

División de Estudios de Posgrado e Investigación



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE Ni-Fe A PARTIR DE
SURFACTANTES POLIMÉRICOS”**

TESIS

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Ing. Oscar Morelos Santos

Director de Tesis:

Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre

Co-Director de Tesis:

Dra. Beatriz Escobar Morales



"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Cd. Madero, Tamps; a **20 de Octubre de 2015.**

OFICIO No.: U1.445/15
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. OSCAR MORELOS SANTOS
NO. DE CONTROL G08071188
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SECRETARIO :	DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES
VOCAL :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
DIRECTORA DE TESIS :	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ni-Fe
A PARTIR DE SURFACTANTES POLIMÉRICOS "**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"[®]

M. P. María Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM

c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC_RSR.jar
[Firma]



DEDICATORIA

A mis padres:

Abraham y Celia

A mi hermana:

Diana

Reconocimientos

Al Instituto Tecnológico de Cd. Madero

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM

The University of Texas at San Antonio UTSA

A mis asesores: la Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre y la Dra. Beatriz Escobar Morales por su valioso apoyo en la realización y terminación del presente proyecto de investigación.

Al Dr. José Miguel Yacamán por permitirme realizar una estancia en la UTSA.

A mis profesores: Mtra. María Yolanda Chávez Cinco, Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, Dr. Ricardo García Alamilla, Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, Dr. Alfredo Castillo Mares, Dr. José Guillermo Sandoval Robles, Dr. José Aarón Melo Banda y a la teacher Gladis Galeana, por sus conocimientos transmitidos.

Agradecimientos

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM, al personal que labora por las facilidades otorgadas.

Al Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del ITCM, que me brindó las facilidades para la realización de este proyecto de investigación.

A la Universidad de Texas at San Antonio, al Department of Physics and Astronomy, que me permitió el uso de equipos de análisis para la caracterización de las nanopartículas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo a través de la beca otorgada con número 297199.

A la Dra. Nancy Díaz por su apoyo en los análisis de Uv-vis.

Al Dr. Ricardo García por su apoyo en los análisis de FT-IR.

A la Dra. Ekaterina Vinogradova por su ayuda en la capacitación del manejo y uso del equipo de DRX (UTSA).

Al Dr. Jesús Velázquez, Dr. German Plascencia y Lulú Bazán por compartirme sus conocimientos en la síntesis de nanopartículas.

Al Dr. Jesús Velázquez, Dra. Josefina Arellano, Enrique Samaniego y Rubén Mendoza, por su capacitación en el manejo y uso de los microscopios (UTSA).

A Paloma Perry por su asesoría en los trámites para la realización de la estancia en la UTSA.

Agradecimientos

A mis padres Abraham Morelos Ruiz y Celia Santos del Ángel por el inmenso apoyo que me han brindado para cumplir todas mis metas y por creer en mí en todo momento, muchas gracias, los quiero demasiado.

A mi hermana Diana Morelos por el cariño que siempre me ha mostrado.

A mis abuelos Catarino y Felipa. De igual manera, a mis tíos Jaime, Magali, Fernando, Nico, Brenda, Polo, Marisol y Toño que me han mostrado siempre su aprecio.

A mis primos Jean, Jesús, Monse, Polito, Fernanda, Adhara, Aleida, Gadi, Lluvia y Josué a quienes quiero mucho y espero que esto los motive y sirva de ejemplo a seguir en un futuro.

A la familia Reyes de la Torre, porque siempre me han mostrado su solidaridad y aprecio.

A mis amigos y compañeros del Tec: Erik, Javier, Diego, Enoch, Fabián, Gabi, Moisés, Samuel, Marco, José Luis, Maida, Ana Lidia, David y Neri por su amistad y con quienes compartí momentos alegres.

A mis amigos y compañeros de la UTSA: Carlos, Margie, Lupita, Dr. Jesús, Dr. German, Dra. Josefina, Dra. Martha, Dr. Paz, Dra. Ekaterina, Dr. Ulises, John, Eduardo, Sandra, Alejandra, Rubén, Lulú, Enrique, Joe, Aarón, Alex, Daniel, Connie, Anabel, Nohemí, Elías, Aldo, Rosendo y Patty con quienes compartí momentos difíciles y divertidos que hicieron mi estancia en San Antonio más placentera.

De igual manera, a las siguientes personas: Sr. Arturo, Sr. Rocha y C. P. Ángel.

En forma especial a Lupita, una persona maravillosa, que ha estado conmigo apoyándome durante mucho tiempo.

ÍNDICE GENERAL

Resumen

Abstract

Introducción

Capítulo I Antecedentes

1.1 Nanotecnología	1
1.2 Nanopartículas y métodos de síntesis	3
1.2.1 Nanopartículas	3
1.2.2 Métodos de síntesis de nanopartículas	4
1.2.3 Nanopartículas metálicas: método coloidal	7
1.3 Nanopartículas: nucleación y crecimiento	9
1.4 Influencia de los agentes reductores	11
1.5 Polímeros como estabilizadores de nanopartículas	11
1.6 Nanopartículas coloidales bimetálicas	12
1.7 Polivinilpirrolidona (PVP)	13
1.8 Pluronic F-127	14

Capítulo II Metodología

2.1 Reactivos y equipos utilizados en la síntesis de NP's de Ni, Fe y Ni-Fe	20
2.2 Síntesis de nanopartículas de Ni mediante el uso de dos surfactantes F-127 y PVP	21
2.3 Síntesis de nanopartículas de Fe mediante el uso de dos surfactantes F-127 y PVP	23
2.4 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Ni-Fe mediante el uso de dos surfactantes F-127 y PVP	25
2.5 Purificación y secado de los materiales obtenidos	27
2.6 Evaluación de las propiedades reológicas del crudo aguacate 20 con nanopartículas de Ni, Fe y Ni-Fe	28
2.7 Técnicas de caracterización	29
2.7.1 Espectroscopia de Ultravioleta-visible (UV-vis)	29

2.7.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	29
2.7.3 Difracción de Rayos X (DRX)	30
2.7.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	30
2.7.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM) y análisis EDS	30
2.7.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	31
2.7.7 Evaluaciones reológicas	31
Capítulo III Resultados	
3.1 Espectroscopia de Ultravioleta-visible (UV-vis)	33
3.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	41
3.3 Difracción de Rayos X (DRX)	49
3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	56
3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM) y análisis EDS	62
3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	70
3.7 Evaluaciones Reológicas	79
3.7.1 Análisis reológico de crudo AGT-20	79
3.7.2 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's-Ni F-127	81
3.7.3 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's-Ni PVP	82
3.7.4 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's-Fe F-127	83
3.7.5 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's-Fe PVP	85
3.7.6 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's Ni-Fe	86
Conclusiones	88
Bibliografía	90
Anexo A Estabilización de coloides	96
Anexo B Anfífilos, tensoactivos y surfactantes	100
Anexo C Técnicas de caracterización	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Diferentes escalas de tamaño	2
1.2	Generación progresiva de nanoestructuras rectangulares	3
1.3	Métodos de preparación de nanopartículas metálicas	5
1.4	Esquema de interacción del ión metálico con el polímero	9
1.5	Diferentes modelos de estructuras bimetálicas	12
1.6	Estructura molecular del PVP	13
1.7	Estructura molecular del F-127	14
2.1	Diagrama de flujo general de experimentación	19
2.2	Baño de ultrasonido	21
2.3	Centrifuga	21
2.4	Estufa de vacío	21
2.5	Arreglo experimental de la reacción de NP's de Ni	22
2.6	Diagrama de flujo de síntesis de nanopartículas monometálicas coloidales de Ni	23
2.7	Arreglo experimental de la reacción de NP's de Fe	24
2.8	Diagrama de flujo de síntesis de nanopartículas monometálicas coloidales de Fe	25
2.9	Diagrama de flujo de síntesis de nanopartículas bimetálicas coloidales de Fe-Ni	26
2.10	Diagrama de flujo de purificación de las nanopartículas	27
2.11	Diagrama de flujo de preparación de emulsiones crudo/nanopartículas	28
3.1	UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's-Ni F-127	34
3.2	UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's-Ni PVP	35
3.3	UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's-Fe F-127	36
3.4	UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's-Fe PVP	37
3.5	UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's Ni-Fe F-127	38
3.6	UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's Ni-Fe PVP	38
3.7	FT-IR de la molécula de F-127	41

Figura	Descripción	Página
3.8	FT-IR de la molécula de PVP	42
3.9	FT-IR de F-127 y nanopartículas de Ni	43
3.10	FT-IR de F-127 y nanopartículas de Fe	44
3.11	FT-IR de PVP y nanopartículas de Ni	45
3.12	FT-IR de PVP y nanopartículas de Fe	46
3.13	FT-IR de F-127 y nanopartículas de Ni-Fe	47
3.14	FT-IR de PVP y nanopartículas de Ni-Fe	48
3.15	Difractograma de NP's-Ni FB	49
3.16	Difractograma de NP's-Ni PB	51
3.17	Difractograma de NP's-Fe FC	52
3.18	Difractograma de NP's-Fe PC	53
3.19	Difractograma de NP's Ni-Fe FB	55
3.20	Difractograma de NP's Ni-Fe PB	55
3.21	Micrografía TEM de NP's-Ni FB (200000X) con su histograma	56
3.22	Micrografía TEM de NP's-Ni PB (200000X) con su histograma	57
3.23	Micrografía TEM de NP's-Fe FA (300000X) con su histograma	58
3.24	Micrografía TEM de NP's-Fe FB (300000X) con su histograma	59
3.25	Micrografía TEM de NP's-Fe FC (200000X) con su histograma	59
3.26	Micrografía TEM de NP's-Fe PA (200000X) con su histograma	60
3.27	Micrografía TEM de NP's-Fe PB (300000X) con su histograma	61
3.28	Micrografía TEM de NP's-Fe PC (300000X) con su histograma	61
3.29	Micrografía STEM de NP's-Ni FB (EDS)	62
3.30	Análisis elemental EDS de NP's-Ni FB	63
3.31	Micrografía STEM de NP's-Fe FC	64
3.32	Micrografía STEM de NP's-Fe FC (EDS)	65
3.33	Análisis elemental EDS de NP's-Fe FC	66
3.34	Micrografía STEM de NP's-Fe PA	67
3.35	Micrografía STEM de NP's-Fe PA (EDS)	68
3.36	Análisis elemental EDS de NP's-Fe PA	69
3.37	Imagen HRTEM de NP's-Ni F-127	70

Figura	Descripción	Página
3.38	Patrón SAED obtenido de NP's Ni (1 y 2) F-127	71
3.39	Imágen HRTEM de nanopartícula de óxido de hierro (F-127) de tipo esfera	72
3.40	Imágen HRTEM de nanopartícula de óxido de hierro (F-127) de tipo prisma triangular	73
3.41	Imágen HRTEM de nanopartículas de óxido de hierro (F-127) de tipo cúbica	73
3.42	Imagen TEM de las nanopartículas de Fe-O (F-127)	74
3.43	Patrón de difracción electrónica de las nanopartículas de Fe-O (F-127)	75
3.44	Imágenes HRTEM de nanopartículas de óxido de hierro (PVP) de tipo esfera e irregular	76
3.45	Imágenes HRTEM de nanopartículas de óxido de hierro (PVP) de tipo irregular	77
3.46	Gráfica del crudo (AGT-20) y crudo con solvente (AGT-20S)	80
3.47	Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's-Ni F-127	81
3.48	Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's-Ni PVP	83
3.49	Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's-Fe F-127	84
3.50	Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's-Fe PVP	86
3.51	Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's Ni-Fe	87
A.1	Estabilización electrostática de partículas metálicas coloidales	96
A.2	Estabilización estérica de partículas metálicas coloidales	96
A.3	Estabilización electroestérica de partículas metálicas coloidales	97
B.1	Estructura química de un anfífilo	99
C.1.1	Espectro electromagnético	102
C.1.2	Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas	103
C.1.3	Esquema de un espectrofotómetro de diodos	105
C.1.4	Espectrómetro Cintra 303	105
C.2.1	Componentes básicos de un espectrofotómetro FT-IR	107
C.2.2	Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100	108

Figura	Descripción	Página
C.3.1	Un haz de rayos X genera un ángulo con un conjunto de planos con un espaciado interplanar	110
C.3.2	Difractómetro Rigaku Ultima IV	111
C.4.1	Interacción del haz de electrones con la muestra	113
C.4.2	Estructura de un microscopio TEM	114
C.4.3	Porta muestra utilizado en un microscopio TEM	116
C.4.4	Proceso de formación de la imagen de la muestra	117
C.4.5	Microscopio JEOL TEM 1230	117
C.4.6	Microscopio JEOL TEM 2010	117
C.4.7	Microscopio Hitachi STEM S550	118

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2.1	Función de los reactivos utilizados en el desarrollo de nanopartículas	20
3.1	Nomenclatura de las nanopartículas	32
3.2	Diferentes valores de las λ_{spr} para las nanopartículas de Ni y Fe	40
3.3	Patrón de difracción de rayos X de NP's-Ni con estructura tetragonal	50
3.4	Tamaño de partícula calculado mediante la ecuación de Scherrer	54
3.5	Porcentaje atómico de NP's-Ni FB	63
3.6	Porcentaje atómico de NP's-Fe FC	66
3.7	Porcentaje atómico de NP's-Fe PA	69
3.8	Distancias interplanares y planos de NP's-Ni tetragonal	71
3.9	Distancias interplanares y planos de NP's Fe-O (F-127)	74
3.10	Distancias interplanares (nm) basados en los anillos de las nanopartículas de Fe-O (F-127)	75
3.11	Distancias interplanares y planos de NP's Fe-O (PVP)	78
3.12	Viscosidad del crudo sin disolvente y con disolvente T= 25 °C	80
3.13	Viscosidad del crudo con la adición de NP's-Ni F-127	82
3.14	Viscosidad del crudo con la adición de NP's-Ni PVP	82
3.15	Viscosidad del crudo con la adición de NP's-Fe F-127	84
3.16	Viscosidad del crudo con la adición de NP's-Fe PVP	85
3.17	Viscosidad del crudo con la adición de NP's Ni-Fe	87

NOMENCLATURA

Fórmula	Descripción
nm	Nanómetro
NP's	Nanopartículas
Ni	Níquel
Fe	Hierro
PVP	Polivinil(pirrolidona)
F-127	Pluronic F-127
SBA	Material mesoporoso
MCM	Material mesoporoso
NaBH ₄	Borohidruro de sodio
KBH ₄	Borohidruro de potasio
PVA	Alcohol de polivinilo
Au	Oro
Pt	Platino
Pd	Paladio
Ru	Rutenio
Ir	Iridio
Co	Cobalto
Mn	Manganeso
fcc	Cúbica centrada en las caras
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
K	Grados kelvin
°C	Grados Centígrados
SWCNT	Nanotubos de pared simple
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de níquel (II) hexahidratado
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Nitrato de hierro (III) nonahidratado
ETOH	Etanol
RPM	Revoluciones por minuto
O	Átomo de oxígeno

	Fórmula	Descripción
	JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
	Å	Angstrom
	d	Distancia interplanar
	hkl	Planos interplanares
	θ	Ángulo theta
	λ	Longitud de onda

RESUMEN

Durante los últimos años, la nanotecnología se ha desarrollado a pasos agigantados puesto que los materiales nanoestructurados tienen un amplio rango de aplicaciones. Dentro de estos materiales nanométricos, las nanopartículas de Ni y Fe así como de sus respectivos óxidos han sido objeto de numerosas investigaciones porque presentan propiedades magnéticas, electrónicas y catalíticas con aplicación a las aéreas biomédicas, electrónicas, descontaminación de aguas, entre otras.

De esta manera, la presente investigación comprendió la síntesis de nanopartículas de níquel y de óxidos de hierro por el método de reducción química coloidal utilizando un polímero (Pluronic F-127 o PVP) y un agente reductor (NaBH_4), una vez obtenidas las partículas se mezclaron para dar coloides del tipo Ni-Fe. Las nanopartículas se caracterizaron mediante: la espectroscopia de ultravioleta visible (UV-vis) determinó la aparición de las bandas de absorción de las NP's; la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) corroboró que la interacción entre las nanopartículas y el agente estabilizante ocurre a través de los grupos funcionales característicos de dichas moléculas; la difracción de rayos X (DRX) demostró que se obtuvieron nanopartículas de níquel tetragonal, magnetita y maghemita; la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron útiles para comprobar que se sintetizaron materiales a tamaños nanométricos; la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) confirmó lo obtenido por difracción de rayos X que se obtuvieron las fases de Ni tetragonal, magnetita y maghemita. Finalmente, las soluciones coloidales de nanopartículas se mezclaron con crudo AGT-20 a temperatura de 25 °C mediante agitación magnética con el objeto de que las nanopartículas disminuyeran la viscosidad, las evaluaciones reológicas se llevaron a cabo para determinar la viscosidad de las mezclas de crudo y nanopartículas confirmando que los nanomateriales reducen la viscosidad del crudo.

Los resultados fueron favorables debido a que se sintetizaron materiales a escala nanométrica y a que todas las nanopartículas disminuyeron la viscosidad en un rango de 75-87 % respecto a la viscosidad original del crudo.

ABSTRACT

In recent years, nanotechnology has developed by leaps and bounds because nanostructured materials have a wide range of applications. Within these nano materials, Ni, Fe and their respective oxides nanoparticles have been the subject of numerous investigations, these materials have magnetic, electronic and catalytic properties with application to biomedical, electronic, decontamination of water, among others.

Thus, the present research involved the synthesis of nanoparticles of nickel and iron oxides by the method of colloidal chemical reduction using a polymer (Pluronic F-127 or PVP) and a reducing agent (NaBH_4), after obtaining the particles they were mixed to give colloid Ni-Fe. The nanoparticles were characterized by: ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) determined the appearance of the absorption bands of the NP's; Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) confirmed that the interaction between the nanoparticles and the stabilizer occurs through the functional groups characteristic of these molecules; X-ray diffraction (XRD) showed that tetragonal nickel, magnetite and maghemite nanoparticles were obtained; Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were useful to verify that materials were synthesized to nanometer sizes; the high-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) confirmed the results obtained by X-ray diffraction that the tetragonal nickel, magnetite and maghemite phase were obtained. Finally, the colloidal nanoparticles solutions were mixed with crude AGT-20 at 25 ° C with magnetic stirring in order that nanoparticles could decrease the viscosity, the rheological evaluations were conducted to determine the viscosity of the crude and nanoparticles blends, these nanomaterials confirmed that reduce the viscosity of crude oil.

The results were favorable because materials were synthesized to nanoscale, and all nanoparticles decreased viscosity in a range of 75-87% from the original viscosity of crude oil.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología, una ciencia emergente, es la tecnología producida para obtener alta precisión y dimensiones ultra finas; su nombre se origina de la unidad de medida nanómetro y se amplía para incluir características tan grandes como 100 nm. La palabra nanotecnología fue introducida por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi en la conferencia titulada "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," estableciendo que "La nanotecnología consiste principalmente en el procesado, separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo, molécula por molécula." [1]. Un interés cada vez mayor está dedicado a las especies químicas de tamaño nanométrico. Las nanopartículas metálicas son en este aspecto de especial interés, debido a que poseen propiedades que pueden ser ampliamente explotadas, muestran propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas y catalíticas y se aplican actualmente en la catálisis y otros procesos químicos, la biología, la microelectrónica y la nanoelectrónica [2,3].

La fabricación de nanomateriales con un estricto control sobre el tamaño, la forma y la estructura cristalina ha inspirado la aplicación de nanoquímica a numerosos campos como la catálisis [4], la medicina [5] y la física [6]. Las propiedades intrínsecas de una nanopartícula metálica son determinadas principalmente por su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura. La catálisis es uno de los campos más importantes para su aplicación, debido a que las nanopartículas proporcionan una alta área específica que generan una mayor actividad mejorando drásticamente la eficiencia catalítica, además, estos sistemas muestran un gran potencial por la alta relación de átomos en la superficie disponibles para actuar en las transformación química de los sustratos [7].

Los métodos de síntesis de nanopartículas metálicas son de tipo físicos y químicos. La desventajas de los métodos físicos se encuentran en la obtención de tamaño de partícula no menor a 100 nm y a su costo elevado, características que hacen más rentable la síntesis por métodos químicos, los cuales utilizan diferentes estabilizadores; por ejemplo polímeros, surfactantes iónicos y líquidos iónicos, para evitar la aglomeración de las partículas durante el proceso de reducción [3].

Por tanto, esta investigación tiene como objetivo principal el desarrollo de nanopartículas metálicas de Ni, Fe y sus combinaciones a través de métodos químicos, mediante diferentes agentes estabilizantes de tipo poliméricos, como Pluronic F-127 y PVP, siendo este último considerablemente utilizado como estabilizador en la preparación de soluciones coloidales de nanopartículas metálicas y bimetálicas, tales como platino, cobre, paladio, cobre/paladio, oro/paladio, cobalto/platino. La interacción entre cada unidad de PVP y la nanopartícula es muy débil, pero la interacción colectiva se produce simultáneamente en toda la molécula de PVP con gran cantidad de grupos activos, es esta particularidad por la cual muchos tipos de nanopartículas metálicas pueden ser estabilizadas [8]. Así, las soluciones coloidales de nanopartículas se pueden emplear en la obtención de catalizadores soportados, tales como SBA, MCM, sílice, alúmina; para ser empleados en reacciones de hidrogenación, hidrosulfuración, entre otras.

I. ANTECEDENTES

1.1 Nanotecnología.

Las nanopartículas han estado presentes en nuestro entorno desde tiempos inmemoriales, la presencia de algunas NP's metálicas, concretamente de oro y plata se relacionan con las distintas coloraciones que se observan. En el año de 1959 el Premio Nobel de Física Richard P. Feynman dio una conferencia titulada "There's Plenty of Room at the Bottom" quien sugirió que algún día los dispositivos y materiales se podrían fabricar con especificaciones atómicas. Eric Drexler en 1986 introdujo el término "nanotecnología" en su libro "Engines of Creation" para describir la manipulación de átomos y moléculas individuales para crear estructuras complejas con especificaciones atómicas [9].

La nanotecnología es un campo de las ciencias dedicado al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas. El diseño y la aplicación de los nanomateriales incluyen sólidos y algunas veces líquidos en un rango de tamaño entre 1 y 100 nm, cuyas propiedades son definidas por las condiciones de tamaño y superficie y no sólo por las características de los materiales, la figura 1.1 muestra diferentes escalas de tamaños.

Nano- es un prefijo griego que indica una medida (enano), no un objeto, de manera que la nanotecnología se caracteriza por ser un campo esencialmente multidisciplinar, y cohesionado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja. Así, los materiales nanométricos son empleados en diferentes áreas como: electrónica, computación y almacenamiento de datos, salud y medicina [10], energía y medio ambiente [11], catálisis [12, 13], seguridad nacional, exploración espacial, robótica, entre otras.

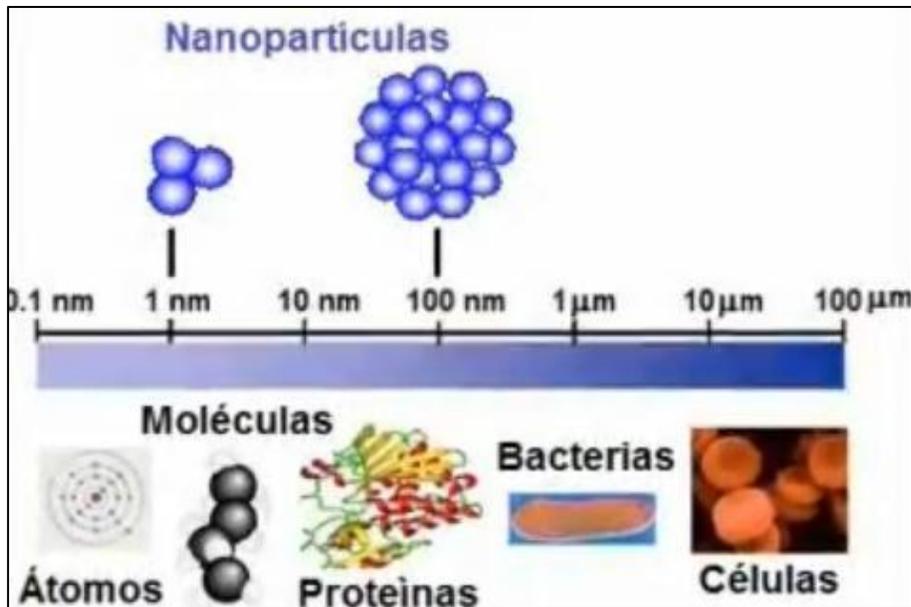


Figura 1.1 Diferentes escalas de tamaños. ^[14]

Cuando el tamaño o dimensión de un material es continuamente reducido de un tamaño grande a un tamaño microscópico, tal como metros o centímetros, mínimos cambios ocurren; pero si se disminuye a un tamaño de 100 nm se generan importantes cambios en sus propiedades. De acuerdo al número de dimensiones que se encuentran en el régimen nanométrico, los materiales se pueden clasificar de la manera siguiente: a) cuando todas las dimensiones del material son de gran tamaño se refiere a materiales tridimensionales que se encuentran en estado masivo; b) si una de las dimensiones se reduce mientras que las otras dos siguen siendo grandes se obtiene una estructura conocida como pozo cuántico (*quantum well*, término en inglés), la cual corresponde a materiales bidimensionales tales como películas delgadas; c) si dos dimensiones son reducidas y una dimensión sigue siendo grande, la estructura resultante se conoce como cable cuántico (*quantum wire*, término en inglés), la cual se relaciona a materiales unidimensionales como los nanoalambres y nanotubos; d) finalmente, si las tres dimensiones alcanzan un tamaño nanométrico se obtiene una estructura conocida como punto cuántico (*quantum dot*, término en inglés), dichas estructuras reciben el nombre de nanopartículas. La figura 1.2 representa la reducción de tamaño en la formación de nanoestructuras rectangulares [15].

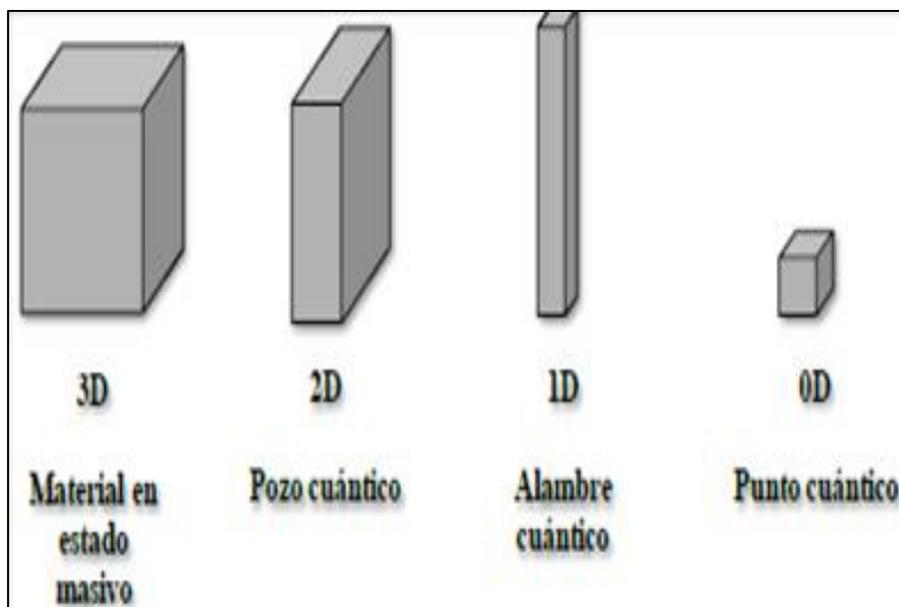


Figura 1.2 Generación progresiva de nanoestructuras rectangulares. ^[15]

1.2 Nanopartículas y métodos de síntesis.

1.2.1 Nanopartículas.

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas [16], electrónicas [17], magnéticas [18] y catalíticas [19], muchas de las cuales pueden ser elaboradas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis a una aplicación específica. Otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantenerse su tamaño y su forma en función del tiempo.

