híbridos en forma de partículas a nivel micro- o nano- tienen diversas aplicaciones biomédicas, en catálisis, como revestimientos, cosméticas, ópticas, etc. La función del polímero es proporcionar la función estructural y la procesabilidad de las partículas híbridas, por lo que las partículas inorgánicas proveen funciones como la luminiscencia, conductividad térmica y eléctrica, o simplemente refuerzan mecánicamente al polímero. Las partículas híbridas poseen una alta área superficial. Dependiendo de las condiciones de síntesis, se puede controlar el tamaño promedio y la distribución de tamaño de las partículas. La superficie se puede adaptar químicamente (funcionalizar), por ello han atraído la atención tanto en el ámbito industrial como en el académico. Las microesferas híbridas se han utilizado en campos como la catálisis, separación de células y ADN, protección de macromoléculas biológicamente activas, pigmentos y remoción de contaminantes (Zhang & Liu, 2016; Chen et al., 2010).

La polimerización en emulsión Pickering es una técnica efectiva para llevar a cabo la síntesis de materiales orgánicos/inorgánicos. Para poder entender mejor el mecanismo de obtención de estos materiales es necesario comprender las bases de la polimerización en medios dispersos, por lo que dicho tema se aborda con mayor detalle a continuación.

### **Polimerización en medios dispersos**

---

Las partículas poliméricas dispersas, mejor conocidas como látex, son sistemas coloidales que contienen polímeros en forma de partículas individuales finamente distribuidas en un medio, generalmente agua. Los polímeros dispersos se utilizan para la producción de papel, pinturas, revestimientos, adhesivos, en la industria de la construcción, y en la textil y de cuero. Se ha demostrado que las dispersiones de partículas de tamaño submicrométrico tienen aplicaciones en las áreas biomédicas y biotecnológicas. El uso de estas partículas se debe al relevante área superficial, y a la distribución y tamaño promedio de partícula (5 nm – 1 mm), morfología, funcionalidad, su habilidad para atrapar moléculas biológicamente activas, y en especial, porque se puede sintetizar partículas orgánicas-inorgánicas (partículas híbridas) (Generalova & Zubov, 2018).

Los látex se pueden formar por polímeros naturales como el quitosano, alginato, dextrano, entre otros, y también por polímeros sintéticos (Generalova & Zubov, 2018). Las polimerizaciones en fase dispersa o heterofase son los métodos más usados para la síntesis de látex. Estos procesos se llevan a cabo en sistemas de dos fases, en que el monómero inicial y el polímero resultante se presentan como una fina dispersión en un medio de dispersión, generalmente agua. El iniciador puede ser soluble en el monómero o en el medio de dispersión. Los surfactantes o tensoactivos se utilizan para la emulsificación y estabilización de las gotas de monómero y las partículas resultantes. El sistema de reacción también puede contener inhibidores de la polimerización, agentes de transferencia de cadena, controladores de peso molecular, agentes entrecruzantes, etc. Dependiendo de las

condiciones de los componentes se puede sintetizar partículas de polímero entre 20 nm y 1 mm de diámetro (Generalova & Zubov, 2018).

El agente de dispersión debe ser químicamente inerte, libre de solventes para los polímeros, y con buenas propiedades de transferencia de calor (Generalova & Zubov, 2018). Las polimerizaciones en heterofase se pueden llevar a cabo por mecanismos de reacción por radicales libres, aniones, cationes, por coordinación, se utilizan iniciadores orgánicos, organometálicos, etc. La mayoría de los monómeros utilizados en estos sistemas de polimerización son vinílicos. De las propiedades del sistema dependerá su aplicación final, por ejemplo, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) permite la formación de partículas de polímeros en estado vítreo o en estado altamente viscoso (Generalova & Zubov, 2018). La distribución y tamaño promedio de partícula son parámetros muy importantes que van en función de la aplicación. Al control de estos parámetros usualmente se lleva a cabo durante la etapa de síntesis, al elegir la técnica de polimerización y las condiciones adecuadas. Las principales técnicas de polimerización en fase dispersa son la emulsión, miniemulsión, microemulsión, suspensión, dispersión y polimerización de precipitación. Éstas se diferencian en los siguientes aspectos (Generalova & Zubov, 2018):

- 1) El estado inicial de la mezcla de polimerización
- 2) Cinéticas de polimerización
- 3) Mecanismo de la formación de partícula
- 4) La medida y la forma de las partículas de polímero obtenidas

Los surfactantes encargados de estabilizar al monómero en la fase acuosa de la emulsión, pueden ser del tipo aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos y no iónicos; la mayoría de estos son compuestos orgánicos anfífilos. Si los surfactantes se reemplazan por partículas inorgánicas entonces se habla de una emulsión Pickering (Chen et al., 2008).