1.2.2 Métodos de síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanoestructuras suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones “de arriba hacia abajo” (*top-down*, término en inglés) y las aproximaciones “de abajo hacia arriba” (*bottom-up*, término en inglés), también conocidos como métodos físicos y químicos, respectivamente. La primera aproximación consiste en la división de sólidos máscicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, además están muy limitados a la obtención de tamaños menores de 100 nm. La segunda aproximación consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución a partir de procedimientos químicos. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas [20]. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no soportadas. El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas [3].

Existen ventajas y desventajas en ambos enfoques. El principal problema con los métodos físicos es la imperfección de la estructura superficial, dichas imperfecciones tienen un impacto significativo en las propiedades físicas y en las propiedades químicas de superficie de nanoestructuras y nanomateriales. Los métodos químicos son mencionados con mayor frecuencia en la literatura de la nanotecnología, por tanto, las variaciones en las rutas de síntesis dan diferencias en la composición química, cristalinidad y estructura de las nanopartículas. Aunque el enfoque “de abajo hacia arriba” no es nada nuevo, juega un papel importante en la fabricación y procesamiento de nanomateriales; éste promete una mejor oportunidad de obtener nanoestructuras con menos defectos y una composición química más homogénea, porque es impulsado por la reducción de la energía libre de Gibbs, así, las nanoestructuras y nanomateriales producidos están más cerca de un estado de equilibrio termodinámico [21]. La figura 1.3 muestra los dos métodos utilizados para la síntesis de nanopartículas.

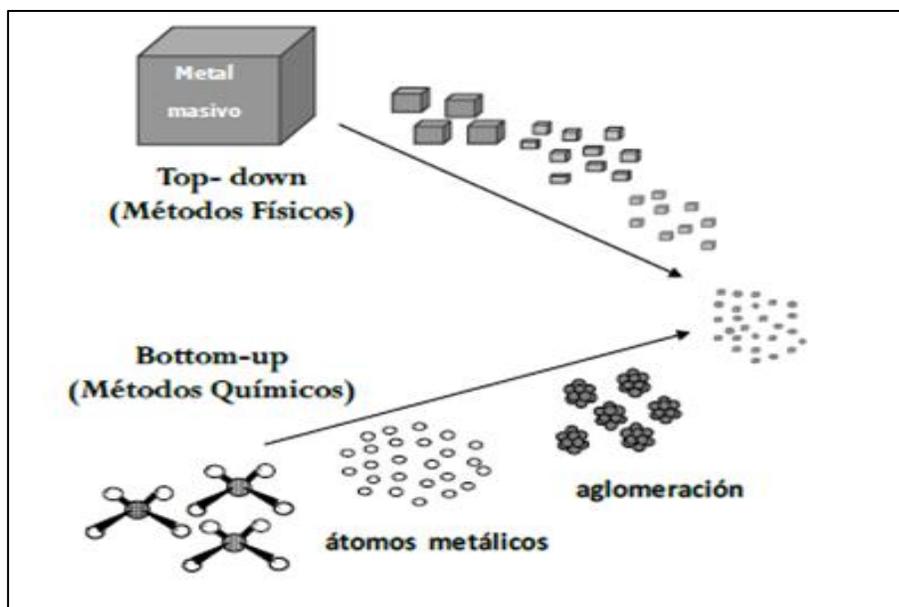


Figura 1.3 Métodos de preparación de nanopartículas metálicas. ^[22]

Existen varios métodos que utilizan la aproximación “de arriba hacia abajo”, los más representativos son:

La evaporación térmica consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) consiste en la reacción o descomposición de uno o varios compuestos volátiles en el interior de una cámara de vacío o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.

La preparación de clusters gaseosos, que utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra- alto vacío.

La implantación de iones, que consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada.

La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico.

Los métodos de aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas.

Los métodos más representativos de esta aproximación son:

El método coloidal, este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante.

Reducción fotoquímica y radioquímica, la síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas.

La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radicación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 10³-10⁴ eV.

Irradiación con microondas, esta técnica produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material [20].

1.2.3 Nanopartículas metálicas: método coloidal.

La palabra “coloide” fue introducida por primera vez por Graham en 1861 para describir una sedimentación muy lenta y a un estado no cristalino, dos características aparentes de soluciones acuosas constituidas por compuestos que no son totalmente solubles en agua, como ejemplo cloruro de plata y oro. Los coloides están compuestos de suspensiones de una fase líquida o sólida en una segunda fase líquida [23]. Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una suspensión coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas.

Las suspensiones coloidales pueden ser realizadas por varios métodos permitiendo la obtención de varias distribuciones de partículas, sin embargo, para cualquier tipo de procedimiento es necesario usar un agente estabilizante para prevenir la agregación de los coloides en partículas de mayor tamaño. Existen cinco métodos principalmente usados en la síntesis de coloides de metales de transición: a) reducción química de sales metálicas, b) descomposición térmica, fotoquímica y sonoquímica, c) reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos, e) síntesis del metal en fase vapor, y e) reducción electroquímica.

En esta investigación se utiliza el método de reducción química de sales metálicas para la obtención de nanopartículas. El primer reporte en reducción química de sales de metales de transición fue establecido por Michel Faraday en 1857, Faraday creó dispersiones coloidales de oro, que hoy en día aún permanecen estables [24]. Existe una amplia variedad de agentes reductores que pueden ser usados para sintetizar suspensiones coloidales: gases como hidrógeno o monóxido de carbono, hidruros o sales como borohidruro de sodio o citrato de sodio y solventes como alcoholes. La reducción de sales de metales de transición con hidruros (NaBH_4 y KBH_4) es el método más usado ampliamente para la generación de suspensiones acuosa de metales. Los agentes estabilizantes usados son surfactantes o polímeros solubles en agua (PVP, PVA, entre otros). Los surfactantes pueden ser catiónicos, aniónicos o no iónicos [23].

La síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas, que utilizan un agente estabilizante, se realizan en dos etapas:

- Reducción de los iones metálicos a átomos de valencia cero
- Coordinación del agente estabilizador con la nanopartícula metálica

El proceso de reducción tiene lugar antes o después de la interacción entre los iones metálicos y el polímero. Si la reducción de los iones se realiza antes de la interacción con el polímero, los parámetros como: estructura, forma, tamaño y composición de las partículas obtenidas, estarán determinados por las condiciones de reducción. Por el contrario, si la

reducción se desarrolla después de la interacción, las fuerzas interactivas entre el ion metálico y el polímero afectarán el proceso de crecimiento, controlando de esta forma los parámetros de las partículas. Los átomos metálicos así producidos estarán sometidos bajo interacciones hidrofóbicas con el polímero estabilizante formando un “complejo polímero-metal”, como se muestra en la figura 1.4.

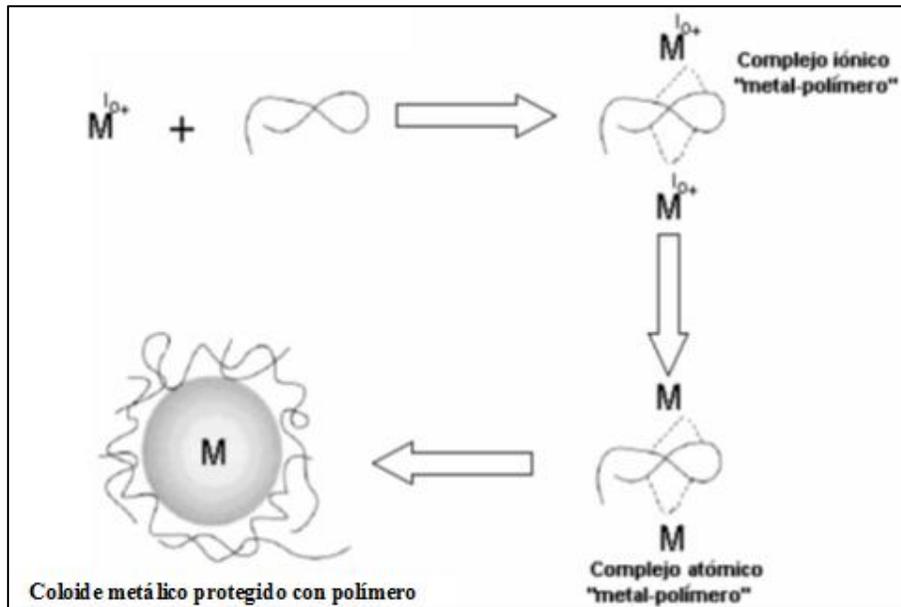


Figura 1.4 Esquema de interacción del ión metálico con el polímero. [25]

1.3 Nanopartículas: nucleación y crecimiento.

Las etapas de nucleación y crecimiento en la síntesis de soluciones coloidales se han estudiado desde 1950 con V. Lamer y R. Dinegar [26] en donde establecieron que la separación de las etapas de nucleación y crecimiento dan como resultado la monodispersidad.

Turkevich estableció en 1951 [27], la nucleación se define como el proceso en el cuál una partícula discreta de una nueva fase forma un sistema de una sola fase. El crecimiento se define como el proceso en el cuál el material adicional se deposita sobre esta partícula causando un incremento en su tamaño.

Las etapas de nucleación y crecimiento son las responsables de los cambios en los parámetros de tamaño, forma y estructura; los cuáles modifican las propiedades catalíticas, ópticas, magnéticas, electrónicas, entre otras, de los nanomateriales. Para la síntesis de nanopartículas con una distribución de tamaño uniforme es mejor si todos los núcleos son formados al mismo tiempo. En este caso, todos los núcleos tendrán el mismo o similar tamaño. De esta manera, todos los núcleos alcanzarán el mismo crecimiento. Consecuentemente, nanopartículas monodispersas pueden ser obtenidas.

En la práctica, para lograr una nucleación aguda, la concentración de las especies de crecimiento se incrementa abruptamente a una sobresaturación muy alta y luego es llevada rápidamente por debajo de la concentración mínima para la nucleación. Por debajo de esta concentración, no se forman nuevas formas de núcleos, mientras que los núcleos existentes continúan creciendo hasta que la concentración de las especies de crecimiento se reduce a la concentración de equilibrio. La distribución del tamaño de las nanopartículas se puede alterar aún más en el proceso de crecimiento subsiguiente. La distribución del tamaño de los núcleos iniciales puede aumentar o disminuir dependiendo de la cinética del proceso de crecimiento. La formación de nanopartículas de tamaño uniforme se puede lograr si el proceso de crecimiento se controla apropiadamente.

Los tiempos de nucleación cortos son el requisito para la formación de nanopartículas monodispersas. Si la etapa de nucleación y crecimiento se traslapan se obtiene una amplia distribución de tamaños de partículas. Después de la nucleación, la formación del tamaño de partícula depende únicamente de la energía superficial del metal. Si ésta es significativamente mayor que la pérdida de entropía, el crecimiento de partículas tiende a sufrir un mecanismo llamado “maduración de Ostwald” o coalescencia que ampliará la distribución de tamaños y causará polidispersidad. Si la reacción se detiene en esta etapa, las partículas resultantes serán polidispersas. En la práctica, la forma más efectiva para separar la nucleación del crecimiento es la rápida inyección de agentes reductores fuertes como hidruros [28].

1.4 Influencia de los agentes reductores.

El tamaño y la distribución de un coloide metálico varía significativamente con los tipos de reactivos de reductores utilizados en la síntesis. En general, una reacción de reducción fuerte promueve una velocidad de reacción rápida y favorece la formación de nanopartículas más pequeñas. Un agente reductor débil induce una velocidad de reacción lenta y favorece la formación de partículas relativamente grandes. Sin embargo, una reacción lenta puede resultar en una distribución más amplia o más estrecha de tamaño. Si la reacción lenta conduce a la formación continua de nuevos núcleos o núcleos secundarios, se obtendría una distribución de tamaño amplia. Por otro lado, si no se produce más nucleación o una nucleación secundaria, una reacción de reducción lenta conduciría a un crecimiento limitado de difusión, ya que el crecimiento de los núcleos sería controlado por la disponibilidad de los átomos cero valentes. Por tanto, la distribución de tamaños será estrecha.

S. Shankar y col., reportaron la síntesis de nanopartículas de plata en donde estudian el efecto de la concentración del agente reductor y establecen que a mayor cantidad de agente reductor el tamaño de las nanopartículas fue menor [29].

1.5 Polímeros como estabilizadores de nanopartículas.

Los polímeros proporcionan estabilización a las NP's metálicas, no sólo por la estabilización estérica, sino también por la unión de la nanopartícula a la superficie de polímero por el heteroátomo, interpretando el papel de ligando. El PVP es el polímero más comúnmente usado para la estabilización de NP y la catálisis, porque cumple con la estabilización estérica y de ligandos. Algunos otros polímeros usados como agentes estabilizadores son: poli(urea), poli(acrilonitrilo), acetato de celulosa, nitrato de celulosa, entre otros [30].

S. M. Huang y col., sintetizaron nanopartículas de plata utilizando PVP como agente estabilizante, citrato trisódico dihidratado como agente reductor y establecen que variando las cantidades de éste se puede controlar la morfología de los nanocristales de plata [31].

Y. Yan y col., reportaron la síntesis de nanoplatos de plata utilizando PVP como agente estabilizante, citrato trisódico dihidratado como agente reductor y establecen que no obtuvieron diferencia en la morfología de los nanocristales de plata variando la concentración del polímero, pero se debe mencionar que la concentración fue mucho mayor que la concentración utilizada por Huang [32].

Los tipos de estabilización coloidal se describen en el anexo A.

1.6 Nanopartículas coloidales bimetálicas.

Los coloides bimetálicos están constituidos de dos metales distintos. Tales compuestos muestran a menudo una mejor actividad y selectividad en comparación con los coloides monometálicos. Estas nuevas propiedades pueden ser debidas a una sinergia entre los dos metales que forman partículas. La preparación de estos materiales bimetálicos puede llevarse a cabo ya sea por reducción simultánea o sucesiva de dos precursores metálicos. La figura 1.5 muestra diferentes modelos de estructuras bimetálicas.

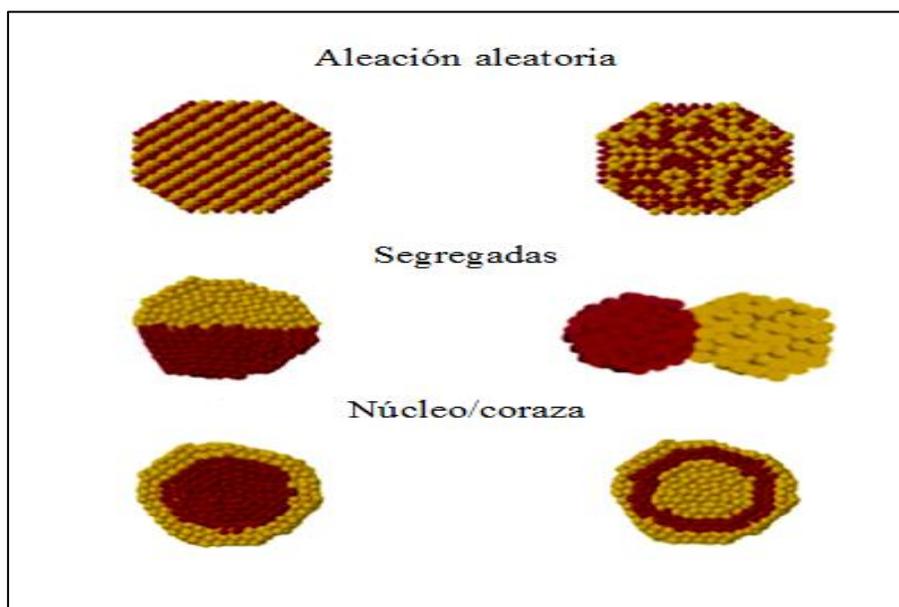


Figura 1.5 Diferentes modelos de estructuras bimetálicas. [33]

Co-reducción o reducción simultánea. Las nanopartículas bimetálicas tipo aleación son preparadas por este método, los diferentes iones metálicos son mezclados al mismo tiempo. Este procedimiento está más ampliamente difundido ya que es fácil de implementar.

Reducción sucesiva o en etapas. Las nanopartículas bimetálicas de estructura núcleo/coraza se preparan con este método, este procedimiento implica la reducción de los primeros iones metálicos, seguida por la reducción de los segundos iones metálicos. Estos segundos metales se depositan en la superficie completa de los primeros metales.

1.7 Polivinilpirrolidona (PVP).

La polivinilpirrolidona (PVP), también llamado comúnmente polividona o povidona, es un polímero soluble en agua, alcoholes, amidas y aminas, que se obtiene a partir del monómero 1-vinil-2-pirrolidona, desarrollado a finales de 1930, por polimerización vinílica por radicales libres. El PVP es un polvo higroscópico blanco [34, 35]. La figura 1.6 representa la estructura molecular del PVP.

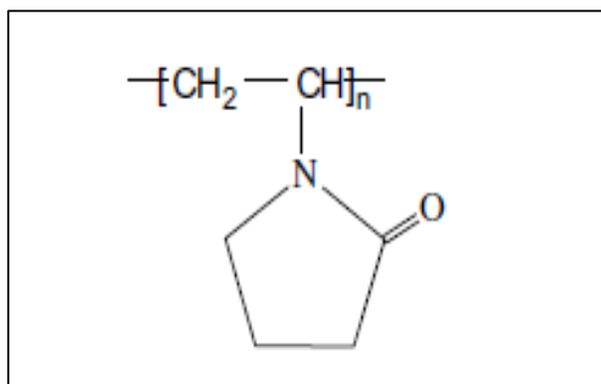


Figura 1.6 Estructura molecular del PVP. [36]

Presenta las siguientes características:

- Es un homopolímero, proviene de un único tipo de monómero
- Es soluble en agua y otros solventes polares
- Fórmula molecular es $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$

- Peso molecular se encuentra en un rango amplio de unos miles a millones
- Densidad es 1.2 g/cm³ y su punto de fusión es 150-180°C
- Empleado como surfactante: molécula anfifílica o anfipática, es decir, posee un extremo hidrofóbico (no polar) e hidrofílico (polar)
- Es un surfactante no iónico
- Es bastante inerte en la reacción fisiológica. Pesos moleculares altos que no pasan fácilmente a través de la mayoría de las membranas del cuerpo

1.8 Pluronic F-127.

Los copolímeros tribloque de poli(óxido de etileno), (PEO)-poli(óxido de propileno), (PPO)-poli(óxido de etileno), (PEO) son producidos en la secuencia PEO-PPO-PEO o PPO-EO-PPO y son conocidos comercialmente como “Pluronic” o “Poloxamers”. En particular el Pluronic F-127 o Poloxamer 407 ha recibido mucha atención debido a sus propiedades únicas de gelación termorreversibles las cuales tienen numerosas aplicaciones en farmacéutica, catálisis, entre otras [37-39]. La figura 1.7 muestra la estructura molecular del F-127.

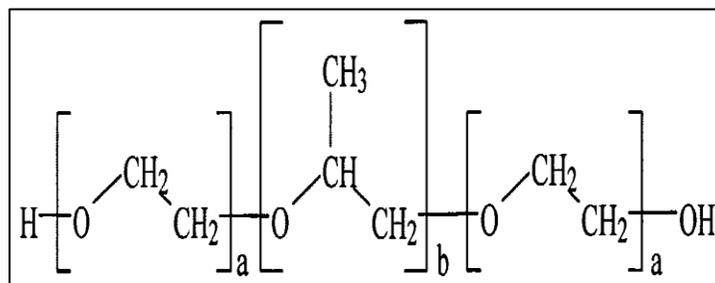


Figura 1.7 Estructura molecular del F-127. ^[40]

Presenta las siguientes características:

- Fórmula molecular es EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆
- Peso molecular de aproximadamente 12600
- Densidad de 1.05 g/cm³ y punto de fusión de 53-57 °C
- Empleado como surfactante: molécula anfifílica o anfipática, es decir, posee un extremo hidrofóbico (no polar) e hidrofílico (polar)

- Es un surfactante no iónico
- No es presenta riesgos de toxicidad

En el anexo B se explica la clasificación de anfífilo, tensoactivo y surfactante.

Hoy en día, existe una vasta cantidad de trabajos desarrollados sobre la síntesis de nanopartículas metálicas siendo en su mayoría investigaciones sobre metales como: Pt, Pd, Mo, Au, Ru, entre otros. Entre algunas de las investigaciones se mencionan las siguientes:

F. Bonet y col., en 1999 [41], sintetizaron nanopartículas de Au, Pt, Pd, Ru e Ir por reducción química de sus correspondientes especies metálicas ácido tetracloroáurico, ácido hexacloroplatínico, nitrato de paladio (III), cloruro de rutenio y ácido hexacloroirídico, respectivamente en etilenglicol. Se encontró que el tamaño medio de las nanopartículas fue de aproximadamente 10 nm y se controla mediante la variación de la concentración inicial del metal, la temperatura de reacción y la concentración de PVP. A excepción de Ir, la aglomeración de partículas de metal y sinterización fue impedida por la adición de PVP que ayuda a la dispersión de las partículas.

Manoranjan Pattanaik y col., en 2000 [42], estudiaron el comportamiento de adsorción de polivinilpirrolidona (PVP) en la superficie de óxidos como caolinita, dióxido de titanio, óxido de hierro y alúmina, mediante electrocinética y medición de la densidad de adsorción. Se establece que el mecanismo de adsorción es una interacción ácido-base entre la superficie del sustrato y segmentos del polímero.

Szu-Han Wu y col., en 2002[43], reportaron la síntesis de NP's de Ni con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). El procedimiento consistió en disolver cloruro de níquel (II) en etilenglicol, posteriormente se agregó hidracina e hidróxido de sodio. La reacción se realizó a 60 °C y en agitación. Los análisis TEM proporcionaron una distribución de nanopartículas de 9.2 nm de diámetro.

Shouheng Sun y col., en 2003[44], sintetizaron nanopartículas monodispersas de MFe_2O_4 , (M= Fe, Co, Mn), a partir de acetilacetonato de hierro (III), con 1,2-hexadecanodiol en presencia de ácido oleico y oleiamina. Esta síntesis les permitió obtener nanopartículas de Fe_3O_4 (magnetita) de 4, 6 y 8 nanómetros. Reacciones similares se llevaron a cabo con acetilacetonato de cobalto (II) y acetilacetonato de manganeso (II) para la síntesis de nanopartículas monodispersas de $CoFe_2O_4$ (3, 10, 20 nm) y $MnFe_2O_4$ (7 y 18 nm).

Jinghong Ma y col., en 2004 [45], reportaron la síntesis de catalizadores de nanoclusters PVP-Pt soportados sobre zeolitas para la conversión de metano en hidrocarburos superiores a baja temperatura. Las nanoclusters de Pt fueron preparadas mediante la reducción de la sal de platino con una solución alcohólica que contiene PVP en presencia del soporte de zeolita. La reducción de estos catalizadores se llevó a cabo con hidrógeno in situ a 623 K por 2 horas. La reacción se realizó con un flujo de metano a presión atmosférica a 453 K.

Fatemeh Davar y col., en 2009 [46], investigaron la síntesis de NP's de Ni y NiO mediante la descomposición térmica del (2-hidroxiacetofenato) de níquel (II) en oleiamina y trifenilfosfeno (TPP) a 245 °C. Posteriormente, se agregó etanol para precipitar y obtener los polvos de nanopartículas de níquel. Finalmente, los polvos se oxidaron en aire para formar las nanopartículas de óxidos de níquel. Los tamaños promedios de las NP's fueron de 14-22 nm. La estructura de las NP's de Ni fue fcc.

L. A. Cano y col., en 2009 [47], desarrollaron nanopartículas monodispersas de óxidos de hierro de 4 nm. Las NP's se sintetizaron a partir de acetilacetonato de hierro (III) con 1,2-hexadecanodiol en presencia de oleiamina. La reacción se realizó en agitación a 200 °C en flujo de nitrógeno. Las especies obtenidas fueron magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$).

Sanjay Kumar Singh y col., en 2011 [48], reportaron la síntesis de aleación de nanopartículas de Ni-Fe para ser utilizadas como catalizadores de la reacción de descomposición de hidracina hidratada para la formación de hidrógeno. Las sales precursoras fueron cloruro de níquel (II) y sulfato de hierro (II), ambas sales se mezclaron en agua; después, se agregó una solución acuosa de $NaBH_4$ en presencia de CTAB.

N. R. Nik Roselina y col., en 2012 [49], estudiaron la formación y aglomeración de nanopartículas de Ni. La síntesis se desarrolló a partir de cloruro de níquel (II) hexahidratado, hidracina monohidratada e hidróxido de sodio disolviéndolos en etilenglicol a 60 °C. Las muestras se realizaron a relaciones molares de 5, 10, 20 y 30 de hidracina/Ni(+2). Los análisis de TEM mostraron que a mayor relación molar hidracina/Ni(+2) se incrementa la velocidad de reacción pero el grado de aglomeración también incrementa siendo desfavorable en la preparación de nanopartículas de Ni. La estructura de las NP's de Ni fue fcc.

Toshio Itoh y col., en 2013 [50], investigaron las nanopartículas core-shell de cerio/PVP incorporadas en películas poliméricas. El núcleo de la nanopartícula es el cerio y la envoltura es el PVP y el diámetro se controla por la cantidad de PVP. Las nanopartículas se dispersaron en triacrilato de pentaeritritol (PETA).

Jeremy A. Bau y col., en 2014 [51], reportaron la síntesis de nanopartículas bimetálicas de óxidos de Ni/Fe por la descomposición de oleatos de níquel y hierro en 1-octadeceno y ácido oleico. La descomposición se desarrolló en 2 etapas: primero se llevó la mezcla a 110 °C y en la segunda etapa se mantuvo a 305 °C por 20 min. Los nanomateriales presentaron tamaños de partículas menores a 12 nm y morfologías de esferas, cubos y estrellas.

Maria E. Matera y col., en 2015 [52], sintetizaron nanocubos de óxido de hierro a partir de 1 mmol de acetyl acetato de hierro (III), 4 mmol de ácido decanoico y 18 ml de éter dibencílico disueltos en 7 ml escualeno. La mezcla se desgasificó durante 120 min a 65 °C, después se llevó a 200 °C (3 °C/min) y se mantuvo por 2.5 horas. Finalmente, la temperatura se incrementó a razón de 7 °C/min hasta 310 °C por 1 hora. Los nanocubos presentaron un tamaño de 23 nm aproximadamente.

Emanuela Tamburri y col., en 2015 [53], estudiaron los mecanismos de nucleación y crecimiento involucrados en el proceso de electrodeposición de nanopartículas de Ni en fibras macroscópicas y nanotubos (SWCNT). La solución utilizada para la formación de NP's estuvo constituida por 10 mM Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O, 2 mM NiCl₂·6H₂O y 2 mM H₃BO₃.

Raid A. Ismail y col., en 2015 [54], reportaron la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (α -Fe₂O₃) por ablación laser en dodecil sulfato de sodio y dimetilformamida durante 30 min. Las nanopartículas obtuvieron valores de 70-100 nm.

II. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el procedimiento empleado en la síntesis y caracterización de las nanopartículas de Ni, Fe y Ni-Fe en donde se utilizó como agentes estabilizantes al F-127 y PVP y NaBH_4 como agente reductor; además, se presenta la evaluación catalítica de las nanopartículas en la reducción de viscosidad del crudo pesado Aguacate 20. Como se muestra en la figura 2.1.

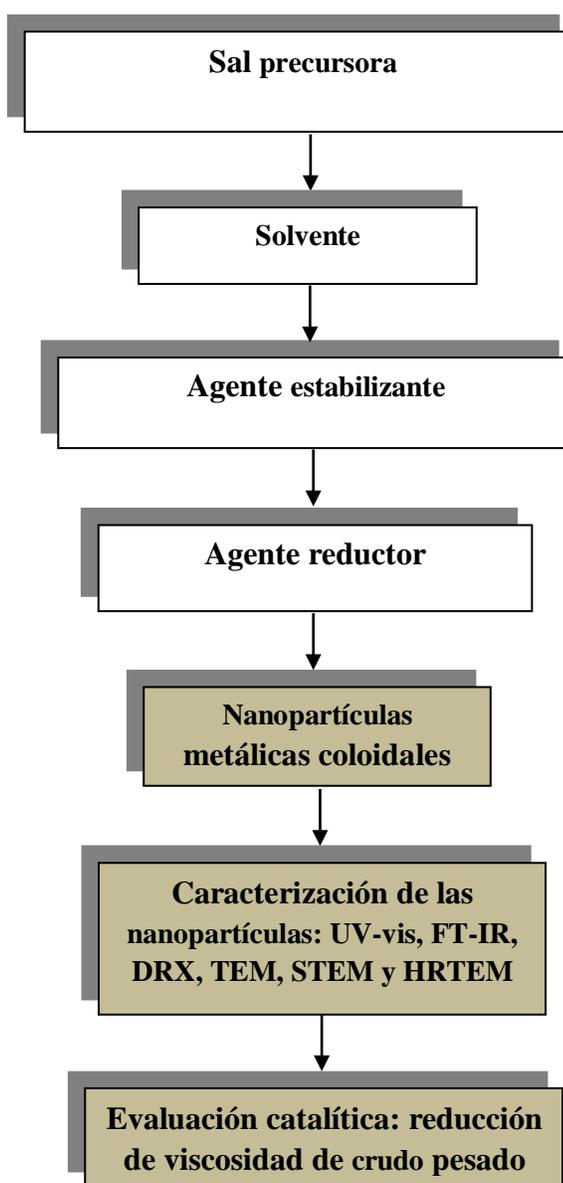


Figura 2.1 Diagrama de flujo general de experimentación.

La tabla 2.1 proporciona la función que desempeña cada reactivo utilizado en el desarrollo de las nanopartículas de Ni, Fe y Ni-Fe.

Tabla 2.1 Función de los reactivos utilizados en el desarrollo de nanopartículas.

Clave	Fórmula	Descripción
Ni(NO₃)₂	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sal precursora
Fe(NO₃)₃	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Sal precursora
F-127	Pluronic F-127	Agente estabilizante
PVP	Polivinilpirrolidona	Agente estabilizante
NaBH₄	NaBH ₄	Agente reductor
ETOH	C ₂ H ₆ O	Solvente

2.1 Reactivos y equipos utilizados en la síntesis de NP's de Ni, Fe y Ni-Fe.

Los reactivos utilizados son: nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O) (Aldrich Chemistry, ≥ 99.999 %), nitrato de hierro (III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O) (Sigma Aldrich, ≥ 99.99 %), Pluronic F-127 (Sigma Aldrich), PVP (10,000 wt) (Sigma Aldrich), borohidruro de sodio (NaBH₄) (Fluka Analytical, ≥ 99%) y etanol (Fermont, ≥ 99.9 %).

Los equipos utilizados en la síntesis y purificación de los materiales son: baño ultrasonido (Crest Ultrasonics, figura 2.2), centrifuga (Hettich Zentrifugen, figura 2.3) y estufa de vacío (Thermo scientific, figura 2.4).



Figura 2.2 Baño de ultrasonido.



Figura 2.3 Centrífuga.



Figura 2.4 Estufa de vacío.

2.2 Síntesis de nanopartículas de Ni mediante el uso de dos surfactantes F-127 y PVP.

En la literatura existen muchos métodos de síntesis de nanopartículas en los que se ha determinado que al variar las cantidades de los reactivos, la temperatura, el tiempo de reacción, entre otros factores, se obtienen distintas morfologías de los nanomateriales [27-32]. Las nanopartículas monometálicas de Ni se sintetizaron mediante el proceso de reducción química de sales metálicas, se eligió este método porque es de bajo costo y de fácil implementación, la figura 2.5 muestra el arreglo experimental utilizado en la reacción. El procedimiento consistió en disolver 50 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etanol en un baño de ultrasonido, el color de la solución fue verde claro. Después, se agregó F-127 o PVP con la relación másica de 1:2.5 referente al metal y se mantuvo en el baño de ultrasonido, la adición del polímero es con la finalidad de evitar que las nanopartículas se aglomeren. Posteriormente, se adicionó NaBH_4 como agente reductor y la solución cambió al instante a color negro

indicando la reacción de reducción de Ni^{+2} [55], las cantidades añadidas del agente reductor variaron en la relación másica de 1:4, 1:8 y 1:12 referente al metal. La reacción se mantuvo en el baño de ultrasonido. La temperatura de reacción fue de 50 °C en todas las etapas. La figura 2.6 representa el diagrama de flujo del experimento.



Figura 2.5 Arreglo experimental en la reacción de NP's de Ni.

La reacción global ideal propuesta de la reducción del Ni se muestra en la ecuación 2.1:



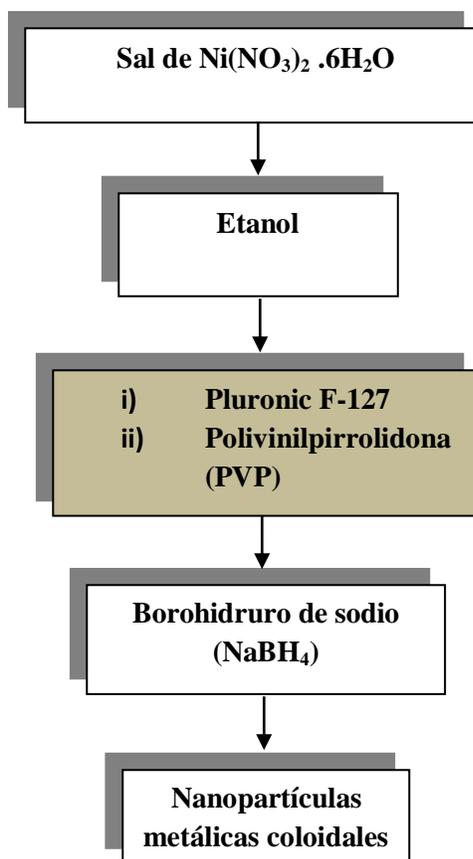


Figura 2.6 Diagrama de flujo de síntesis de nanopartículas monometálicas coloidales de Ni.

2.3 Síntesis de nanopartículas de Fe mediante el uso de dos surfactantes F-127 y PVP.

Las nanopartículas monometálicas de Fe se sintetizaron mediante el proceso de reducción química de sales metálicas, la figura 2.7 muestra el arreglo experimental utilizado en la reacción. El procedimiento consistió en disolver 70 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en etanol en un baño de ultrasonido, el color de la solución fue anaranjada. Después, se agregó F-127 o PVP con la relación másica de 1:2.5 referente al metal y se mantuvo en el baño de ultrasonido, la adición del polímero es con la finalidad de evitar que las nanopartículas se aglomeren. Posteriormente, se adicionó NaBH_4 como agente reductor y la solución cambió al instante a

color café-rojo indicando la reacción de reducción de Fe^{+3} , las cantidades añadidas del agente reductor variaron en la relación másica de 1:4, 1:8 y 1:12 referente al metal. La reacción se mantuvo en el baño de ultrasonido. La temperatura de reacción fue de 50 °C en todas las etapas. La figura 2.8 corresponde el diagrama de flujo del experimento.



Figura 2.7 Arreglo experimental en la reacción de NP's de Fe.

La reacción global ideal propuesta de la reducción del Fe se presenta en la ecuación 2.2:



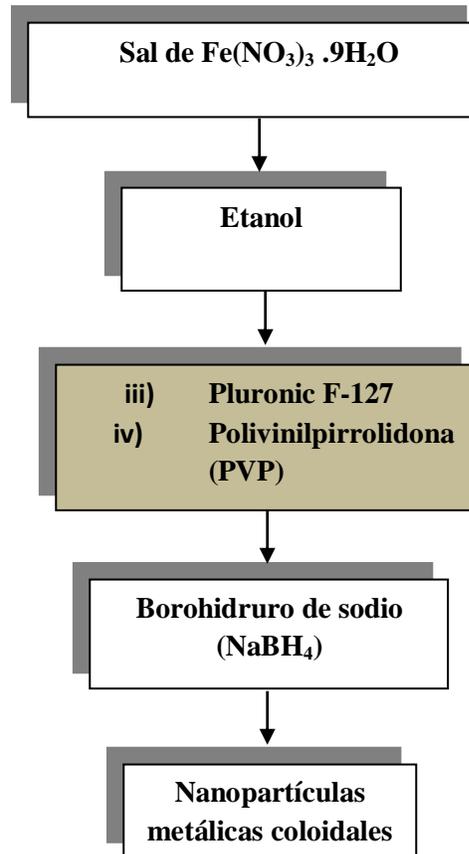


Figura 2.8 Diagrama de flujo de síntesis de nanopartículas monometálicas coloidales de Fe.

2.4 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Ni-Fe mediante el uso de dos surfactantes F-127 y PVP.

Las dispersiones coloidales de nanopartículas bimetálicas de Ni-Fe fueron sintetizadas mediante el mismo proceso descrito anteriormente. La diferencia sustancial es la mezcla de ambas soluciones coloidales. Es decir, las sales precursoras de nitrato de níquel hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el nitrato de hierro III noahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se utilizaron para la síntesis de NP's de Ni y Fe. Posteriormente, ambas soluciones coloidales se mezclaron por 30 min a 50°C . La figura 2.9 representa el diagrama de flujo del experimento.

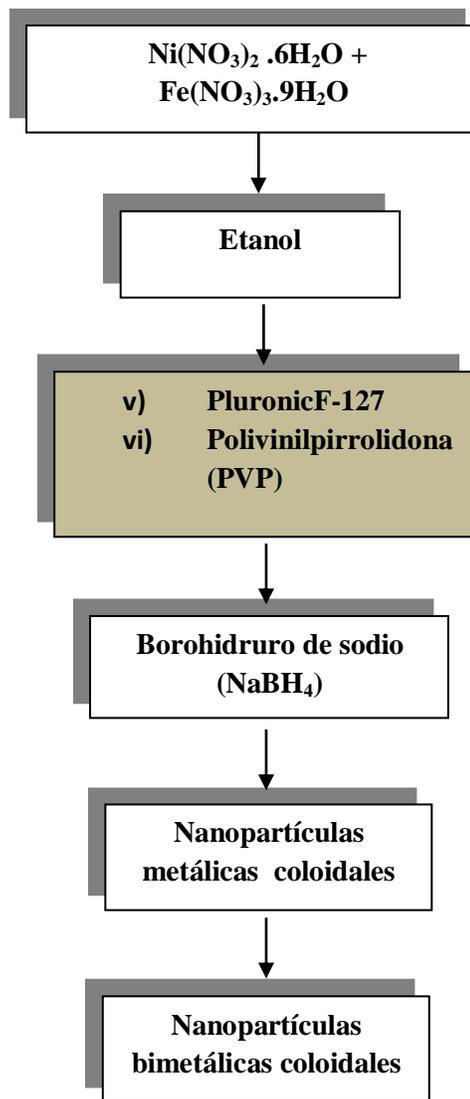


Figura 2.9 Diagrama de flujo de síntesis de nanopartículas bimetalicas coloidales de Ni-Fe.

2.5 Purificación y secado de los materiales obtenidos.

Finalmente obtenidas las dispersiones coloidales, el procedimiento siguiente es la purificación de las nanopartículas con el fin de eliminar las sales y el polímero que impiden una caracterización adecuada de las nanopartículas. El método de purificación utilizado se aplicó en las NP's de Ni, Fe y Ni-Fe para ambos agentes estabilizantes [56].

Las soluciones coloidales se enfriaron a temperatura ambiente, después la soluciones coloidales se lavaron con agua/etanol y se precipitaron en una centrifuga a 5000 rpm por 10 min. Finalmente, las nanopartículas se secaron a 80 °C. La figura 2.10 muestra el diagrama de flujo de purificación de las nanopartículas.

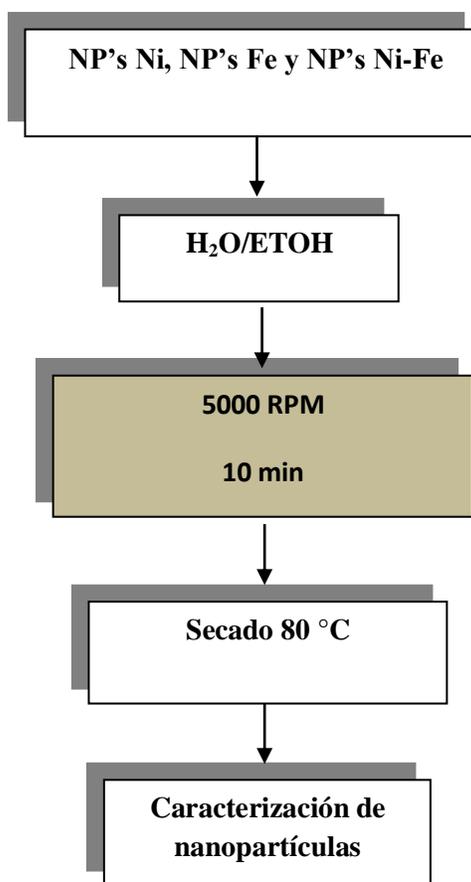


Figura 2.10 Diagrama de flujo de purificación de las nanopartículas.

2.6 Evaluación de las propiedades reológicas del crudo aguacate 20 con nanopartículas de Ni, Fe y Ni-Fe.

La materia prima utilizada fue el crudo pesado Aguacate 20 (AGT-20) el cual fue proporcionado por el Instituto Mexicano del Petroleo (IMP). Se estudio el efecto de la adición las partículas nanométricas previamente sintetizadas. El procedimiento consistió en realizar una emulsion crudo/nanoparticulas, estas mezclas se preparon disolviendo 15 gr de crudo AGT-20 con 5 ml de solucion de NP's con la ayuda de un agitador magnetico a temperatura ambiente (25°C). La figura 2.11 representa el diagrama de flujo de preparación de emulsiones crudo/nanopartículas. Posteriormente las emulsiones se caracterizarón mediante un réometro para determinar su viscosidad.

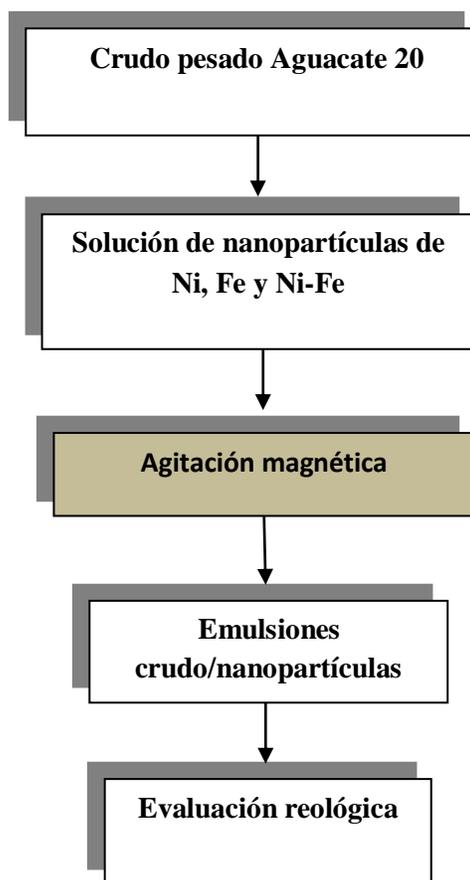


Figura 2.11 Diagrama de flujo de preparación de emulsiones crudo/nanopartículas.

2.7 Técnicas de caracterización.

La caracterización de los nanomateriales es muy importante para obtener información de las propiedades y del compartimento de estos materiales para una selección óptima del área de aplicación.

Las nanopartículas monometálicas de Ni y Fe así como las nanopartículas bimetálicas de Ni-Fe se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- Espectroscopia de Ultravioleta-visible (UV-vis)
- Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)
- Microscopia Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM) y análisis EDS
- Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)
- Evaluaciones reológicas

2.7.1 Espectroscopia de Ultravioleta-visible (UV-vis).

La espectroscopia de Ultravioleta-visible se realizó en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del ITCM, el equipo utilizado para este análisis fue un espectrómetro marca Cintra 303. La aparición de las bandas de absorción en el espectro de las nanopartículas de Ni, Fe y Ni-Fe se determinaron mediante esta técnica, las cuales indican la presencia de las nanopartículas metálicas. Las nanopartículas se disolvieron en etanol y se analizaron en un intervalo de 200-800 nm.

2.7.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

La espectroscopia FT-IR se utilizó en la identificación de los grupos funcionales de las moléculas de los agentes estabilizantes; además, proporciona información sobre las interacciones entre los enlaces de las moléculas estabilizantes y las nanopartículas. Este

análisis se realizó empleando un espectrómetro marca Perkin Elmer Spectrum 100; la caracterización consistió en depositar una pequeña cantidad de muestra previamente purificada sobre un ATR y se analizó con 12 barridos en el intervalo de 400-4000 cm^{-1} en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del ITCM.

2.7.3 Difracción de Rayos X (DRX).

La identificación de las fases y estructura cristalina de los materiales se llevó a cabo en la Universidad de Texas en San Antonio, en el Departamento de Física y Astronomía, utilizando un difractómetro marca Rigaku Ultima IV, empleando una radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) y operando a 40 kV y 44 mA. Las muestras fueron analizadas en un intervalo 2θ de 20° a 80° y a 0.04° por paso y una velocidad de barrido de $4^\circ/\text{min}$. Se empleó el método de polvos, homogenizando el tamaño del material mediante molienda en matraz de ágata y se colocaron 0.250 g en el portamuestra.

2.7.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

La morfología y el tamaño de las nanopartículas se determinó empleando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL 1230 TEM operando a 120 kV en la Universidad de Texas en San Antonio, en el Departamento de Física y Astronomía. La preparación de la muestra consistió en dispersar las nanopartículas en etanol al 99.99 %, se tomó una gota y se depositó sobre una rejilla de cobre recubierta con carbón, finalmente se secó a temperatura ambiente para ser analizada en el microscopio.

2.7.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y análisis EDS.

La microscopia electrónica de barrido se realizó en la Universidad de Texas en San Antonio, en el Departamento de Física y Astronomía, mediante un microscopio marca Hitachi STEM S5500 operando a 30 kV y $20 \mu\text{A}$. El análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) se llevó a cabo mediante un detector Bruker de estado sólido acoplado al

microscopio para evaluar la composición elemental (Ni y Fe) de los materiales. La preparación de la muestra se realizó con el método empleado en el análisis de microscopía TEM.

2.7.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

La información estructural y morfológica de las nanopartículas se llevó a cabo mediante un microscopio marca JEOL 2010 TEM operando a 200 kV en la Universidad de Texas en San Antonio, en el Departamento de Física y Astronomía. El análisis de las muestras utilizó la metodología empleada en microscopía TEM.

2.7.7 Evaluaciones reológicas.

Para llevar a cabo las pruebas reológicas se utilizó un reómetro marca Physica MCR 301 Anton Paar, este equipo se encuentra ubicado en el IMP, con geometría de placa paralelas ($d=50$ mm), velocidad de corte $d(\gamma)/dt = 15$ 1/s y con 31 puntos de medición, se empleó el software Rheoplus 32 V3.40 para la interpretación de los resultados.

El anexo C contiene información más detallada sobre los fundamentos de las técnicas de caracterización.

III. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados correspondientes de las técnicas de caracterización: propiedades ópticas (espectroscopia Uv-vis), propiedades de superficie (espectroscopia FT-IR), propiedades morfológicas y estructurales (difracción de rayos X, microscopía TEM, SEM y HRTEM) y evaluación reológica. En la tabla 3.1 se muestra la nomenclatura de las NP's de Ni, Fe y Ni-Fe sintetizadas.

Tabla 3.1 Nomenclatura de las nanopartículas.

Clave	Fórmula	Descripción
NP's-Ni FA	NP's-Ni F-127, Rel. másica 1:4 NaBH ₄	Nanopartículas de Ni estabilizadas con F-127, con una relación másica de 1:4 de borohidruro de sodio
NP's-Ni FB	NP's-Ni F-127, Rel. másica 1:8 NaBH ₄	Nanopartículas de Ni estabilizadas con F-127, con una relación másica de 1:8 de borohidruro de sodio
NP's-Ni FC	NP's-Ni F-127, Rel. másica 1:12 NaBH ₄	Nanopartículas de Ni estabilizadas con F-127, con una relación másica de 1:12 de borohidruro de sodio
NP's-Ni PA	NP's-Ni PVP, Rel. másica 1:4 NaBH ₄	Nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP, con una relación másica de 1:4 de borohidruro de sodio
NP's-Ni PB	NP's-Ni PVP, Rel. másica 1:8 NaBH ₄	Nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP, con una relación másica de 1:8 de borohidruro de sodio
NP's-Ni PC	NP's-Ni PVP, Rel. másica 1:12 NaBH ₄	Nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP, con una relación másica de 1:12 de borohidruro de sodio
NP's-Fe FA	NP's-Fe F-127, Rel. másica 1:4 NaBH ₄	Nanopartículas de Fe estabilizadas con F-127, con una relación másica de 1:4 de borohidruro de sodio
NP's-Fe FB	NP's-Fe F-127, Rel. másica 1:8	Nanopartículas de Fe estabilizadas con F-127,

	NaBH ₄	con una relación másica de 1:8 de borohidruro de sodio
NP's-Fe FC	NP's-Fe F-127, Rel. másica 1:12 NaBH ₄	Nanopartículas de Fe estabilizadas con F-127, con una relación másica de 1:12 de borohidruro de sodio
NP's-Fe PA	NP's-Fe PVP, Rel. másica 1:4 NaBH ₄	Nanopartículas de Fe estabilizadas con PVP, con una relación másica de 1:4 de borohidruro de sodio
NP's-Fe PB	NP's-Fe PVP, Rel. másica 1:8 NaBH ₄	Nanopartículas de Fe estabilizadas con PVP, con una relación másica de 1:8 de borohidruro de sodio
NP's-Fe PC	NP's-Fe PVP, Rel. másica 1:12 NaBH ₄	Nanopartículas de Fe estabilizadas con PVP, con una relación másica de 1:12 de borohidruro de sodio
NP's Ni-Fe FB	NP's-NiFe F-127, Rel. másica 1:8 NaBH ₄	Nanopartículas de Ni-Fe estabilizadas con F-127, con una relación másica de 1:8 de borohidruro de sodio
NP's Ni-Fe PB	NP's Ni-Fe PVP, Rel. másica 1:8 NaBH ₄	Nanopartículas de Ni-Fe estabilizadas con PVP, con una relación másica de 1:8 de borohidruro de sodio

3.1. Espectroscopia de Ultravioleta-visible (UV-vis).

Es conocido que la longitud de onda del plasmón de resonancia superficial (λ_{SPR}) es muy sensible a varios parámetros como el tamaño y la forma de la partícula, el solvente utilizado como medio de reacción, la temperatura, la forma e intensidad de la agitación, el pH y a las interacciones entre la partícula y el sustrato [57-59].

La figura 3.1 representa el espectro ultravioleta-visible de las nanopartículas coloidales de Ni en las que se utilizó como agente estabilizante al F-127, dicha técnica fue empleada para confirmar la existencia de las nanopartículas de níquel, se observa en todos los espectros de las muestras que éstas presentan una banda de absorción en el rango de 240-260 nm, esta banda corresponde al plasmón de resonancia superficial (SPR) del Ni [60].

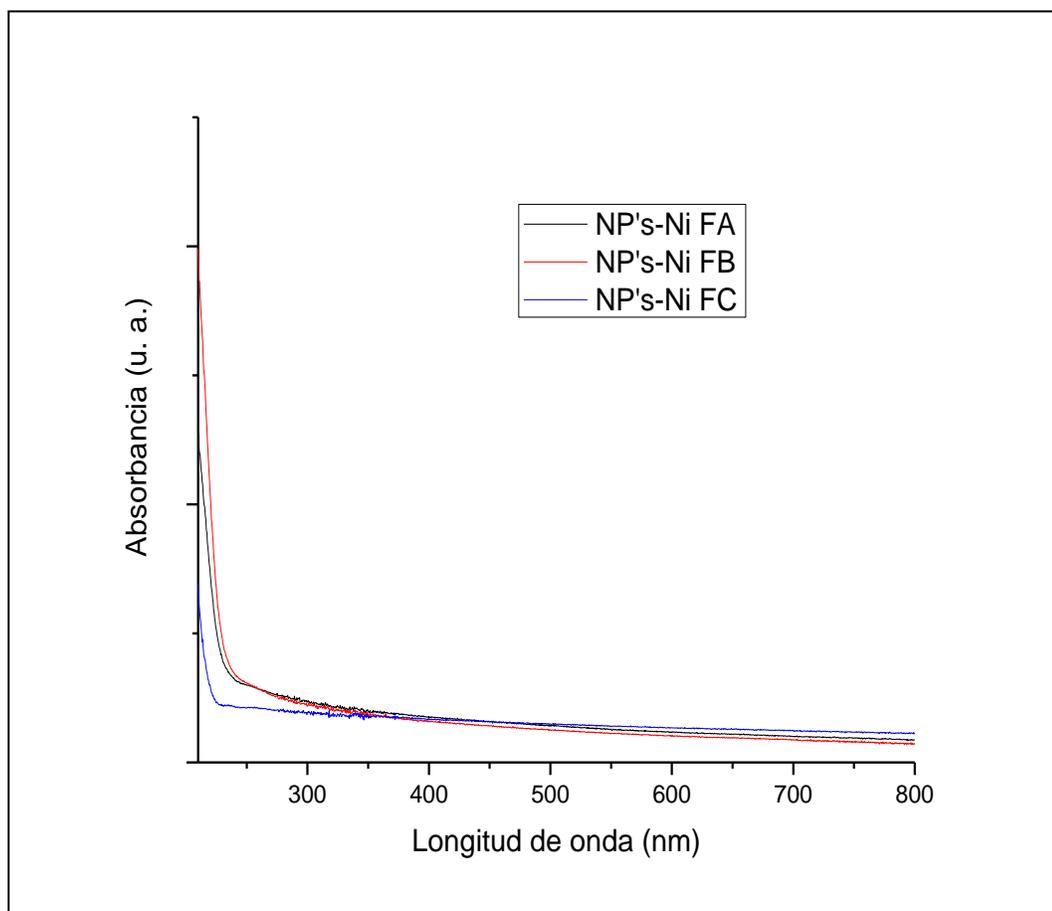


Figura 3.1 UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's-Ni F-127.

El espectro ultravioleta-visible de las nanopartículas coloidales de Ni en las que se utilizó como agente estabilizante al PVP se ilustra en la figura 3.2, dicha técnica fue empleada para confirmar la existencia de las nanopartículas de níquel, todos los espectros de las muestras poseen una banda de absorción en el rango de 240-260 nm, dicha banda corresponde al plasmón de resonancia superficial (SPR) del Ni [60].

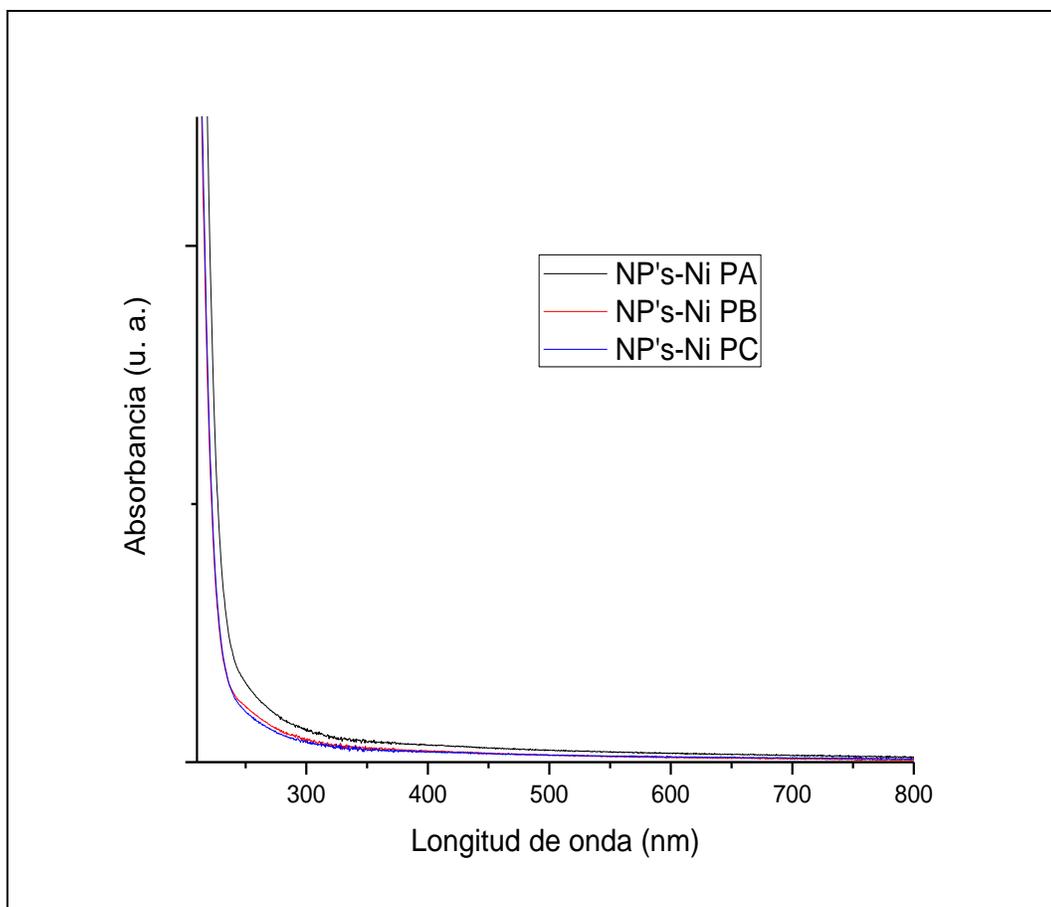


Figura 3.2 UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's-Ni PVP.

La figura 3.3 corresponde al espectro ultravioleta-visible de las nanopartículas coloidales de Fe en las que se utilizó como agente estabilizante al F-127, dicha técnica fue empleada para confirmar la existencia de las nanopartículas de hierro. Se han reportado síntesis de nanopartículas de Fe (0) en donde se obtuvieron bandas de absorción en 262 nm y 352 nm, posteriormente se llevó a cabo una oxidación y se presentaron bandas en 369 nm, 430 nm y 487 nm [61]. Además se debe añadir que los óxidos de hierro rojos y amarillos absorben en la región de Uv y que existen 16 diferentes tipos de óxidos provocando que la identificación de los mismos sea más difícil [62]. En todos los espectros de las muestras analizadas en este trabajo se observa una banda de absorción amplia en el rango de 290-370 nm; así, dichas bandas de absorción indican la presencia de diferentes nanopartículas de óxido de hierro [63].

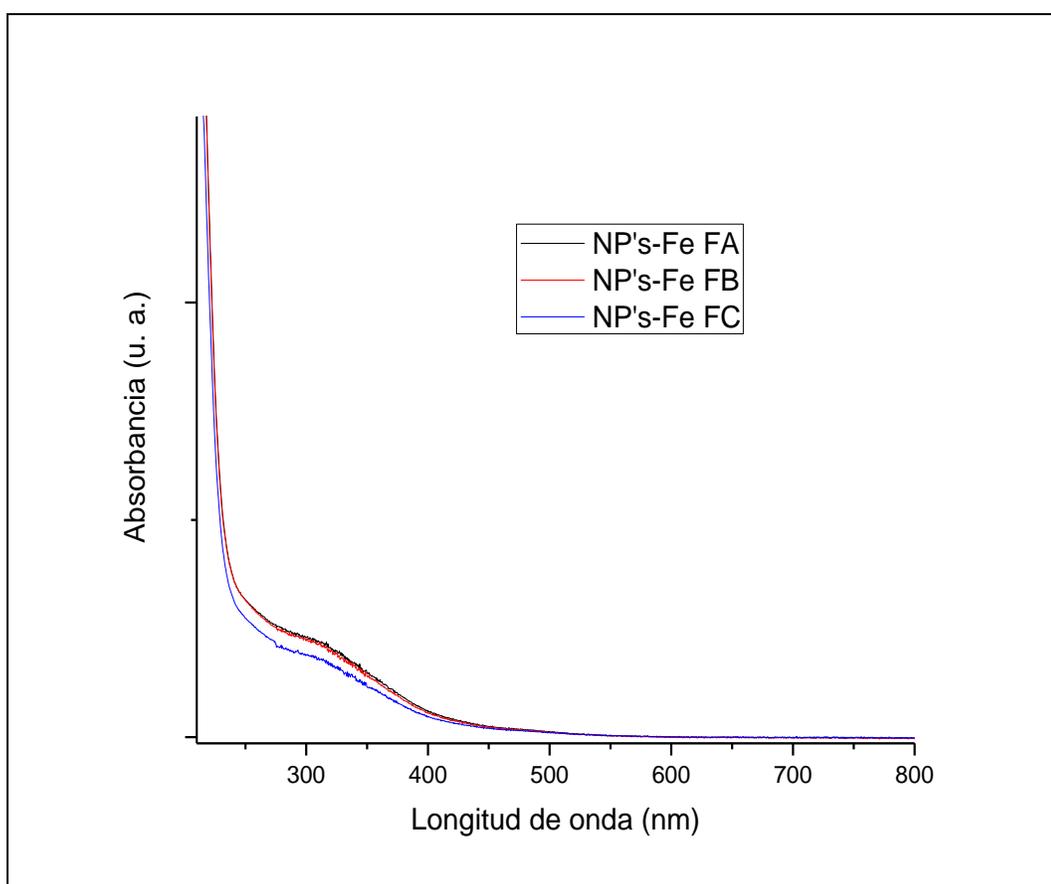


Figura 3.3 UV-visible de las soluciones coloidales de las NPs-Fe F-127.

El espectro ultravioleta-visible de las nanopartículas coloidales de Fe en las que se utilizó como agente estabilizante al PVP se muestra en la figura 3.4, dicha técnica fue empleada para confirmar la existencia de las nanopartículas de hierro. En la literatura existen métodos de síntesis de nanopartículas de Fe (0) que reportan bandas de absorción en 262 nm y 352 nm, dichos materiales se oxidaron y se obtuvieron bandas en 369 nm, 430 nm y 487 nm [61]. Además se debe añadir que los óxidos de hierro rojos y amarillos absorben en la región de Uv y que existen 16 diferentes tipos de óxidos provocando que la identificación de los mismos sea más difícil [62]. En la presente investigación los análisis ilustran una banda de absorción ancha en el rango de 290-360 nm en todos los espectros; así, estas bandas de absorción permiten establecer la presencia de diferentes nanopartículas de óxido de hierro [63].

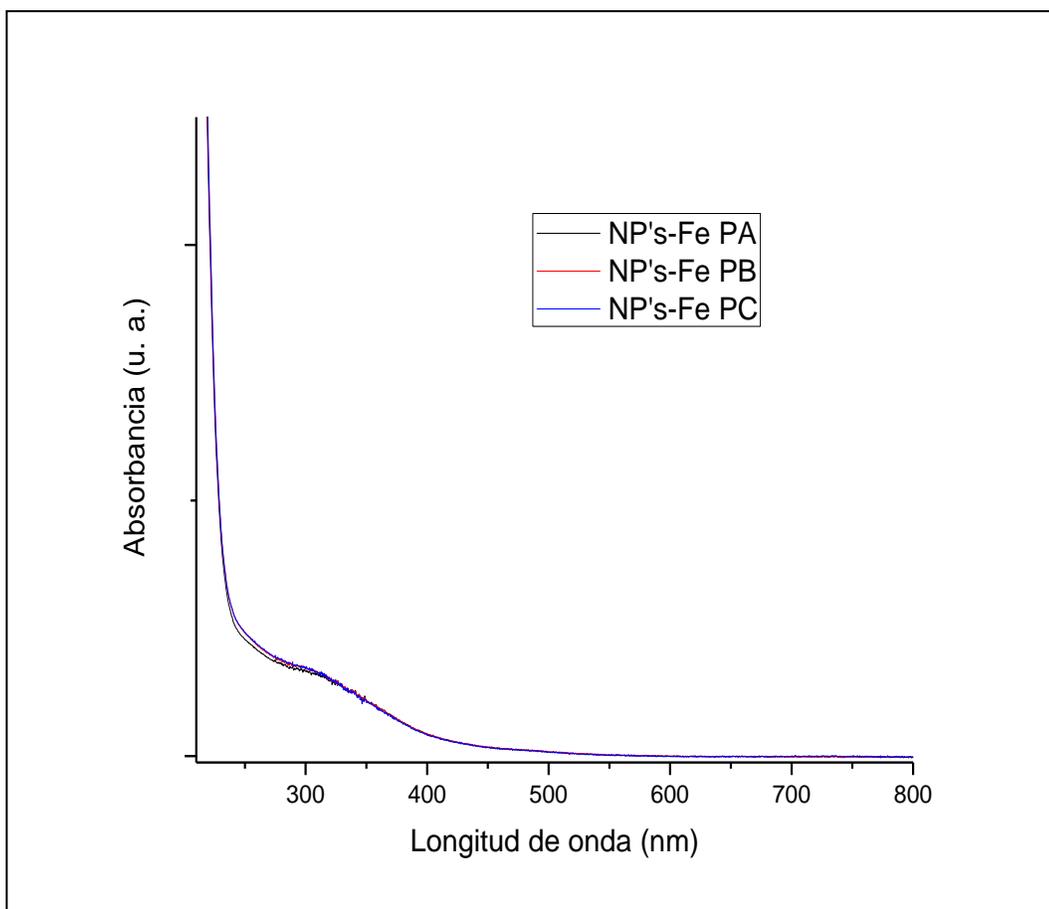


Figura 3.4 UV-visible de las soluciones coloidales de las NPs-Fe PVP.

Las figuras 3.5 y 3.6 representan el espectro ultravioleta-visible de la mezclas de nanopartículas coloidales de Ni-Fe en las que se utilizó como agente estabilizante al F-127 y PVP, respectivamente. Se debe notar que estas soluciones coloidales son una mezcla y no una aleación o un sistema núcleo/coraza, por tanto las bandas de absorción en 240 nm y 320 nm para el Ni y el Fe se traslapan.

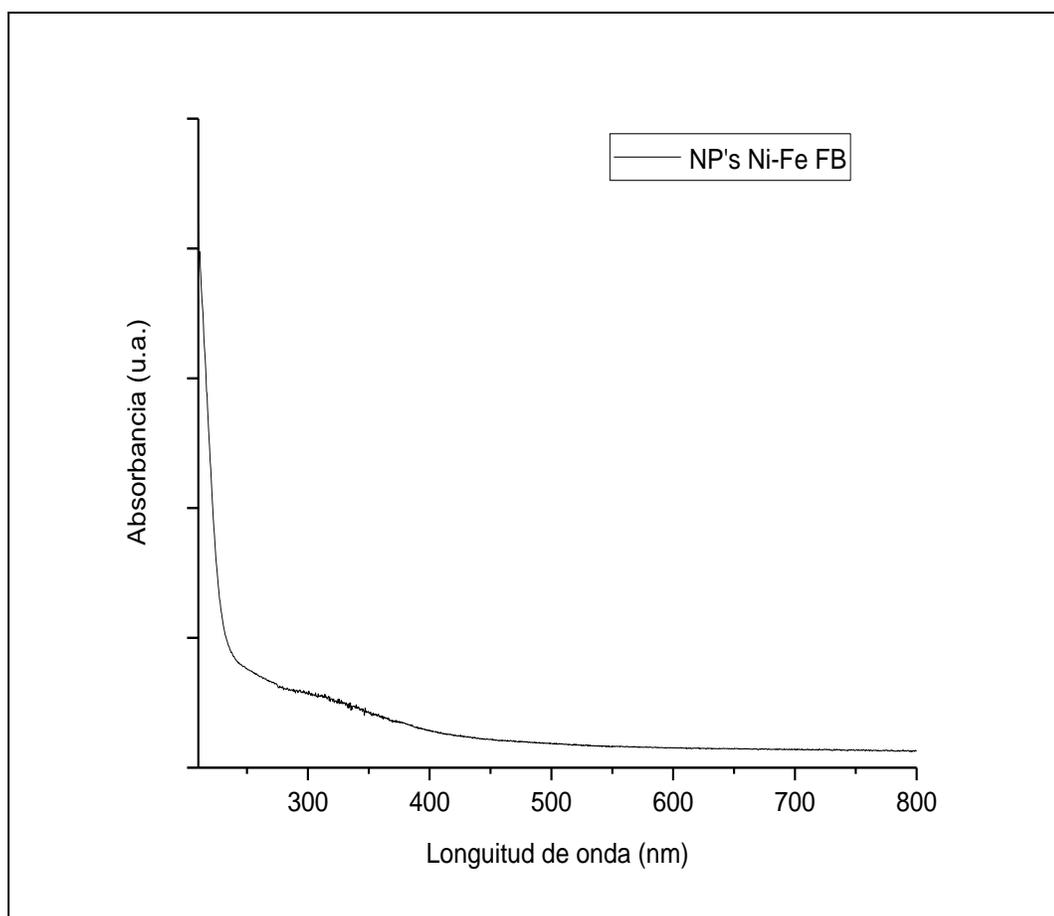


Figura 3.5 UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's Ni-Fe F-127.

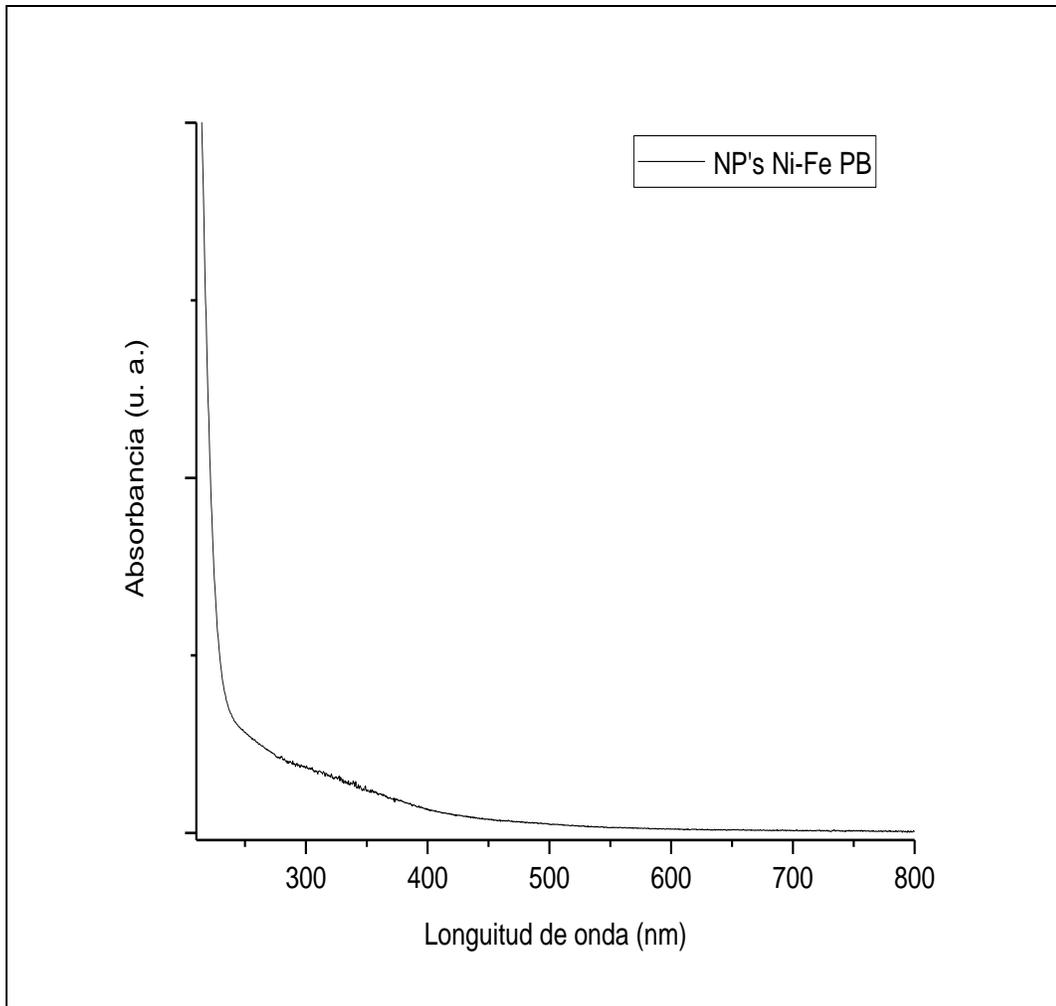


Figura 3.6 UV-visible de las soluciones coloidales de las NP's Ni-Fe PVP.

La tabla 3.2 muestra una comparación entre el valor obtenido en este trabajo de las λ_{SPR} para las nanopartículas de Ni y Fe y los valores reportados en literatura.

Tabla 3.2 Diferentes valores de las λ_{SPR} para las nanopartículas de Ni y Fe.

Muestra	Promedio Nps (nm)	λ_{SPR} (nm)	Referencia
Ni solución acuosa	18	240-260	[60]
Ni EG	8	355	[64]
Ni/SiO₂	1.5	376	[65]
Ni/SiO₂	20	358, 382	[66]
NiO/2-metoxi etanol	40-50	320	[67]
NiO/octanoato de sodio	20-30	364	[68]
NiO/oleiamina	14-22	362	[46]
Fe Aminoácidos	-	262, 352	[61]
Fe_xO_y Aminoácidos	10	369, 430, 487	[61]
β-Fe₂O₃/Urea	50-90	404	[62]
Fe₃O₄ (magnetita)	10	300,1400	[63]
γ- Fe₂O₃ (maghemita)	10	200, 285, 315	[63]

3.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

La figura 3.7 muestra el espectro IR de la molécula de Pluronic F-127, en este espectro las bandas entre 2940 y 2880 cm^{-1} corresponden a los estiramientos de CH_2 y CH_3 , la banda a 1470 cm^{-1} se relaciona con las flexiones CH_3 . Por último, la banda alrededor de 1100 cm^{-1} representa a las vibraciones del enlace C-O característico de la molécula de F-127 [69-71].

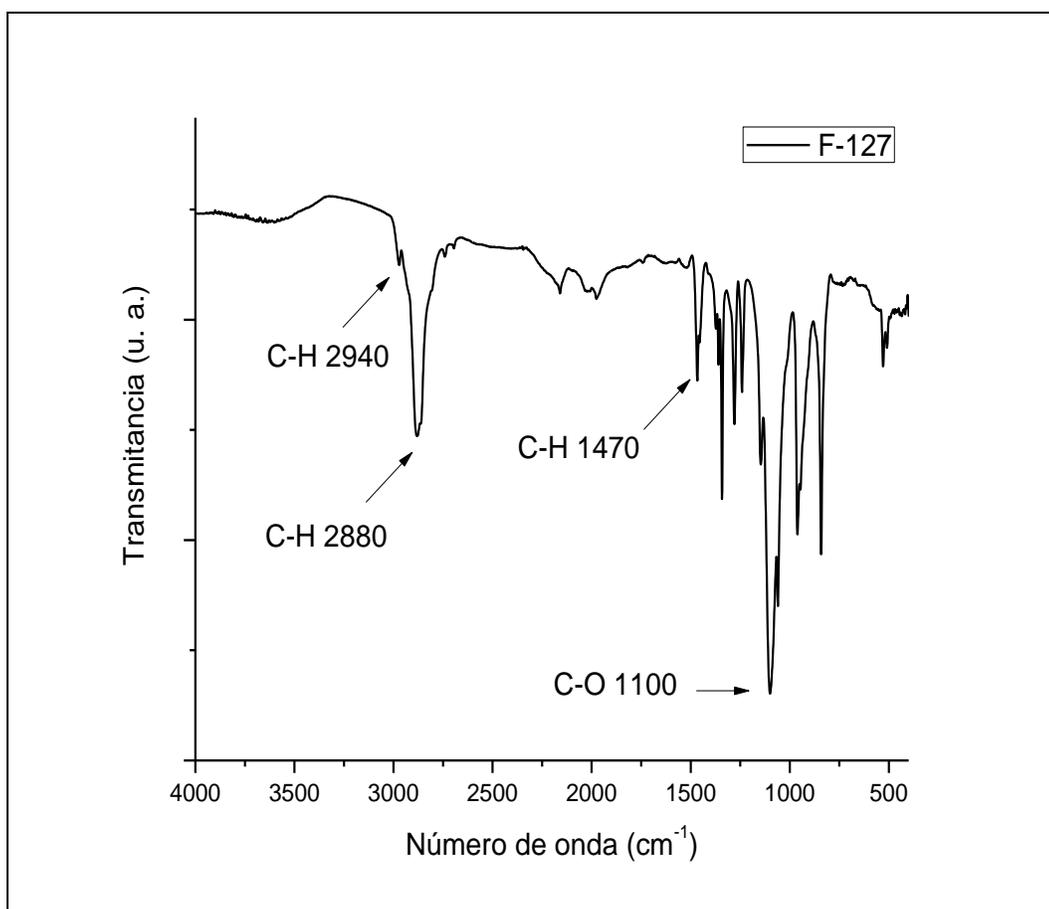


Figura 3.7 FT-IR de la molécula de F-127.

El espectro IR de la molécula de Polivinilpirrolidona (PVP) se ilustra en la figura 3.8, en este espectro las bandas entre 2946 y 2870 cm^{-1} representan los estiramientos de CH_2 y CH_3 , la banda a 1420 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de tijera CH_2 . Las bandas alrededor de 1493 y 1280 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del enlace C-N y la banda en 1665 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace C=O, dichas bandas son representativas de la molécula de PVP [71-73].

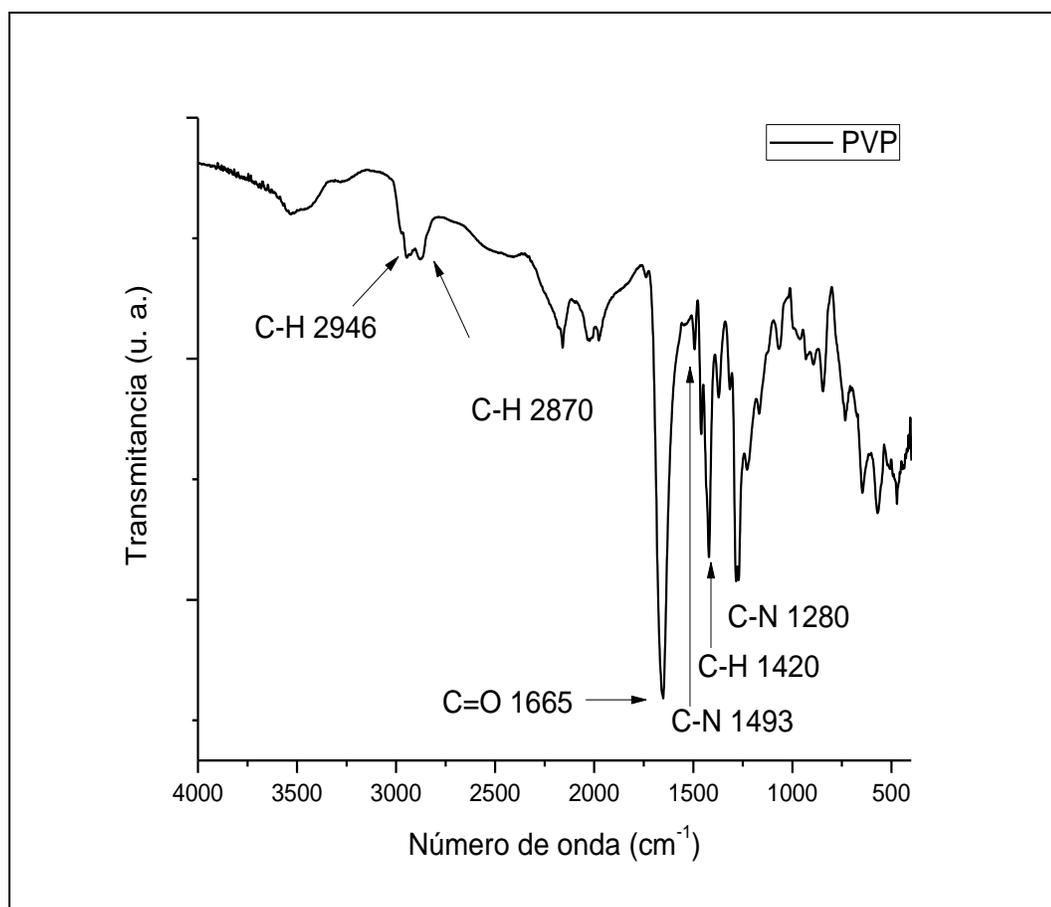


Figura 3.8 FT-IR de la molécula de PVP.

La figura 3.9 representa el espectro IR de la molécula de Pluronic F-127 y de las nanopartículas de Ni, en este espectro se observa que las bandas características de los estiramientos C-H ($2940-2880\text{ cm}^{-1}$) y de las vibraciones del enlace C-O (1100 cm^{-1}) de la molécula de F-127 presentan una notable reducción. Esta disminución en la banda de C-O puede ser provocada por una posible interacción química entre las moléculas de polímero y la superficie de las nanopartículas de níquel, de esta manera, dicho resultado propone una fuerte evidencia de que esta interacción ocurre a través de los grupos C-O del F-127 [46, 71, 74]. Además, se presenta la banda de absorción de O-H (3360 cm^{-1}) debido a que generalmente las nanopartículas absorben humedad del medio ambiente [68]. Por último, es conocido que la aparición de una banda en la región de $490-445\text{ cm}^{-1}$ se debe al enlace Ni-O y su ausencia indica la formación de nanopartículas de Ni [46, 67, 68], la técnica de FT-IR empleada no se realizó en esta zona y por tanto no fue posible distinguir dichas señales.