### **Polimerización en emulsión tipo Pickering**

Las emulsiones Pickering, las cuales consisten en usar partículas sólidas en vez de surfactantes como estabilizadores, han atraído mucha atención en la industria alimentaria, de materiales, cosméticos y farmacéutica. Comparados con las emulsiones convencionales, en las que se utilizan surfactantes como estabilizadores, las emulsiones Pickering poseen muchas ventajas sobre estabilidad, así como en coalescencia. Las emulsiones Pickering se estabilizan por partículas que poseen superficie activa, las cuales pueden ser inorgánicas, orgánicas o biológicas (Zhang et al., 2018).

Las dispersiones de los nanocompuestos de polímero a base de agua, en los que las partículas se componen de una parte orgánica y otra inorgánica (por lo regular un óxido de metal), son materiales interesantes e importantes. El uso de agua como fase continua tiene beneficios para el medio ambiente. Por otra parte, la naturaleza de estas partículas permite la mejora de algunos productos como revestimientos y adhesivos. Por otro lado, a las partículas híbridas se puede añadir propiedades magnéticas, se puede utilizarlas como retardante a la flama. También se puede notar que las propiedades de las partículas híbridas cambian notablemente en

comparación con las de los compuestos orgánicos e inorgánicos por separado. Los tipos de síntesis de los polímeros de látex son distintos si la polimerización o la síntesis de la parte inorgánica se realiza por vía *in situ* o *ex situ*. Un tipo de morfología de las partículas híbridas son las coloides de polímero blindado (Fig. 1), en el cual un núcleo polimérico se rodea de con una capa inorgánica. Las partículas se pueden usar como estabilizadores de emulsiones Pickering.

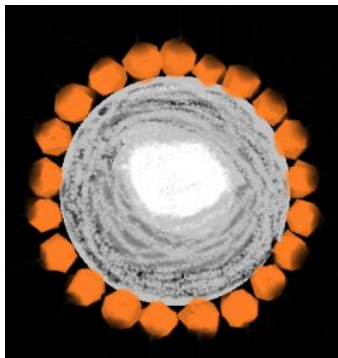


Figura 1.- Representación de partícula híbrida.

Los procesos de polimerización Pickering no requieren surfactantes como estabilizadores (Lotierzo & Bon, 2017). Las polimerizaciones en emulsión Pickering son buenas opciones para fabricar partículas híbridas de medidas submicrométricas. Este proceso presenta ventajas, ya que las partículas híbridas de látex se forman durante el proceso de polimerización, lo que hace que la técnica sea muy eficiente (Lotierzo & Bon, 2017).

## Conclusiones

La investigación de los materiales híbridos es de suma importancia ya que éstos poseen más y mejores propiedades que sus componentes por separado, lo que los



---

convierte en excelentes candidatos para distintas aplicaciones industriales de farmacia, pinturas, electrónicos, entre otros.

Los procesos de polimerización que se han descrito, muestran cómo es posible la síntesis de las partículas híbridas en heterofase, así como también se demuestra que la polimerización Pickering es una técnica amigable con el medio ambiente ya que se hace uso de agua en la fase continua.

## Referencias

- Chen, J. H., Cheng, C. Y., Chiu, W. Y., Lee, C. F., & Liang, N. Y. (2008). Synthesis of ZnO/polystyrene composites particles by Pickering emulsion polymerization. *European Polymer Journal*, 44(10): 3271–3279. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.07.023>
- Chen, W., Liu, X., Liu, Y., & Kim, H. II. (2010). Synthesis of microcapsules with polystyrene/ZnO hybrid shell by Pickering emulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 288(14–15): 1393–1399. <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2277-8>
- Generalova, A. N., & Zubov, V. P. (2018). Design of polymer particle dispersions (latexes) in the course of radical heterophase polymerization for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 166: 303–322. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.03.036>
- Lotierzo, A., & Bon, S. A. F. (2017). A mechanistic investigation of Pickering emulsion polymerization. *Polymeric Chemistry*, 8(34): 5100–5111. <https://doi.org/10.1039/C7PY00308K>
- Toledo, L., Jelinek, L., Gordyatskaya, Y., Campos, C., & Urbano, B. F. (2018). Synthesis of hybrid microspheres from zirconium butoxide and an ionic–non-ionic copolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 546: 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.012>
- Zhang, H., Xiang, S., Luan, Q., Bao, Y., Deng, Q., Zheng, M., ... Huang, F. (2018). Development of poly (lactic acid) microspheres and their potential application in Pickering emulsions stabilization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108: 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.079>

Zhang, J., & Liu, H. (2016). A novel approach to preparing polystyrene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> multihollow microspheres with porous walls. *Colloid and Polymer Science*, 294(11): 1755–1763. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3938-z>