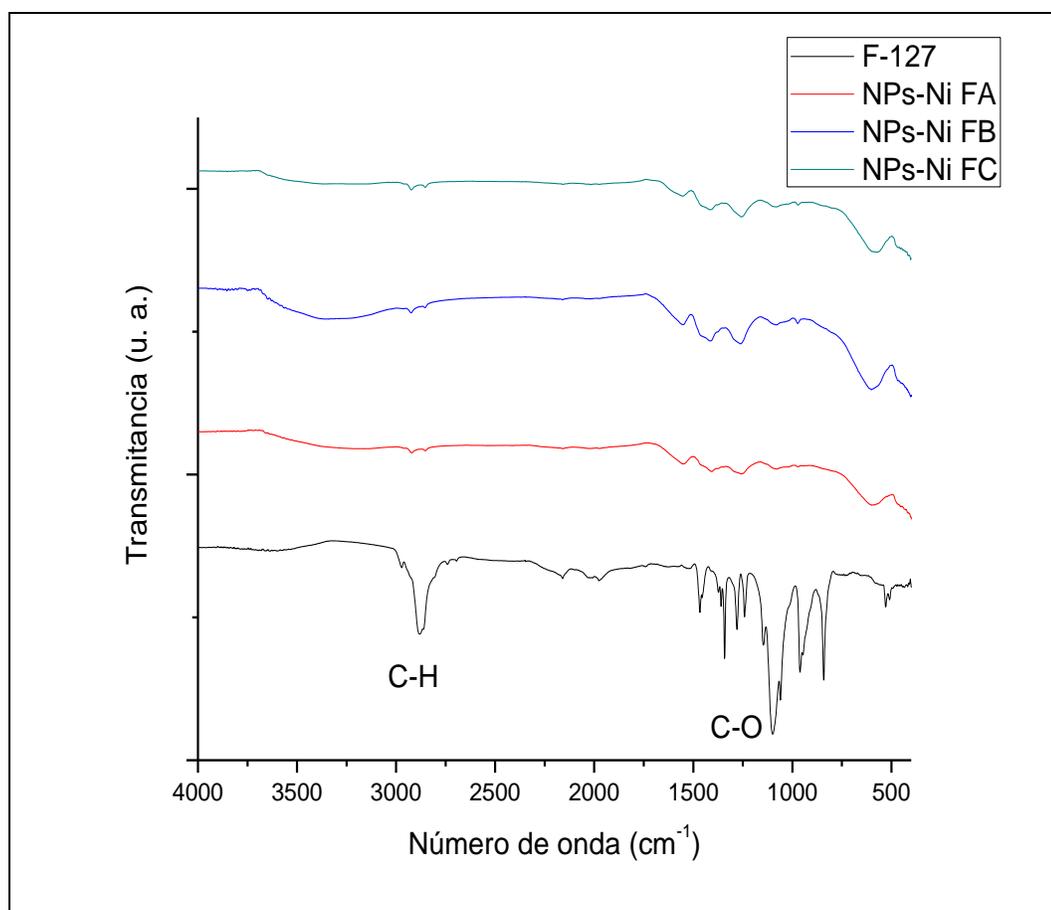


Figura 3.9 FT-IR de F-127 y nanopartículas de Ni.

El espectro IR de la molécula de Pluronic F-127 y de las nanopartículas de Fe corresponde a la figura 3.10, en este espectro se presenta una notable disminución en las bandas características de los estiramientos C-H ($2940-2880\text{ cm}^{-1}$) y de las vibraciones del enlace C-O (1100 cm^{-1}) de la molécula de F-127. La reducción de la banda de C-O puede ser provocada por una posible interacción química entre las moléculas del polímero y la superficie de las nanopartículas de hierro, de esta manera, dicho resultado propone una fuerte evidencia de que esta interacción ocurre a través de los grupos C-O del F-127 [71, 75]. La banda de absorción de O-H (3360 cm^{-1}) encontrada se debe a que generalmente las nanopartículas absorben humedad del medio ambiente [62]. De igual manera, es conocido que la aparición de bandas en la región de $600-550\text{ cm}^{-1}$ se debe al enlace Fe-O y su ausencia indica la formación de nanopartículas de Fe, la técnica FT-IR no permitió identificar estas señales debido a que el análisis no fue exclusivo de esta región [76,77].

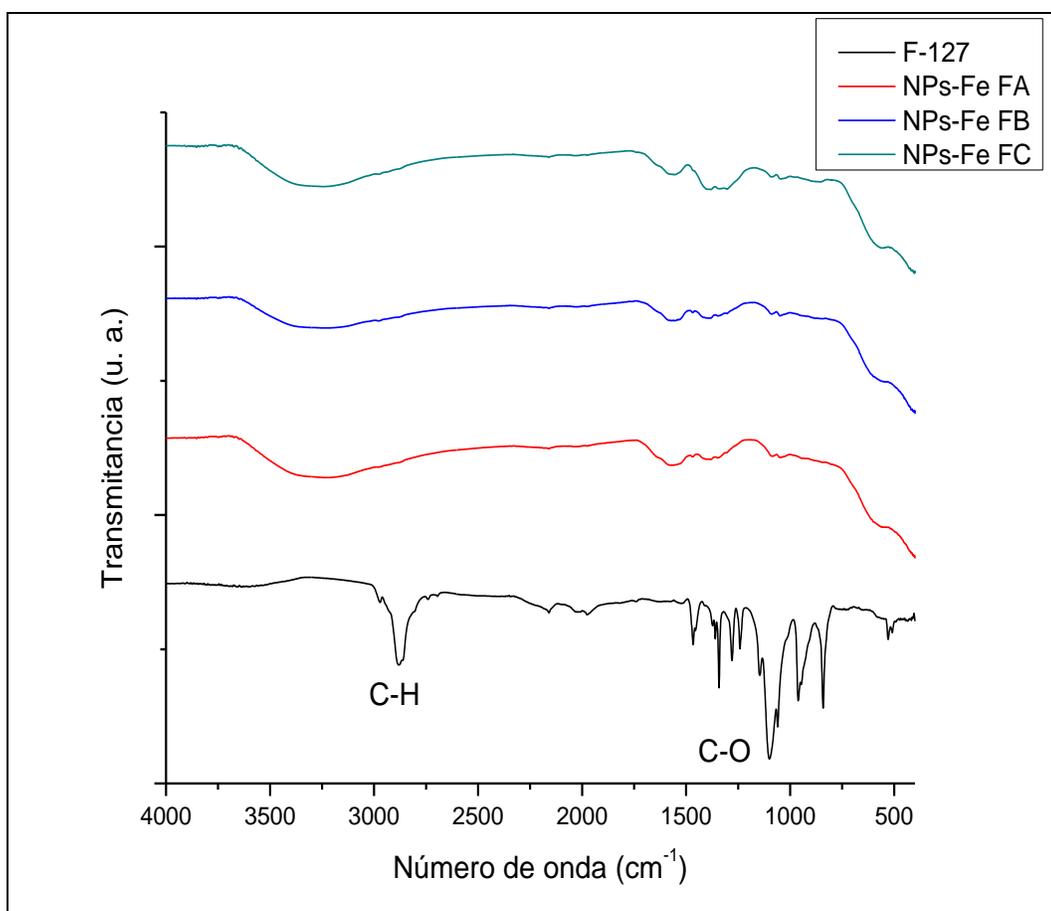


Figura 3.10 FT-IR de F-127 y nanopartículas de Fe.

La figura 3.11 muestra el espectro IR de la molécula de Polivinilpirrolidona (PVP) y de las nanopartículas de Ni, en este espectro se observa que las bandas entre 2946 y 2870 cm^{-1} de los estiramientos de CH_2 y CH_3 , y la banda a 1420 cm^{-1} relacionada con las vibraciones de tijera CH_2 no disminuyeron en gran medida; caso contrario, las bandas alrededor de 1493 y 1280 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del enlace C-N y la banda en 1665 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C=O presentan una notable reducción. Esta disminución en las bandas de C-N y C=O puede ser provocada por una posible interacción química entre las moléculas de polímero y la superficie de las nanopartículas de níquel, de esta manera, dicho resultado propone una fuerte evidencia de que esta interacción ocurre a través de los grupos C-N y C=O del PVP [46, 71, 74]. Además, se presenta la banda de absorción de O-H (3360 cm^{-1}) debido a que generalmente las nanopartículas absorben humedad del medio ambiente [68]. Por último, la aparición de una banda en la región de 490-445 cm^{-1} corresponde al enlace Ni-O y su ausencia indica la formación de nanopartículas de Ni [46, 67, 68], la técnica FT-IR no fue realizada en esta zona y no permitió distinguir dichas señales.

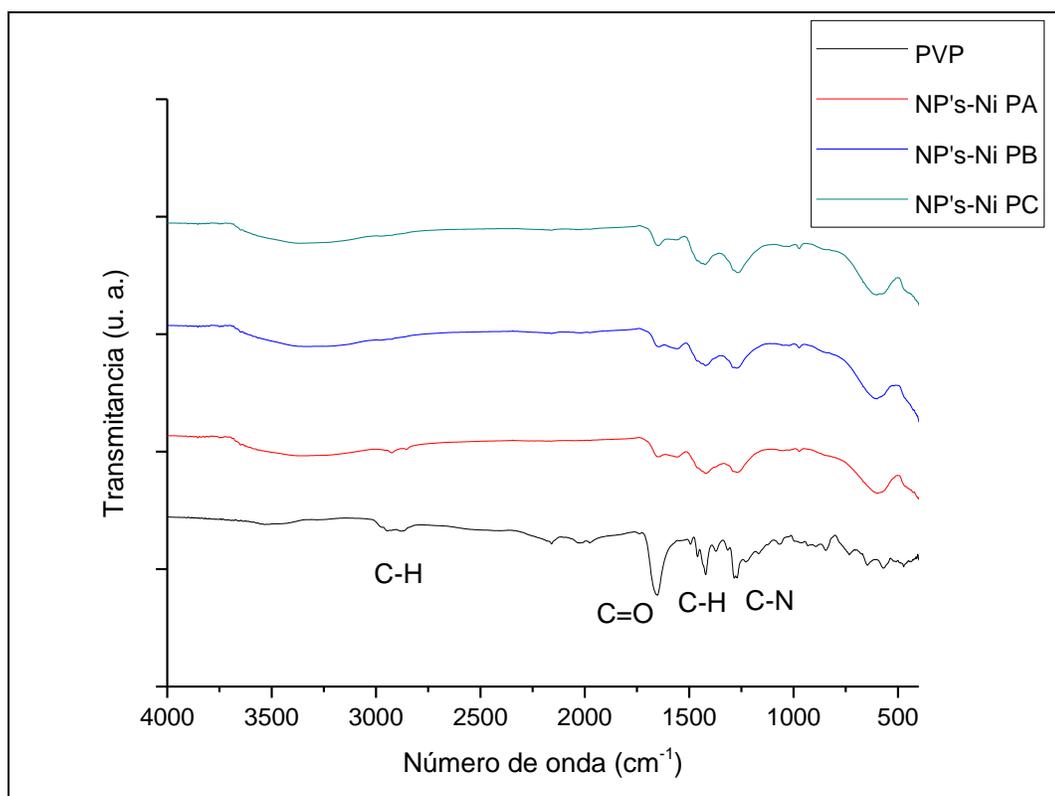


Figura 3.11 FT-IR de PVP y nanopartículas de Ni.

El espectro IR de la molécula de Polivinilpirrolidona (PVP) y de las nanopartículas de Fe (ver figura 3.12), las bandas entre 2946 y 2870 cm^{-1} de los estiramientos de CH_2 y CH_3 , y la banda a 1420 cm^{-1} relacionada con las vibraciones de tijera CH_2 no disminuyeron significativamente; caso contrario, las bandas alrededor de 1493 y 1280 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del enlace C-N y la banda en 1665 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C=O presentan una notable reducción. La disminución de las bandas de N-H y C=O puede ser debido a una posible interacción química entre las moléculas de polímero y la superficie de las nanopartículas de hierro, así, dicho resultado sugiere una fuerte evidencia de que esta interacción ocurre a través de los grupos N-H y C=O del PVP [71, 75]. La banda de absorción de O-H (3360 cm^{-1}) encontrada es debido a que generalmente las nanopartículas absorben humedad del medio ambiente [62]. De igual manera, es conocido que la aparición de bandas en la región de 600-550 cm^{-1} se debe al enlace Fe-O y su ausencia indica la formación de nanopartículas de Fe [76,77], la técnica FT-IR no permitió identificar estas señales debido a que el análisis no fue realizado únicamente en esta región.

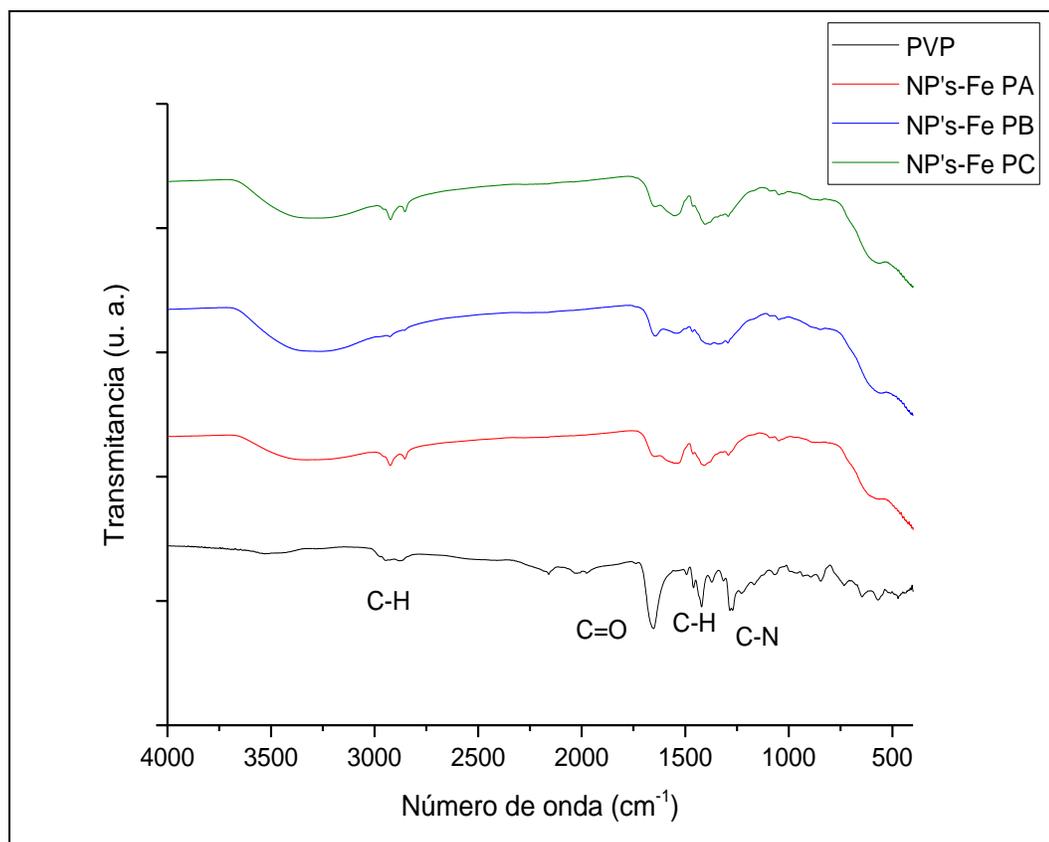


Figura 3.12 FT-IR de PVP y nanopartículas de Fe.

La figura 3.13 ilustra el espectro IR de la molécula de Pluronic F-127 y de las nanopartículas de Ni-Fe, en este espectro se observa que las bandas características de los estiramientos C-H ($2940-2880\text{ cm}^{-1}$) y de las vibraciones del enlace C-O (1100 cm^{-1}) de la molécula de F-127 disminuyeron significativamente. Esta reducción en la banda de C-O puede ser provocada por una posible interacción química entre las moléculas del polímero y la superficie de las nanopartículas de níquel-hierro, dicho resultado sugiere una fuerte evidencia de que esta interacción ocurre a través de los grupos C-O del F-127. La banda de absorción de O-H (3360 cm^{-1}) indica que las nanopartículas absorben humedad del medio ambiente. Por último, es conocido que la banda en la región de $490-445\text{ cm}^{-1}$ se debe al enlace Ni-O [46, 67, 68] y que la aparición de bandas en la región de $600-550\text{ cm}^{-1}$ se debe al enlace Fe-O [76,77] y sus ausencias indican la formación de nanopartículas de Ni-Fe, la técnica FT-IR empleada no fue útil para distinguir dichas señales porque el análisis no fue exclusivo de estas zonas del espectro.

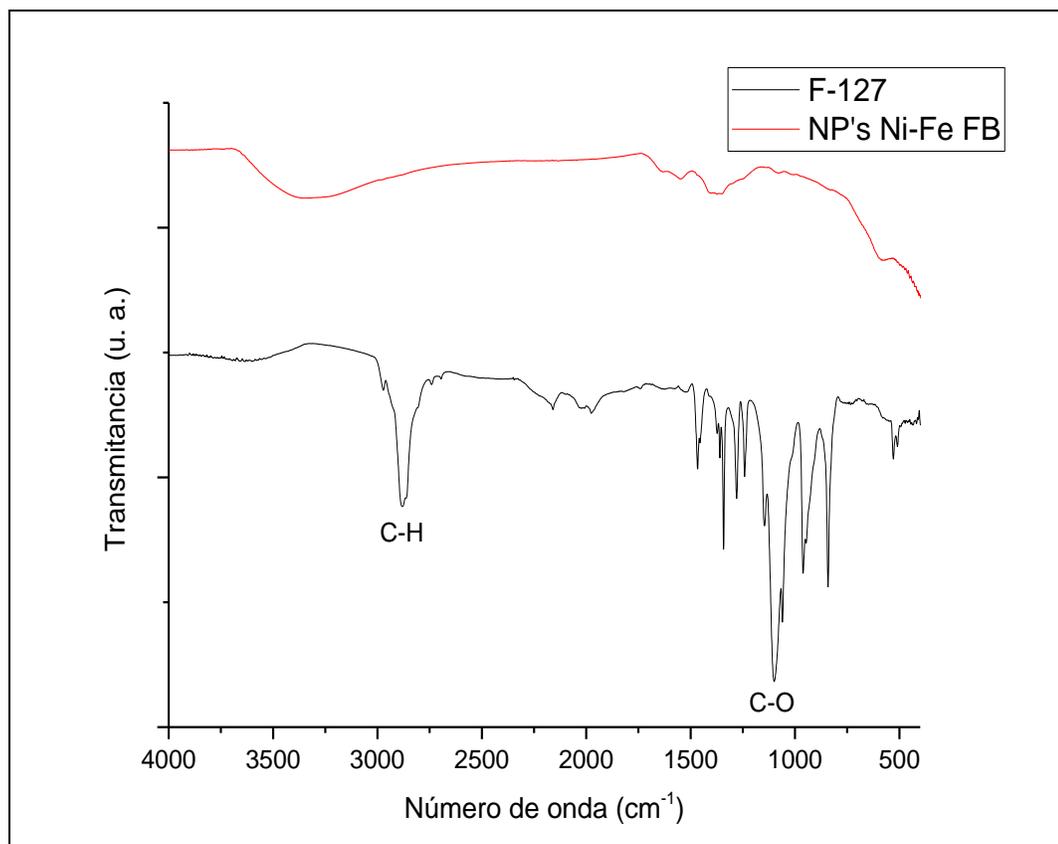


Figura 3.13 FT-IR de F-127 y nanopartículas de Ni-Fe.

El espectro IR de la molécula de Polivinilpirrolidona (PVP) y de las nanopartículas de Ni-Fe corresponde a la figura 3.14, las bandas entre 2946 y 2870 cm^{-1} de los estiramientos de CH_2 y CH_3 , y la banda a 1420 cm^{-1} relacionada con las vibraciones de tijera CH_2 no disminuyeron en gran medida; caso contrario, las bandas alrededor de 1493 y 1280 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del enlace C-N y la banda en 1665 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C=O presenta una notable reducción. Esta disminución en las bandas de C-N y C=O puede ser debido a una interacción química entre las moléculas de polímero y la superficie de las nanopartículas de níquel-hierro, de esta manera, este resultado propone una fuerte evidencia de que esta interacción ocurre a través de los grupos C-N y C=O del PVP. Además, la aparición de la banda de absorción de O-H (3360 cm^{-1}) indica que las nanopartículas absorben humedad del medio ambiente. De igual manera, es conocido que la banda en la región de 490-445 cm^{-1} se debe al enlace Ni-O [46, 67, 68] y que la aparición de bandas en la región de 600-550 cm^{-1} se debe al enlace Fe-O [76,77] y sus ausencias indica la formación de nanopartículas de Ni-Fe, la técnica FT-IR no se llevó a cabo únicamente en estas regiones y por tanto no permitió la identificación de estas señales.

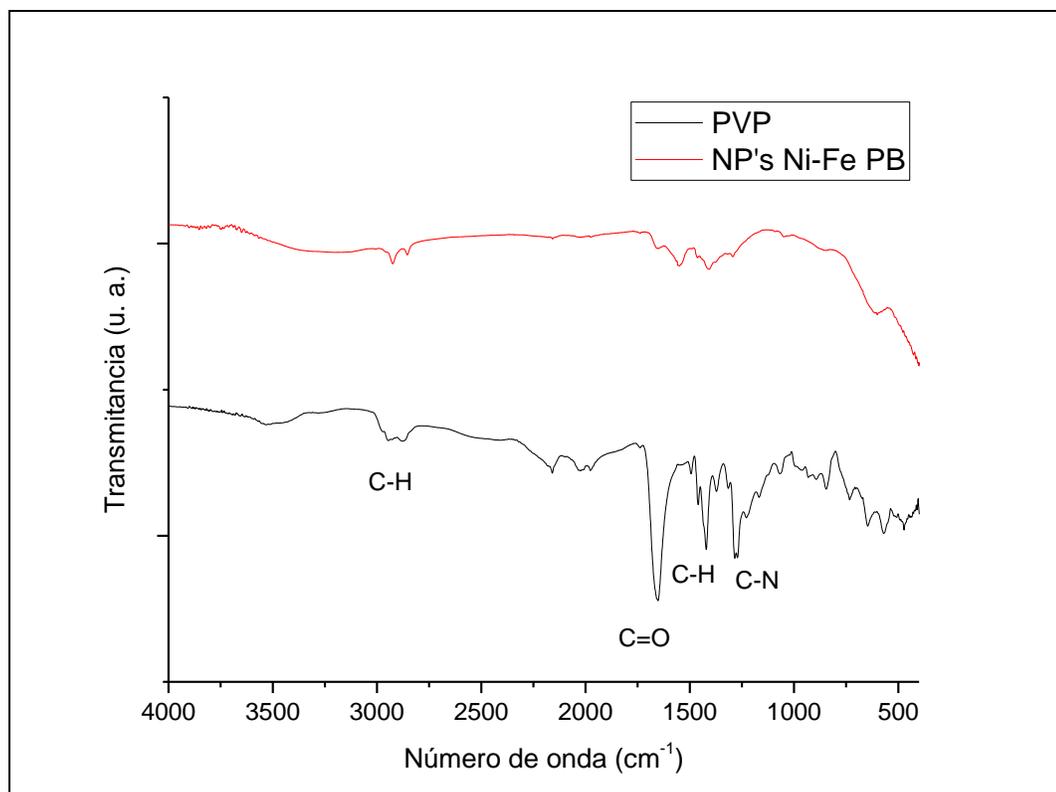


Figura 3.14 FT-IR de PVP y nanopartículas de Ni-Fe.

3.3 Difracción de Rayos X (DRX).

La figura 3.15 representa el patrón de difracción de rayos X de las NP's de Ni F-127, el difractograma indica una fase cristalina, este patrón no corresponde a las estructuras Ni (fcc) y NiO fase cúbica [68], pero si concuerda con el difractograma reportado por Aparna Roy y col. [78-80]. Los picos en dicho difractograma se atribuyen a una estructura cristalina tetragonal con un grupo espacial I4/mcm con parámetros de red $a = 0.4905$ nm y $c = 0.5330$ nm; así, la tabla 3.3 muestra el patrón de difracción de las NP's de Ni con estructura tetragonal propuesto por A. Roy. En el difractograma se presentan 6 reflexiones en $2\theta = 25.70^\circ, 33.60^\circ, 36.60^\circ, 44.45^\circ, 59.9^\circ, 71.3^\circ$ correspondientes a los planos (110), (002), (200), (211), (310) y (321), respectivamente. La estructura tetragonal propuesta Ni-O $_{\beta}$ es derivada de la estructura del Ni (fcc) con la incorporación de átomos de O en las posiciones intersticiales del Ni. Los átomos de O poseen un radio atómico (1.4 Å) mayor que el radio atómico del Ni (1.246 Å), esto genera que la red se tense para tomar la forma tetragonal [78].

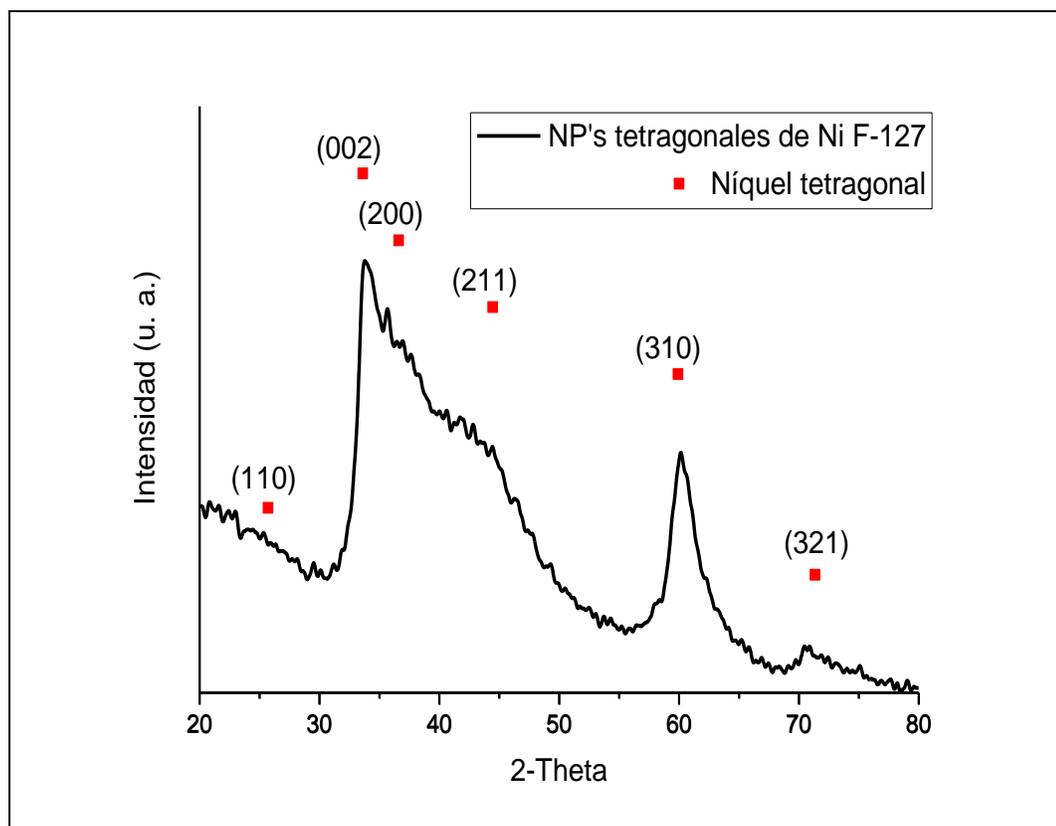


Figura 3.15 Difractograma de NP's-Ni FB.

Tabla 3.3 Patrón de difracción de rayos X de NP's-Ni con estructura tetragonal. [78]

d_{hkl} (nm)	(hkl)
0.3466	(110)
0.2667	(002)
0.2455	(200)
0.2038	(211)
0.1544	(310)
0.1322	(321)

El patrón de difracción de rayos X de las NP's de Ni PVP corresponde a la figura 3.16, el difractograma indica una fase cristalina, dicho patrón no concuerda con las estructuras Ni (fcc) y NiO fase cúbica [68], pero coincide con el trabajo reportado por Aparna Roy y col. [78-80]. Los picos en dicho difractograma se atribuyen a una estructura cristalina tetragonal con un grupo espacial I4/mcm con parámetros de red $a = 0.4905$ nm y $c = 0.5330$ nm; así, la tabla 3.3 muestra el patrón de difracción de las NP's de Ni con estructura tetragonal propuesto por A. Roy. En el difractograma se presentan 6 reflexiones en $2\theta = 25.70^\circ, 33.60^\circ, 36.60^\circ, 44.45^\circ, 59.9^\circ, 71.3^\circ$ correspondientes a los planos (110), (002), (200), (211), (310) y (321), respectivamente. La estructura tetragonal propuesta Ni-O $_{\beta}$ es derivada de la estructura del Ni (fcc) con la incorporación de átomos de O en las posiciones intersticiales del Ni. Los átomos de O poseen un radio atómico (1.4 Å) mayor que el radio atómico del Ni (1.246 Å), esto genera que la red se tense para tomar la forma tetragonal [78].

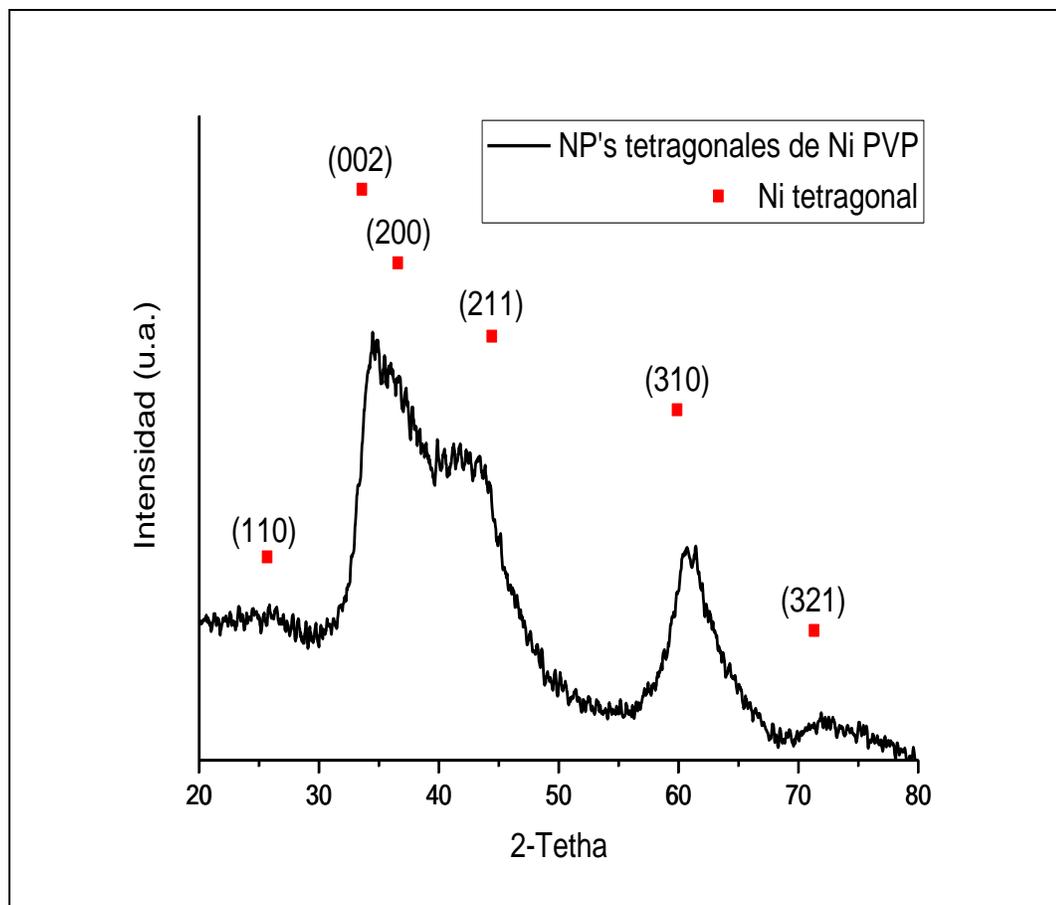


Figura 3.16 Difractograma de NP's-Ni PB.

La figura 3.17 ilustra el patrón de difracción de rayos X de las NP's de Fe F-127, el difractograma indica una fase cristalina. Dicho patrón de difracción posee picos característicos de la estructura espinela inversa AB_2O_4 (grupo espacial $Fd\bar{3}m$, número 227), este tipo de estructura es cúbica, donde A es usualmente un catión bivalente y B un catión trivalente. Ambas, la fase magnetita y maghemita tienen una estructura similar y no son fácilmente diferenciadas por análisis de DRX [81-84]. Se presentan las siguientes reflexiones en $2\theta = 30.095^\circ$, 35.422° , 43.052° , 53.391° , 56.942° y 62.515° correspondientes a la magnetita de acuerdo a la carta JCPDS 19-629 y $2\theta = 30.241^\circ$, 35.63° , 43.284° , 53.733° , 57.271° y 62.925° correspondientes a la maghemita de acuerdo a la carta JCPDS 39-1346, las dos fases cristalinas con los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440).

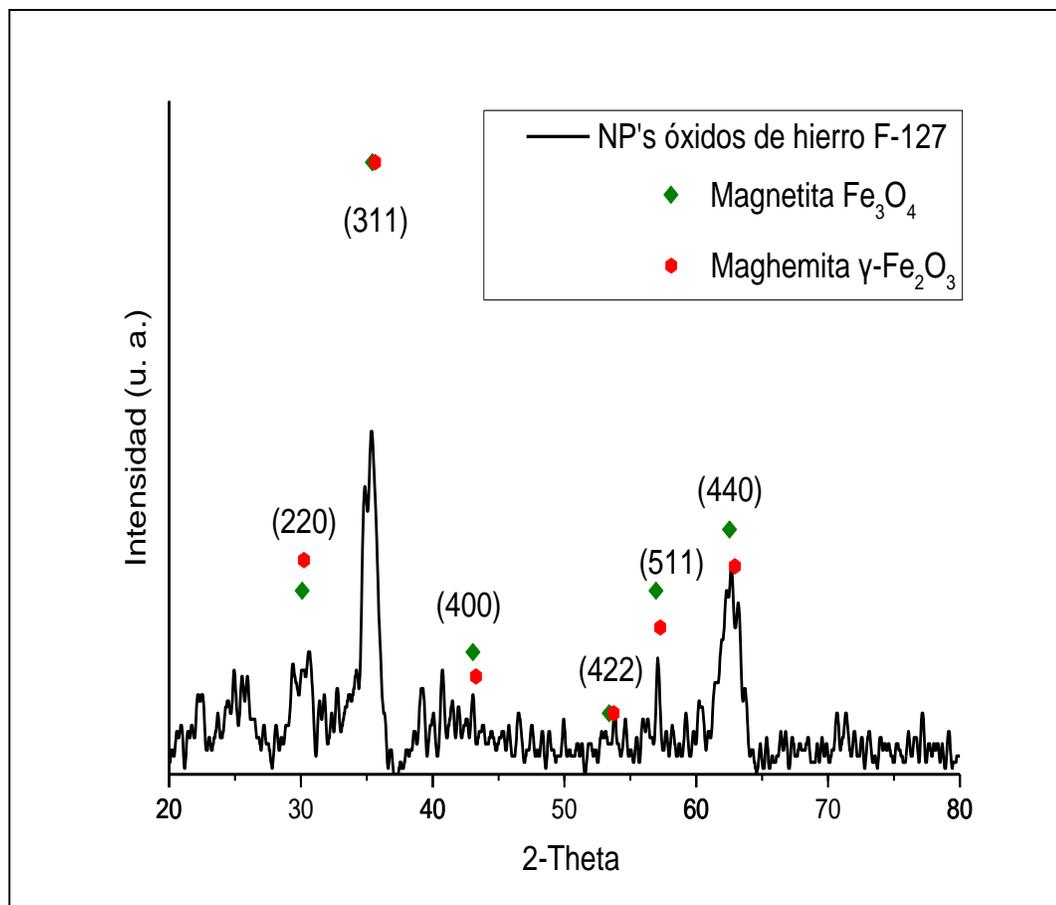


Figura 3.17 Difractograma de NP's-Fe FC.

El patrón de difracción de rayos X de las NP's de Fe PVP se muestra en la figura 3.18, el difractograma indica una fase cristalina. Este patrón de difracción posee picos característicos de la estructura espinela inversa AB_2O_4 (grupo espacial $Fd3m$, número 227), este tipo de estructura es cúbica, donde A es usualmente un catión bivalente y B un catión trivalente. Ambas, la fase magnetita y maghemita (fase oxidada) tienen una estructura similar y no son fácilmente diferenciadas por análisis de DRX [81-84]. Se presentan las siguientes reflexiones en $2\theta = 30.095^\circ, 35.422^\circ, 43.052^\circ, 53.391^\circ, 56.942^\circ, 62.515^\circ$ correspondientes a la magnetita de acuerdo a la carta JCPDS 19-629 y $2\theta = 30.241^\circ, 35.63^\circ, 43.284^\circ, 53.733^\circ, 57.271^\circ, 62.925^\circ$ correspondientes a la maghemita de acuerdo a la carta JCPDS 39-1346, ambas fases cristalinas con los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440).

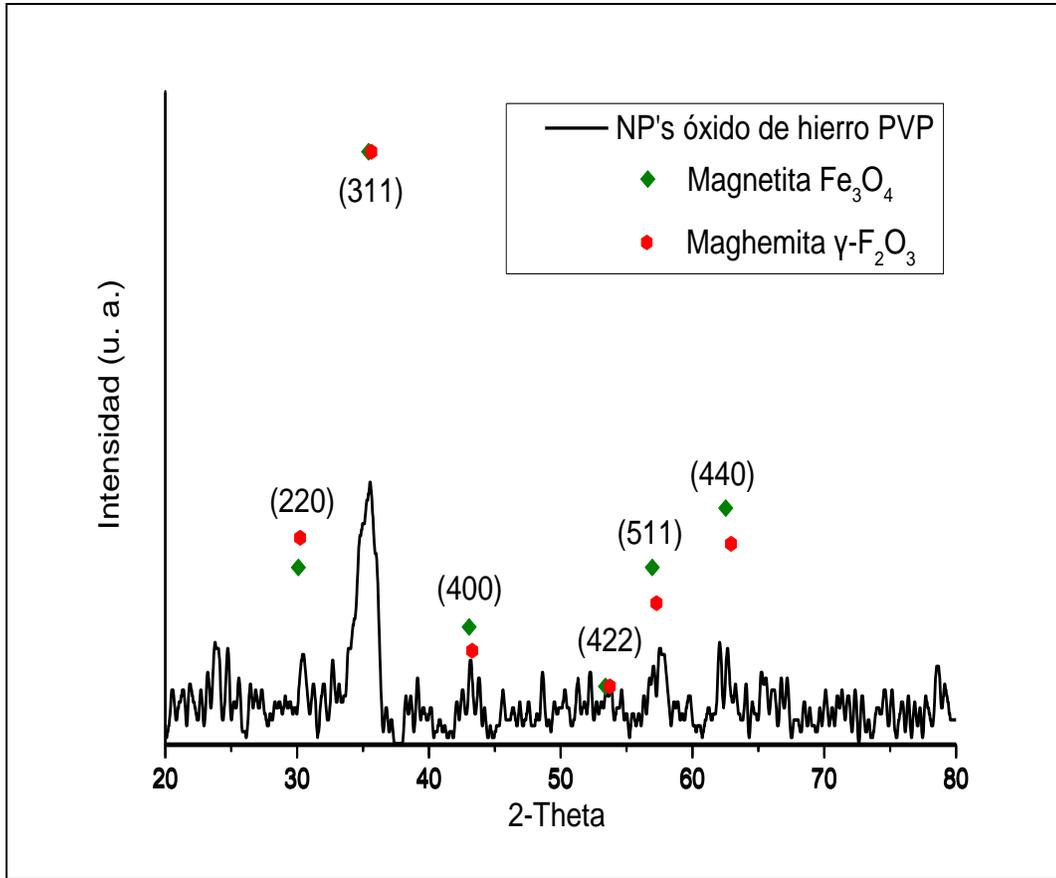


Figura 3.18 Difractograma de NP's-Fe PC.

Mediante los resultados de rayos X es posible obtener el tamaño de partícula aproximado a partir de la ecuación de Scherrer [85] (ecuación 3.1):

$$d = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

Dónde:

d [=] tamaño de partículas en nanómetros

k [=] factor de forma (0.9 para partículas esféricas)

λ [=] longitud de onda en nanómetros (0.154056 nm)

B [=] ancho del pico a la altura media, en radianes

θ [=] ángulo de Bragg, grados

La tabla 3.4 contiene los tamaños de partícula calculados mediante la ecuación de Scherrer para las nanopartículas de Ni y Fe.

Tabla 3.4 Tamaño de partícula calculado mediante la ecuación de Scherrer.

Muestra	Tamaño de partícula (nm)	Plano
NP's-Ni FC	14.4	310*
NP's-Ni PC	5.3	310*
NP's-Fe FC	14.1	311
NP's-Fe PC	9.3	311

La medición del tamaño de las nanopartículas de Ni-O_β mediante la ecuación de Scherrer, cristales de aproximadamente 14.4 y 5.3 nm para nanopartículas de Ni con F-127 y PVP, respectivamente; es únicamente una estimación debido a que esta fórmula no considera ningún ensanchamiento de un pico debido a la tensión*.

Las figuras 3.19 y 3.20 representan el patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de Ni-Fe F-127 y Ni-Fe PVP, se observa que los picos presentes en las estructuras para las muestras de las partículas de Ni y los óxidos de Fe se traslapan; es decir, el patrón de difracción del Ni contiene un pico amplio y enmascara el patrón de difracción de los óxidos de Fe. Se debe notar que este difractograma corresponde a una mezcla de ambos tipos de nanopartículas y no se refiere a una aleación, por tanto están presentes las tres estructuras (níquel tetragonal, magnetita y maghemita).

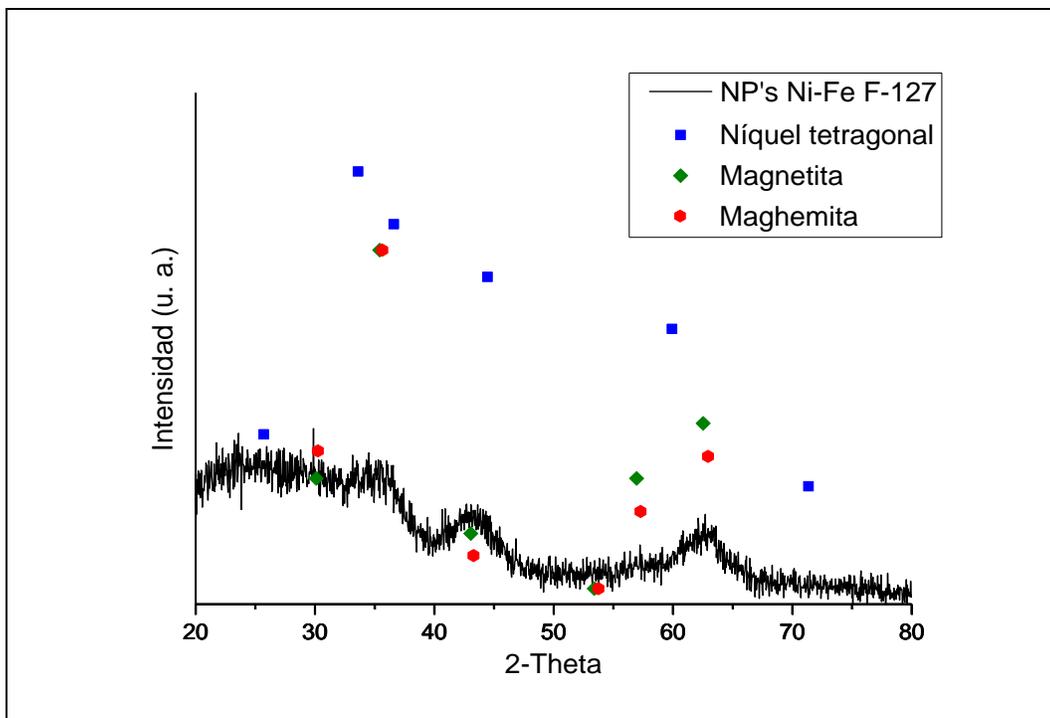


Figura 3.19 Difractograma de NP's Ni-Fe FB.

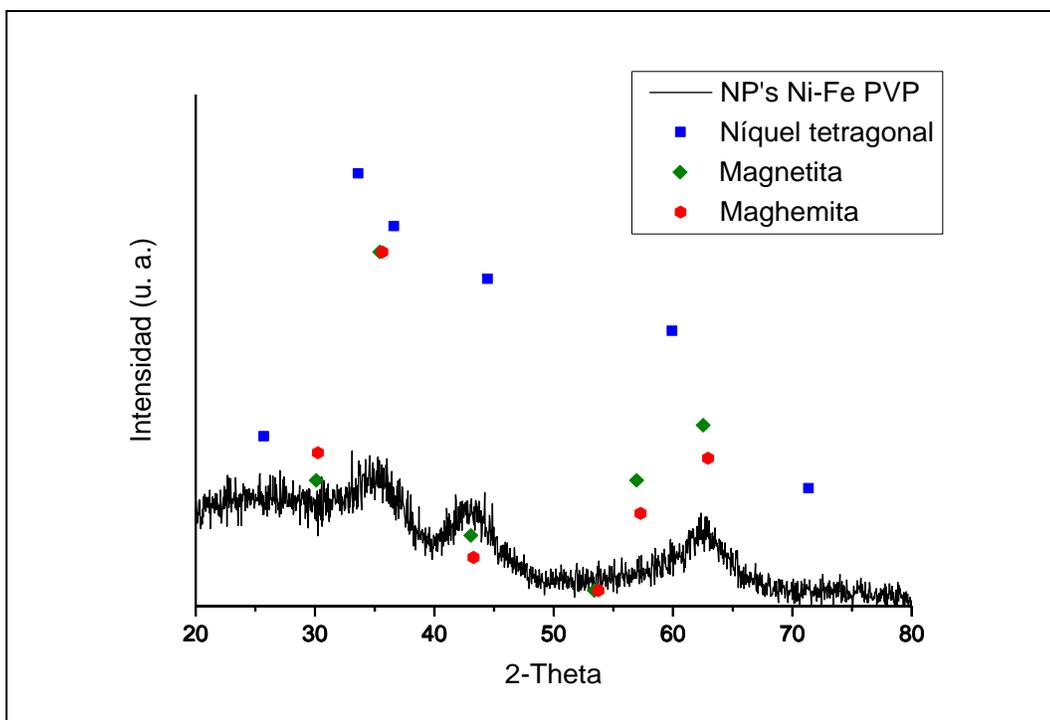


Figura 3.20 Difractograma de NP's Ni-Fe PB.

3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La determinación de la forma, tamaño y dispersión de la nanopartículas se llevó a cabo mediante la técnica de TEM.

La figura 3.21 corresponde a la micrografía de las nanopartículas de Ni F-127, se observan partículas polifórmicas, el rango de los tamaños de las partículas esta entre 9-17 nm, con tamaño promedio de aproximadamente 13 nm. Este resultado concuerda con el tamaño de partícula calculado mediante el análisis de DRX (14.4 nm).

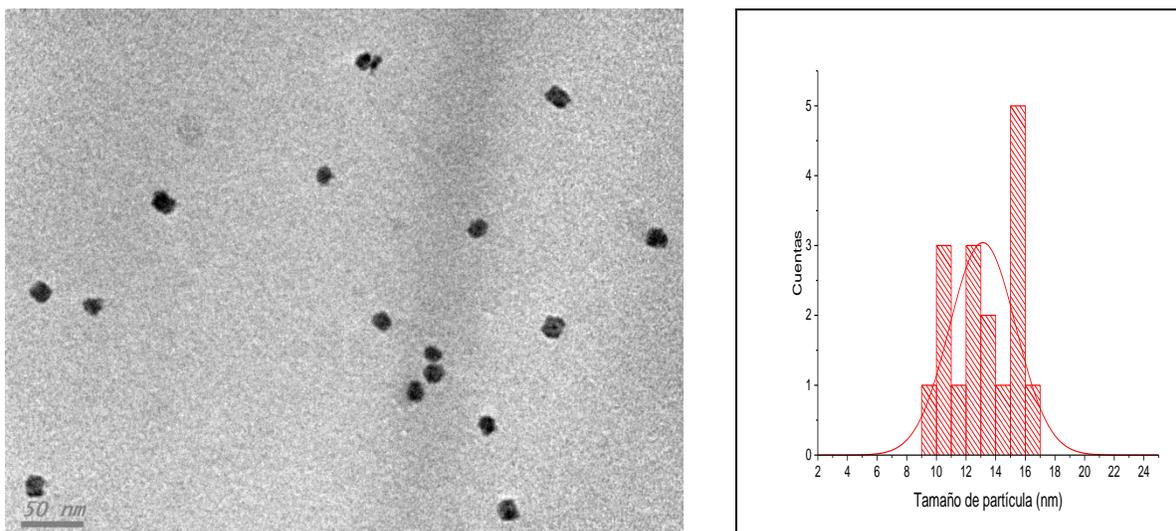


Figura 3.21 Micrografía TEM de NP's-Ni FB (200000X) con su histograma.

La micrografía de las nanopartículas de Ni PVP se ilustra en la figura 3.22, se observan partículas polifórmicas, el rango de los tamaños de las partículas esta entre 4-17 nm, con tamaño promedio de aproximadamente 9 nm. Este resultado es cercano al tamaño de partícula calculado mediante el análisis de DRX (5.3 nm).

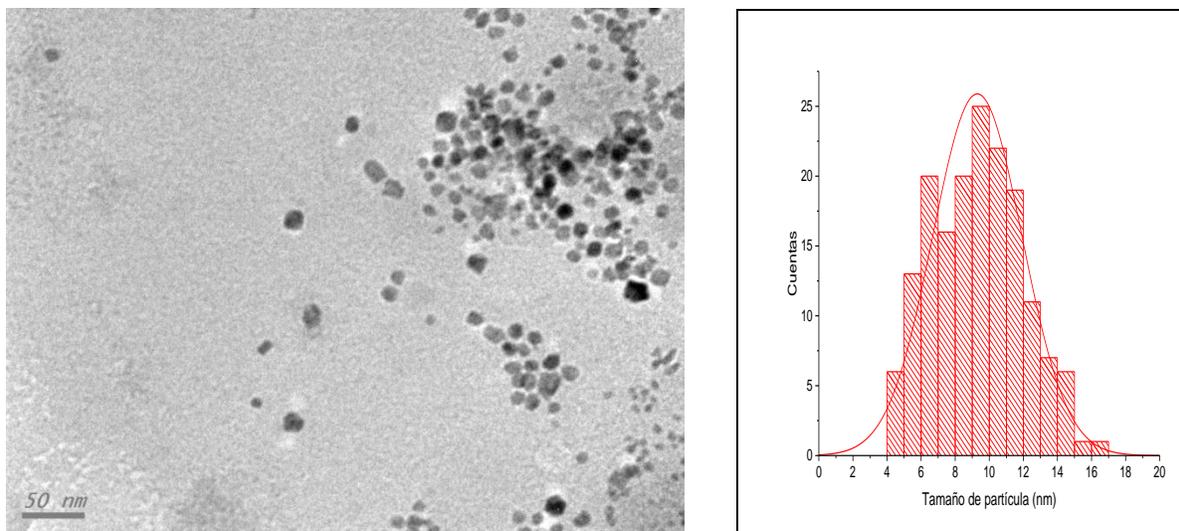


Figura 3.22 Micrografía TEM de NP's-Ni PB (200000X) con su histograma.

Se hace notar que la síntesis de NP's-Ni F-127 (13 nm) produce nanopartículas de mayor tamaño que la síntesis de NP's-Ni PVP (9 nm), ambas nanopartículas con morfologías irregulares.

Las figuras 3.23, 3.24 y 3.25 muestran las micrográficas de las nanopartículas de óxidos de hierro F-127, dichas presentan variaciones en la concentración de agente reductor añadido. En la figura 3.23 se observan partículas de forma irregular, el rango de los tamaños de las partículas esta entre 2-10 nm, con tamaño promedio de aproximadamente 5 nm. Así, en la figura 3.24 se aprecian partículas con morfologías irregulares y cúbicas, el rango de los tamaños de las partículas esta entre 4-14 nm, con tamaño promedio de aproximadamente 8 nm. Finalmente, en la figura 3.25 se observan partículas de formas variadas, cubos y prismas triangulares, el rango de los tamaños de las partículas esta entre 4-20 nm, con tamaño promedio de aproximadamente 10 nm; este resultado es cercano al tamaño de partícula calculado mediante el análisis de DRX (14.1 nm).

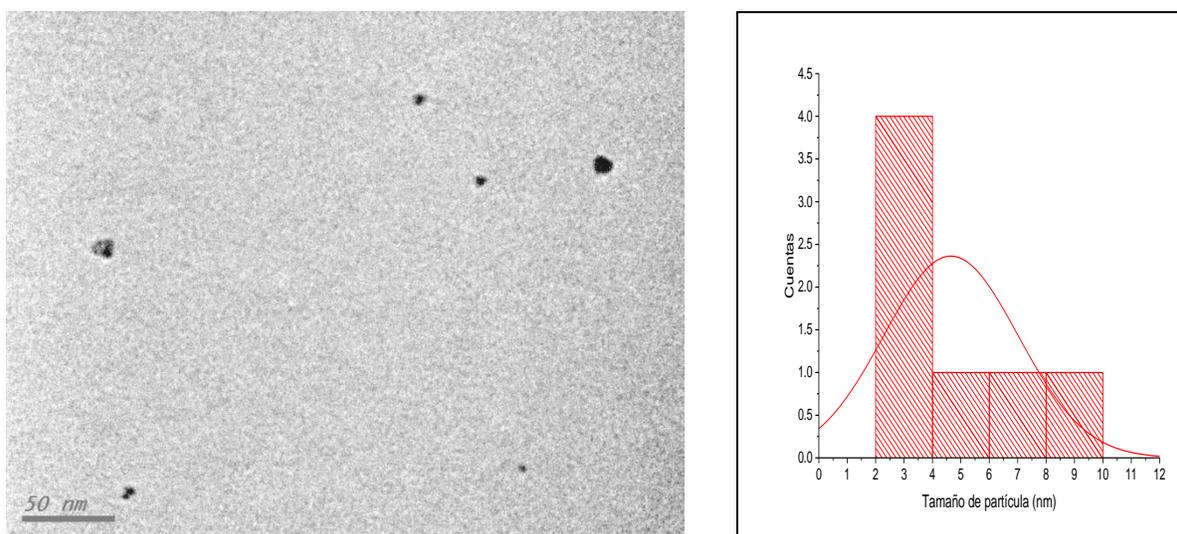


Figura 3.23 Micrografía TEM de NP's-Fe FA (300000X) con su histograma.

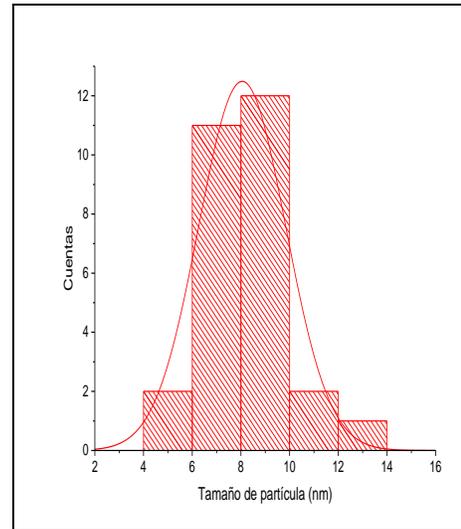
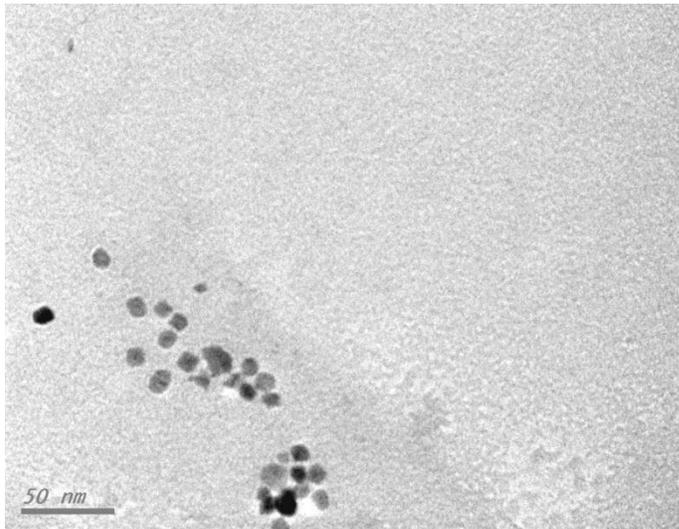


Figura 3.24 Micrografía TEM de NP's-Fe FB (300000X) con su histograma.

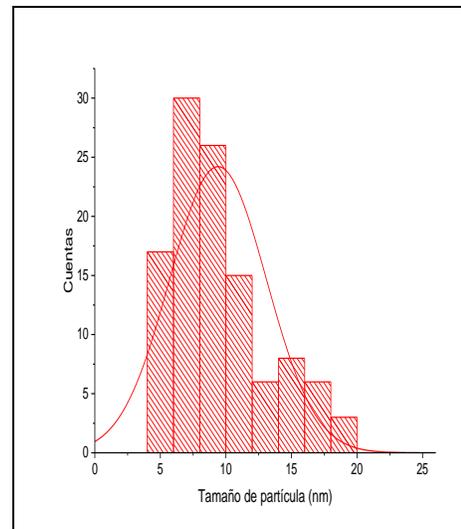
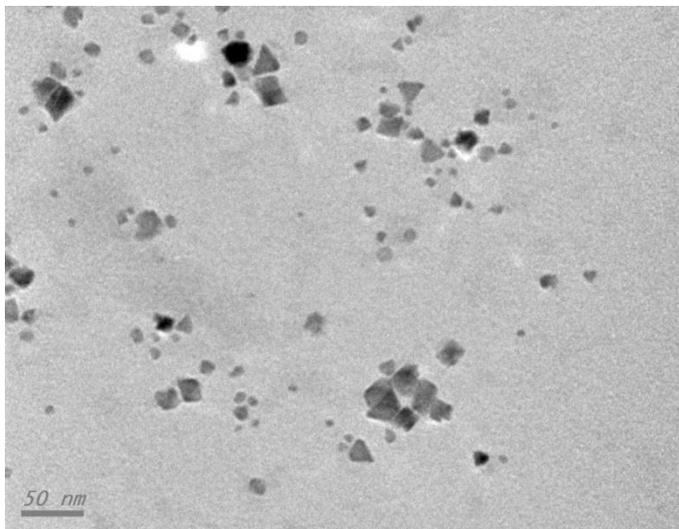


Figura 3.25 Micrografía TEM de NP's-Fe FC (200000X) con su histograma.

Las micrografías de las nanopartículas de óxidos de hierro PVP se representan en la figuras 3.26, 3.27 y 3.28, dichas presentan variaciones en la concentración de agente reductor añadido. En todas las muestras se obtuvieron nanopartículas de forma esférica. En la figura 3.26 el rango de los tamaños de las partículas esta entre 2-7 nm, con tamaño promedio de aproximadamente 4 nm. Así, en la figura 3.27 el rango de los tamaños de las partículas esta entre 2.5-7 nm, con tamaño promedio de aproximadamente 4.5 nm. Finalmente, en la figura 3.28 el rango de los tamaños de las partículas esta entre 2-9 nm, con tamaño promedio de aproximadamente 5.5 nm; este resultado es cercano al tamaño de partícula calculado mediante el análisis de DRX (9.3 nm).

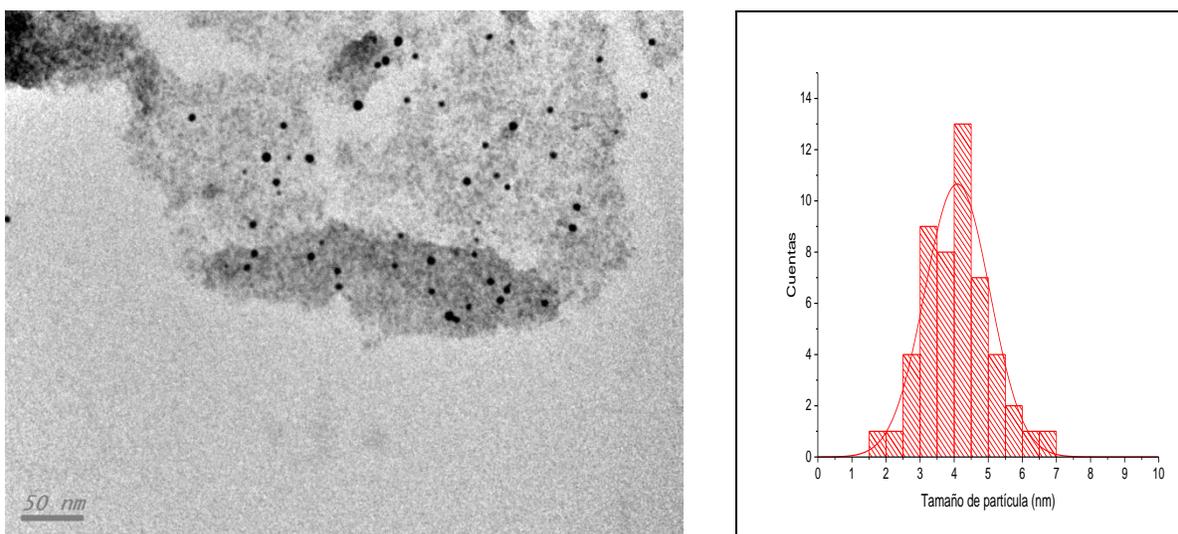


Figura 3.26 Micrografía TEM de NP's-Fe PA (200000X) con su histograma.

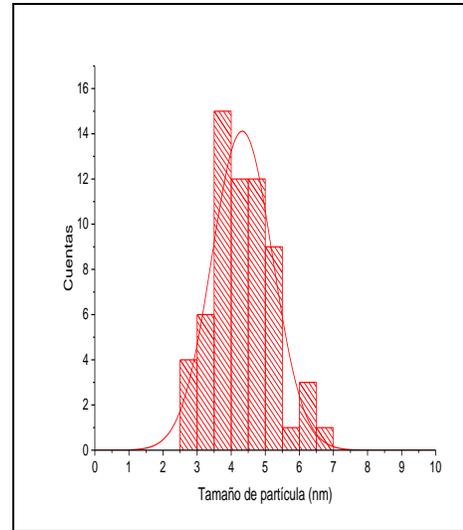
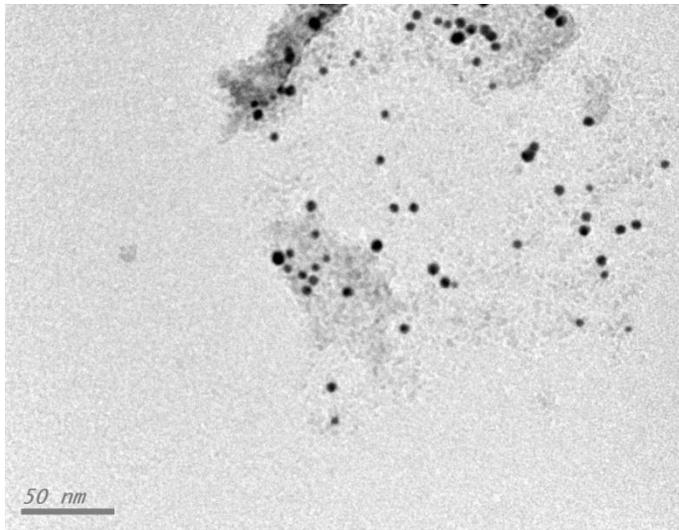


Figura 3.27 Micrografía TEM de NP's-Fe PB (300000X) con su histograma.

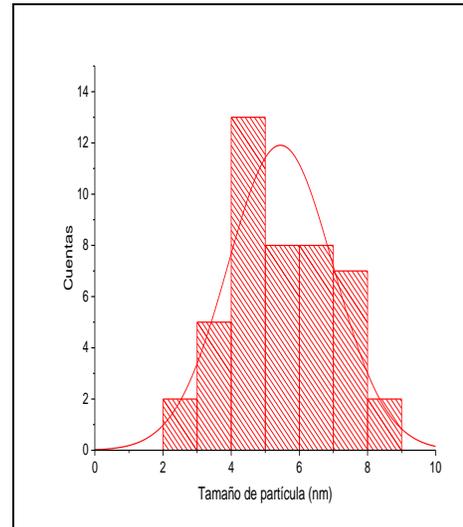
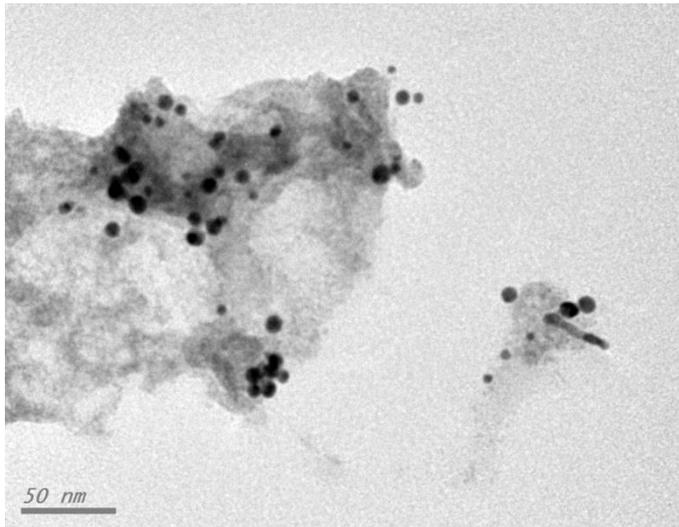


Figura 3.28 Micrografía TEM de NP's-Fe PC (300000X) con su histograma.

3.5 Microscopía Electrónica Transmisión de Barrido (STEM) y análisis EDS.

La figura 3.29 corresponde a la micrografía (campo claro) de las nanopartículas de Ni F-127, en donde se observan partículas polifórmicas, el tamaño de partícula es de aproximadamente 11 nm. De igual manera, se proporciona el gráfico de análisis elemental de la muestra en la figura 3.30 y tabla 3.5, éste se realizó de forma puntual dando como resultado 6.43 % atómico de Ni y 93.57 % atómico de O.

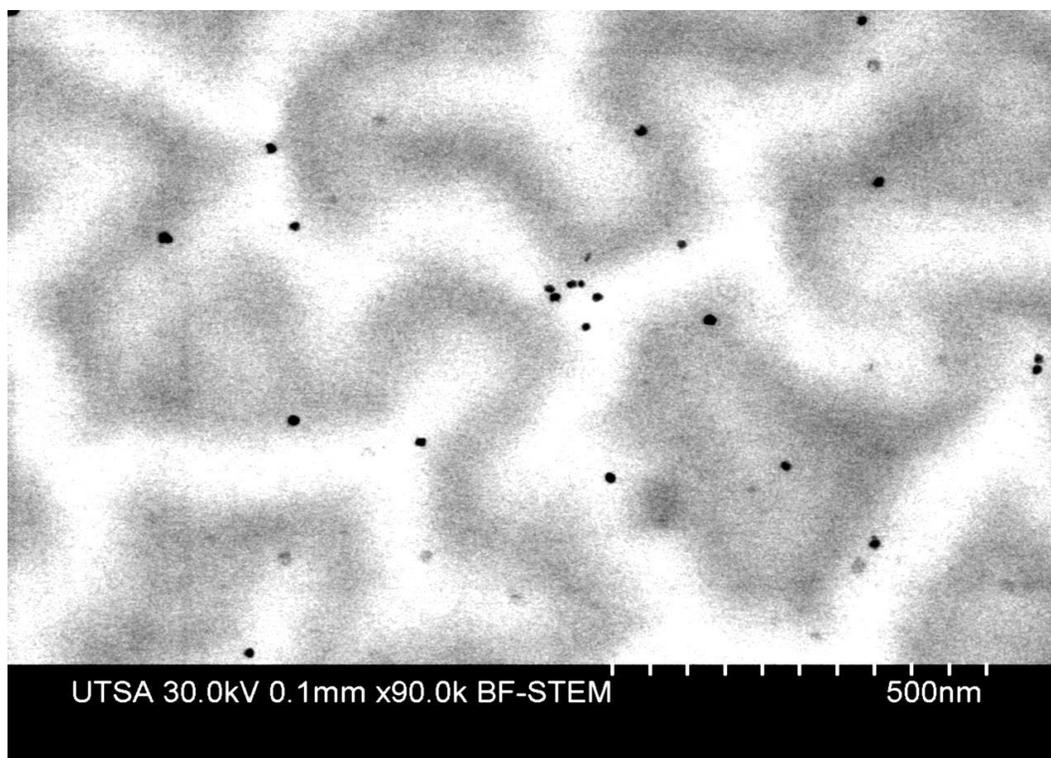


Figura 3.29 Micrografía STEM de NP's-Ni FB (EDS).

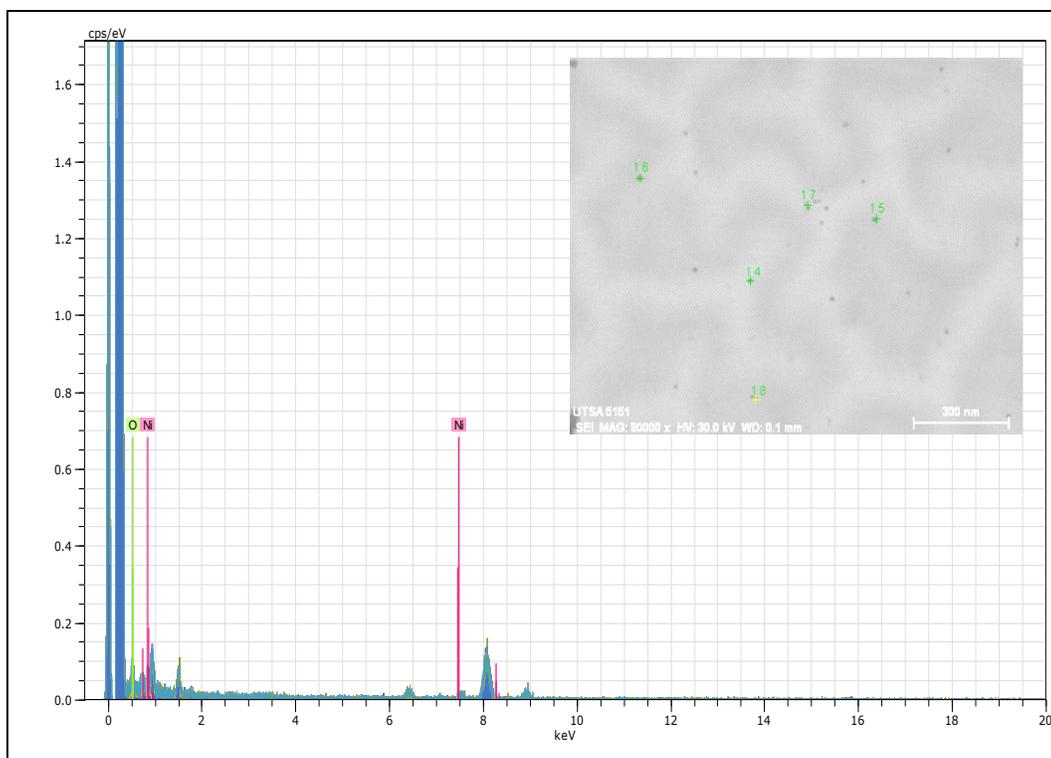


Figura 3.30 Análisis elemental EDS de NP's-Ni FB.

Tabla 3.5 Porcentaje atómico de NP's-Ni FB.

Análisis	Porcentaje atómico (%)	
	Oxígeno	Níquel
14	93.91	6.09
15	92.56	7.44
16	96.53	3.47
17	91.45	8.55
18	93.37	6.63
Promedio	93.57	6.43

La micrografía (campo claro) de las nanopartículas de los óxidos de hierro F-127 se muestra en la figura 3.31, en donde se observan morfologías variadas de tipo esferas y prismas triangulares, el tamaño de partícula es de aproximadamente 11 nm.

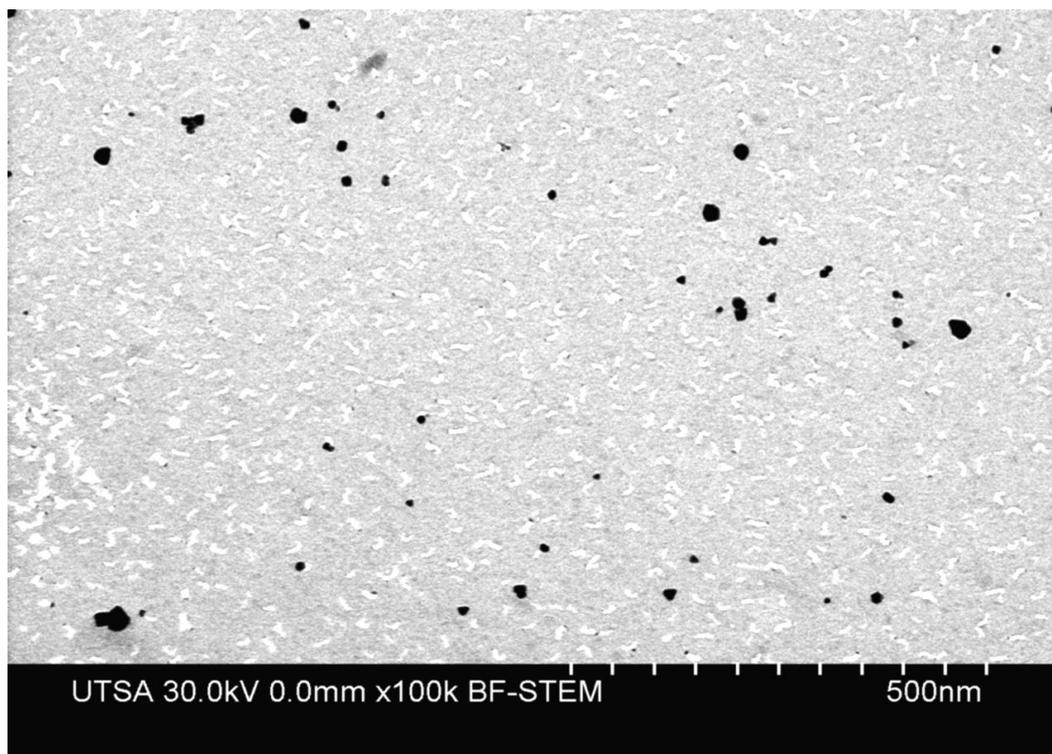


Figura 3.31 Micrografía STEM de NP's-Fe FC.

La figura 3.32 representa a las nanopartículas de los óxidos de hierro F-127, dicha micrografía se utilizó para el análisis de EDS, se proporciona el gráfico de análisis elemental de la muestra en la figura 3.33 y tabla 3.6, éste se realizó de forma puntual dando como resultado 2.54 % atómico de Fe y 97.46 % atómico de O.

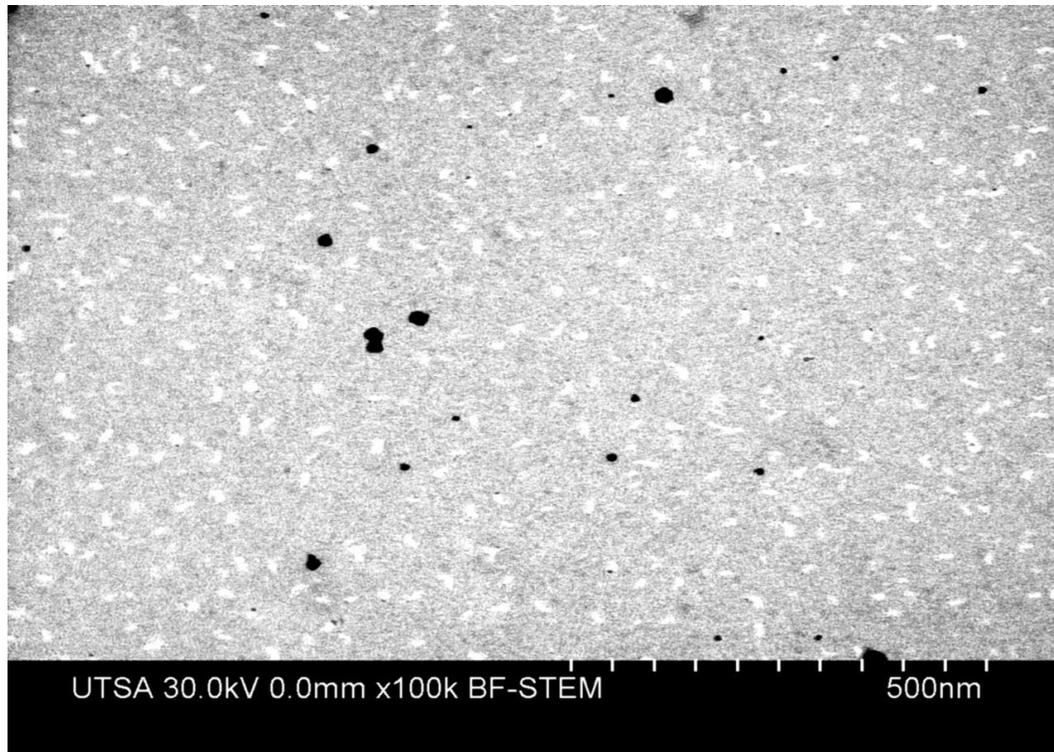


Figura 3.32 Micrografía STEM de NP's-Fe FC (EDS).

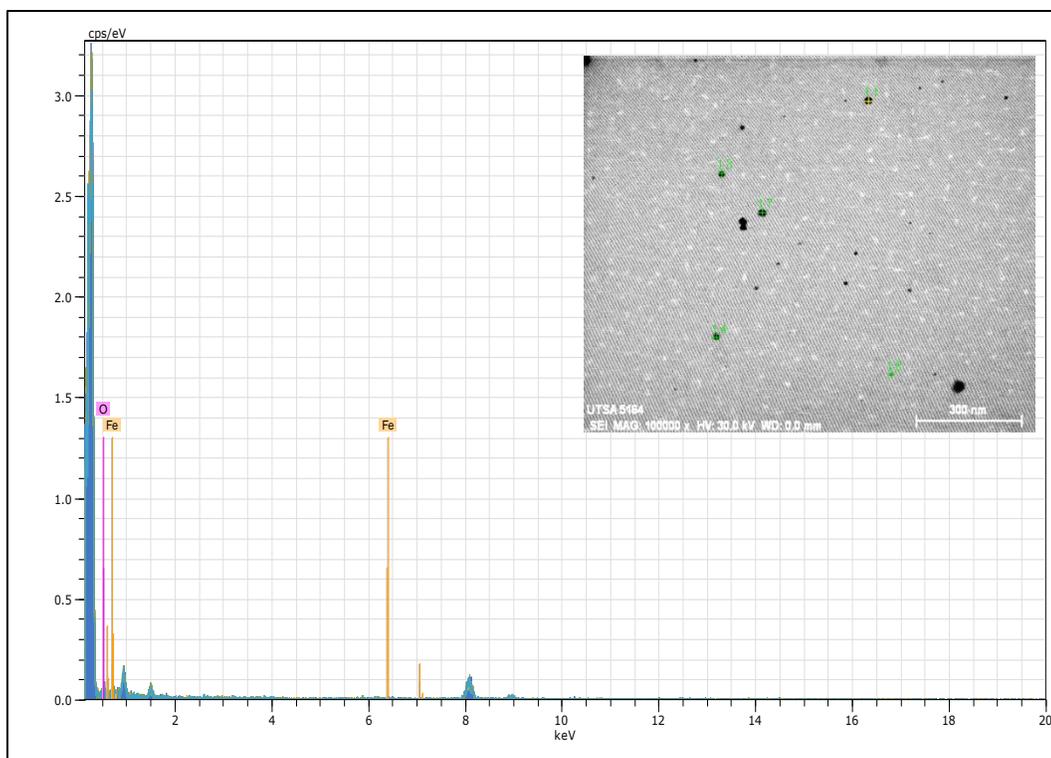


Figura 3.33 Análisis elemental EDS de NP's-Fe FC.

Tabla 3.6 Porcentaje atómico de NP's-Fe FC.

Análisis	Porcentaje atómico (%)	
	Oxígeno	Hierro
11	97.43	2.57
13	98.01	1.99
14	98.32	1.68
17	99.31	0.69
18	94.22	5.78
Promedio	97.46	2.54

La micrografía (electrones secundarios) de las nanopartículas de los óxidos de hierro PVP se ilustra en la figura 3.34, en donde se observan morfologías de tipo esferas, el tamaño de partícula es de aproximadamente 5 nm.

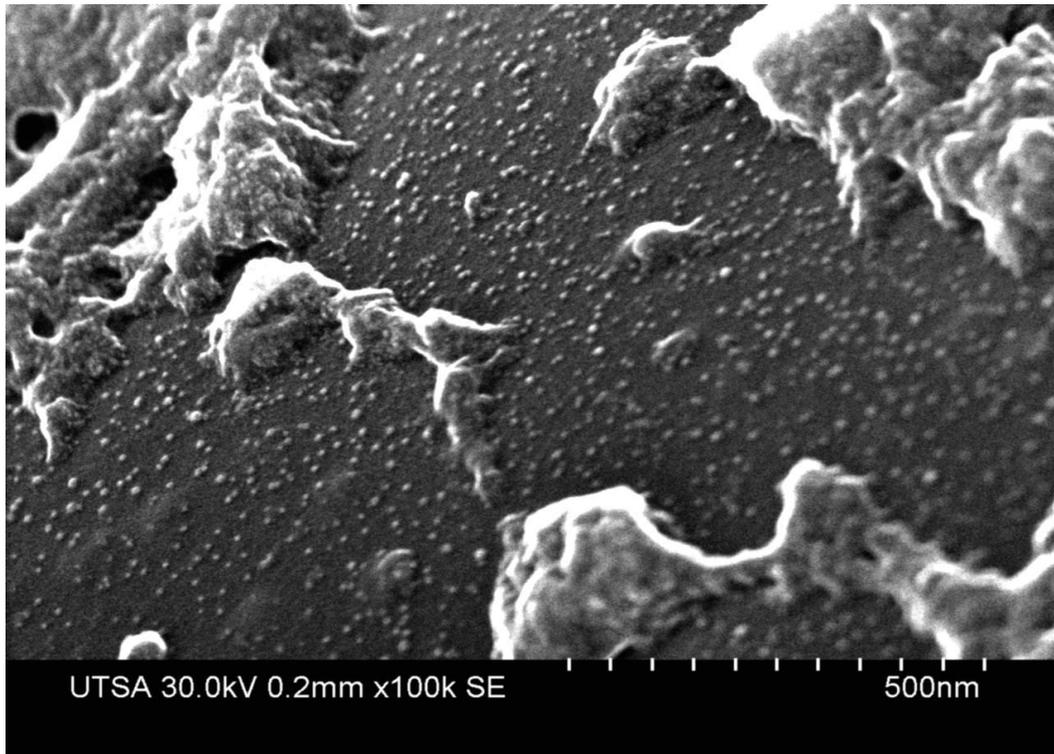


Figura 3.34 Micrografía STEM de NP's-Fe PA.

La figura 3.35 corresponde a las nanopartículas de los óxidos de hierro PVP, dicha micrografía se utilizó para el análisis de EDS, se proporciona el gráfico de análisis elemental de la muestra en la figura 3.36 y tabla 3.7, éste se realizó de forma puntual dando como resultado 2.29 % atómico de Fe y 97.71 % atómico de O.

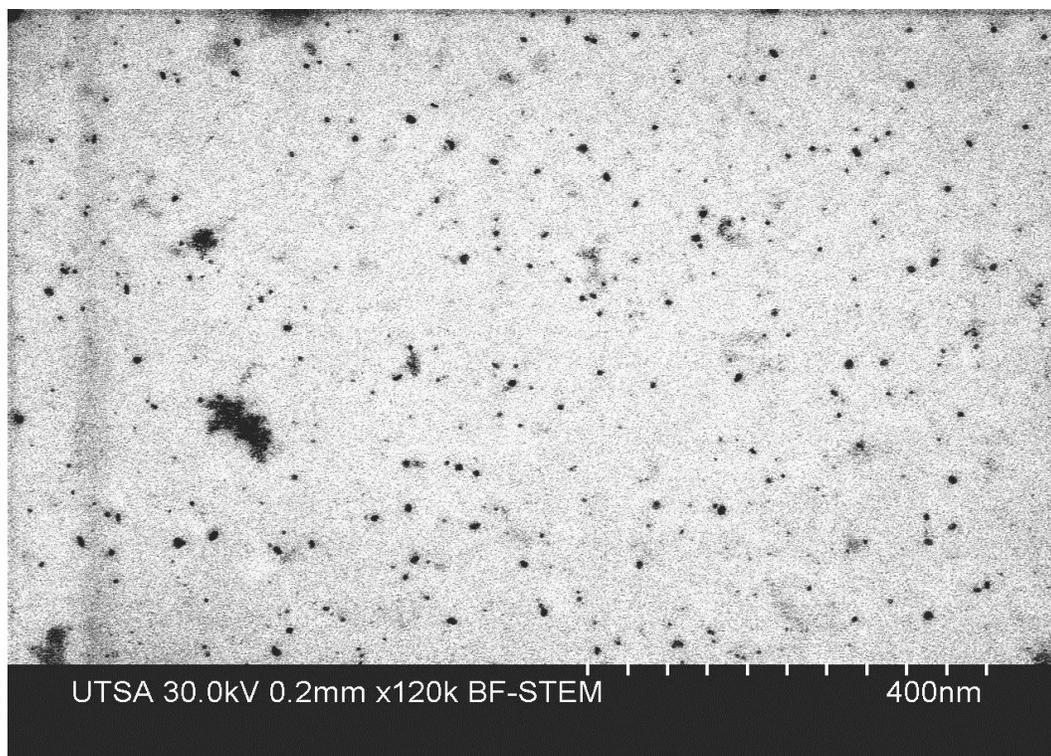


Figura 3.35 Micrografía STEM de NP's-Fe PA (EDS).

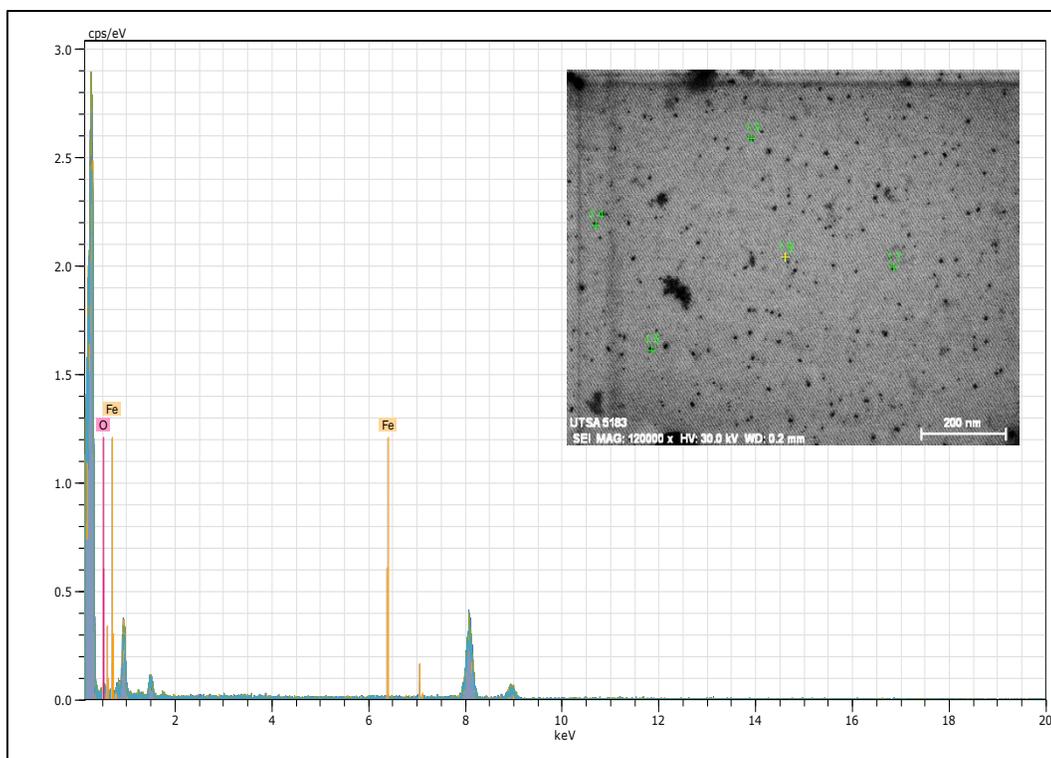


Figura 3.36 Análisis elemental EDS de NP's-Fe PA.

Tabla 3.7 Porcentaje atómico de NP's-Fe PA.

Análisis	Porcentaje atómico (%)	
	Oxígeno	Hierro
13	98.93	1.07
14	97.07	2.93
15	95.99	4.01
17	98.22	1.78
18	98.32	1.68
Promedio	97.71	2.29

3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

El análisis de nanopartículas mediante HRTEM proporcionó información estructural de las nanopartícula de Ni tetragonal y de óxido de hierro (magnetita y maghemita).

La figura 3.37 muestra dos nanopartículas de Ni (F-127) de diámetro de 15 nm aproximadamente el cual coincide con el diámetro estimado a partir de la fórmula de Scherrer. Las nanopartículas se encuentran enumeradas como 1 y 2, la distancia entre dos planos adyacentes fue medida en 0.267 nm y 0.268 nm, correspondientes a los planos (002) para ambas nanopartículas con estructural tetragonal [78].

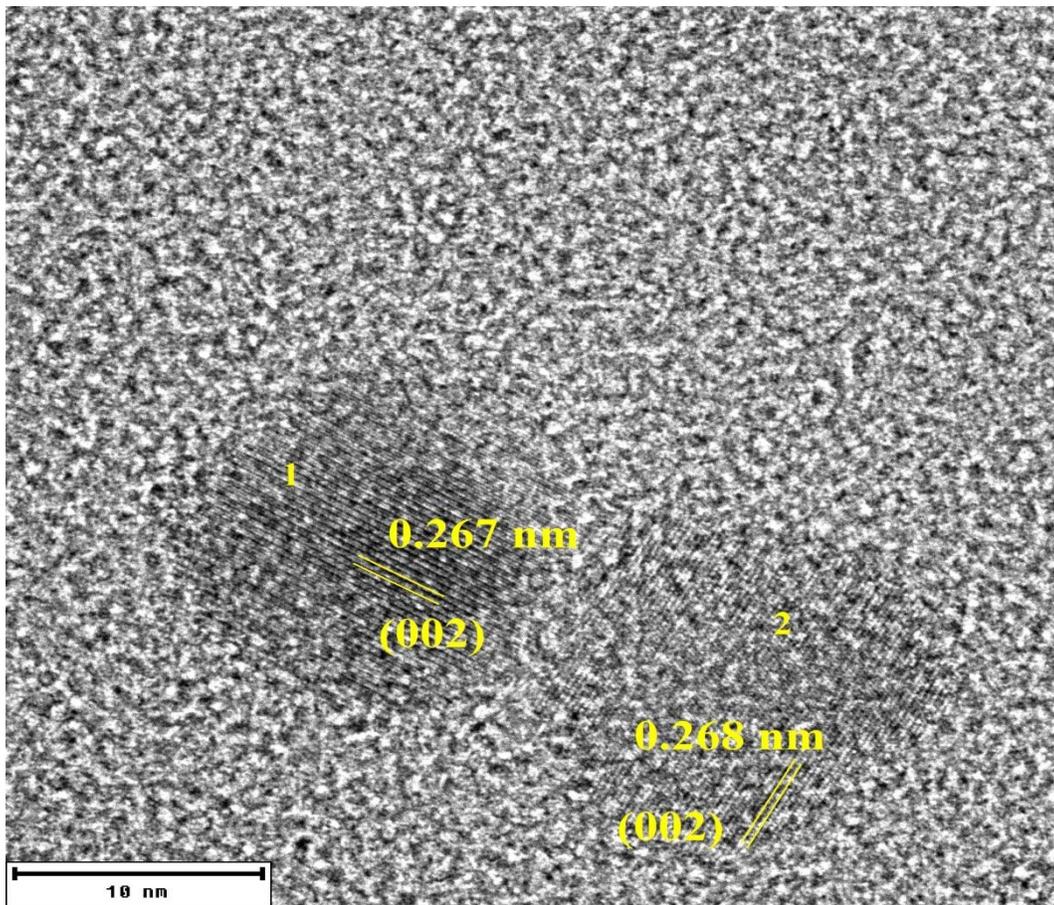


Figura 3.37 Imagen HRTEM de NP's-Ni F-127.

La estructura cristalina de las NP's puede ser determinada mediante un patrón de Difracción Electrónica de Área Seleccionada (SAED), dichos patrones se observan en la figura 3.38. La tabla 3.8 representa las distancias interplanares y los planos reportados por S. Ram y col. [78]; además, las distancias interplanares calculadas en el presente trabajo coinciden con las distancias interplanares de las NP's Ni tetragonales reportadas por ellos.

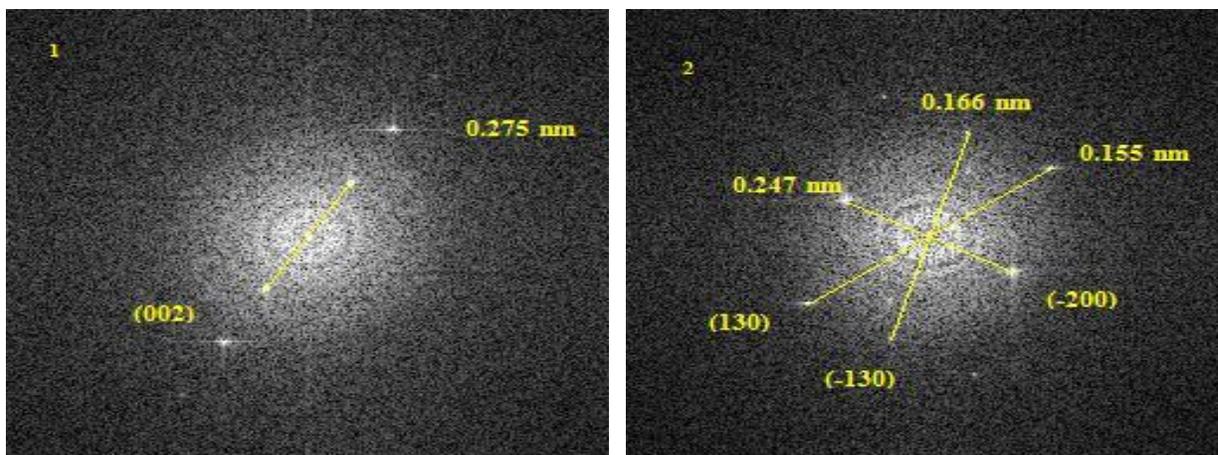


Figura 3.38 Patrón SAED obtenido de NP's-Ni (1 y 2) F-127.

Tabla 3.8 Distancias interplanares y planos de NP's-Ni tetragonal.

d reportada (nm) por S. Ram y col. [78]	(hkl) [78]	d calculada (nm) Patrón SAED 1	(hkl)	d calculada (nm) Patrón SAED 2	(hkl)
0.3466	(110)	-	-	-	-
0.2667	(002)	0.275	(002)	-	-
0.2455	(200)	-	-	0.247	(-200)
0.2038	(211)	-	-	0.166	(-130)*
0.1544	(310)	-	-	0.155	(130)*
0.1322	(321)	-	-	-	-

En una celda unitaria tetragonal $a=b$ y c es diferente; de igual manera, planos (-130) y (130) son planos recíprocos del plano (310)*.

Las imágenes HRTEM ilustradas en las figuras 3.39, 3.40 y 3.41 corresponden a las nanopartículas de óxido de hierro (F-127). En las imágenes se pueden observar los diferentes tipos de morfologías y diámetros aproximados: esferas (14.4 nm), prismas triangulares (20 nm) y cubos (21 nm); así, el diámetro de la nanopartícula de 14.4 nm coincide con el diámetro estimado a partir de la fórmula de Scherrer y los diámetros mayores se encuentran dentro del rango superior de partícula estimado en la elaboración del histograma. Las imágenes TEM de alta-resolución generan diferentes planos cristalinos, estos diferentes planos formados dependen de la orientación que tomen las nanopartículas con la dirección del rayo de electrones. Las siguientes imágenes (figuras 3.39, 3.40 y 3.41) muestran las distancias entre dos planos adyacentes con una medida de 0.484 nm, 0.256 nm y 0.299 nm, correspondientes a los planos (111), (311) y (220) de una estructura espínela inversa (magnetita y maghemita).

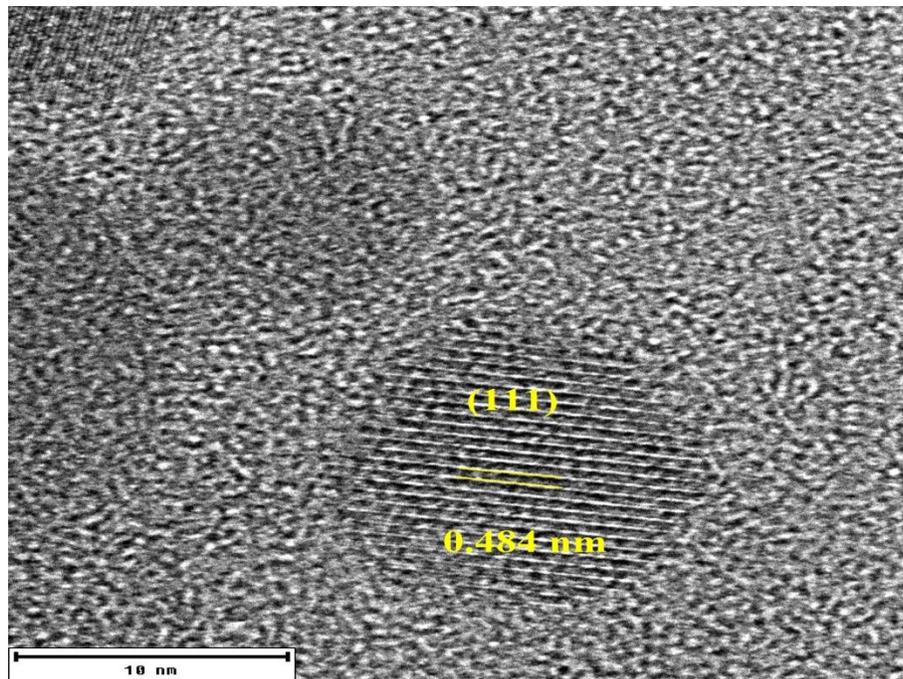


Figura 3.39 Imágen HRTEM de nanopartícula de óxido de hierro (F-127) de tipo esfera.

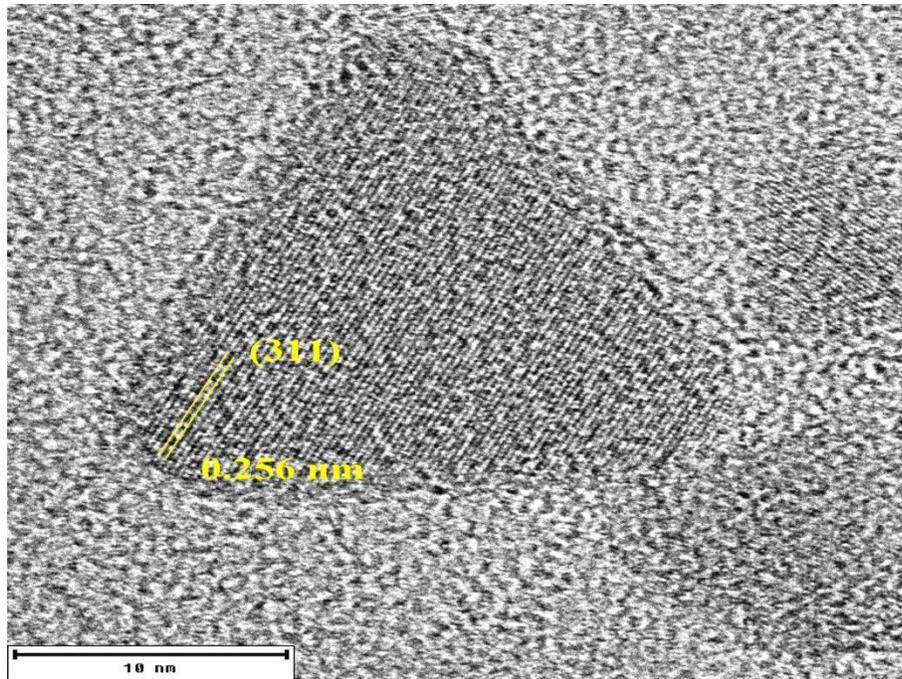


Figura 3.40 Imágen HRTEM de nanopartícula de óxido de hierro (F-127) de tipo prisma triangular.

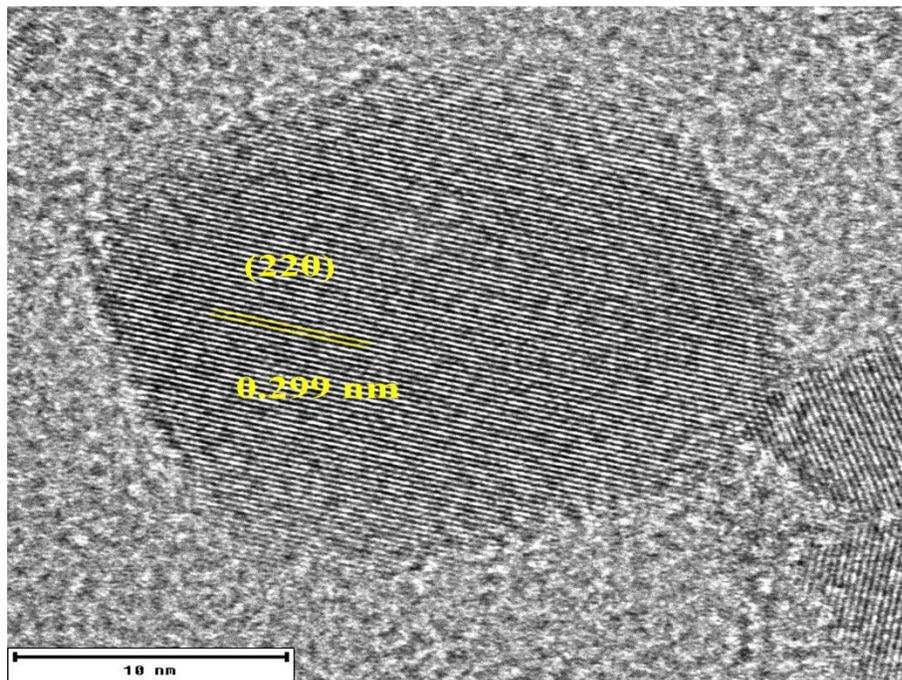


Figura 3.41 Imágen HRTEM de nanopartículas de óxido de hierro (F-127) de tipo cúbica.

La tabla 3.9 proporciona las distancias interplanares de la magnetita (JCPDS 19-629), maghemita (JCPDS 39-1346), las distancias interplanares calculadas y sus planos correspondientes. En donde se observa que las distancias interplanares son muy similares dificultando la identificación de las fases presentes (magnetita y maghemita) [82].

Tabla 3.9 Distancias interplanares y planos de NP's Fe-O (F-127).

	Imagen a)	Imagen b)	Imagen c)
<i>d</i> (nm) calculada	0.484	0.256	0.299
Magnetita (nm)	0.486	0.253	0.297
Maghemita (nm)	0.482	0.252	0.295
<i>hkl</i>	(111)	(311)	(220)

La figura 3.42 corresponde a una imagen TEM de las nanopartículas de Fe-O (F-127) en donde se observan los diferentes tipos de morfologías. La figura 3.43 representa un patrón de difracción electrónica correspondiente a la imagen anterior. El patrón de difracción electrónica permite la identificación de las fases cristalinas.

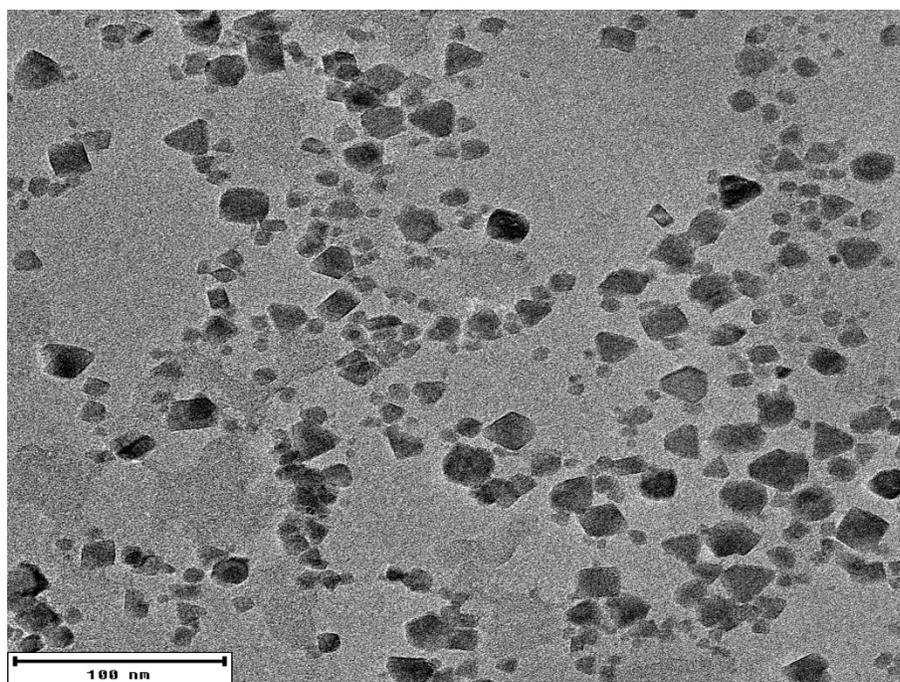


Figura 3.42 Imagen TEM de las nanopartículas de Fe-O (F-127).

En el patrón de difracción se presentan 6 anillos con los siguientes planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) los cuales coinciden con la magnetita [44, 86]. En la tabla 3.10 se muestran las mediciones de las distancias interplanares calculadas a partir de los anillos y se comparan con las distancias interplanares de la magnetita y maghemita, se añaden los planos hkl .

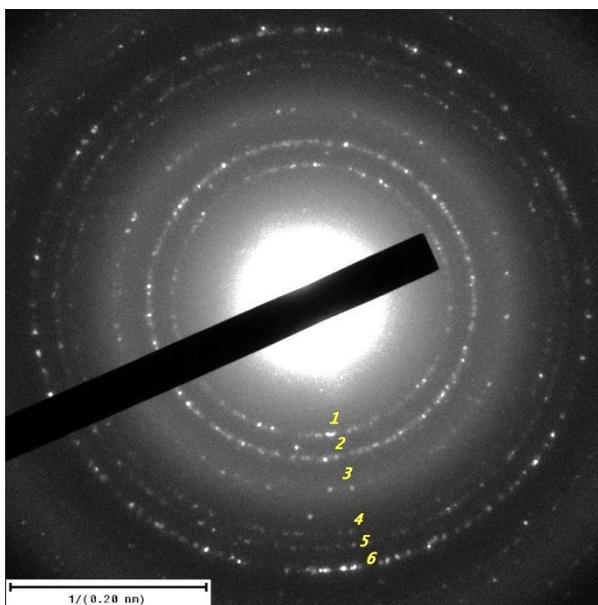


Figura 3.43 Patrón de difracción electrónica de las nanopartículas de Fe-O (F-127).

Tabla 3.10 Distancias interplanares (nm) basados en los anillos de las nanopartículas de Fe-O (F-127).

	Anillos					
	1	2	3	4	5	6
d (nm)	0.296	0.251	0.209	0.170	0.161	0.147
calculada						
Magnetita	0.297	0.253	0.21	0.171	0.162	0.148
Maghemita	0.295	0.252	0.208	0.170	0.160	0.148
hkl	(220)	(311)	(440)	(442)	(511)	(400)

Las imágenes HRTEM representadas en las figuras 3.44 y 3.45 corresponden a las nanopartículas de óxido de hierro (PVP). En las imágenes se pueden observar nanopartículas con morfologías irregulares con un diámetro aproximado de 10 nm; así, el diámetro de las nanopartículas coincide con el diámetro estimado a partir de la fórmula de Scherrer. Las imágenes TEM de alta-resolución generan diferentes planos cristalinicos, estos diferentes planos formados dependen de la orientación que tomen las nanopartículas con la dirección del rayo de electrones. Las siguientes imágenes muestran las distancias entre dos planos adyacentes, la figura 3.44 con las distancias de 0.256 nm y 0.370 nm y la figura 3.45 con las distancias de 0.299 nm y 0.339 nm, correspondientes a los planos (311), (210), (220) y (211), respectivamente, de una estructura espinela inversa (magnetita y maghemita).

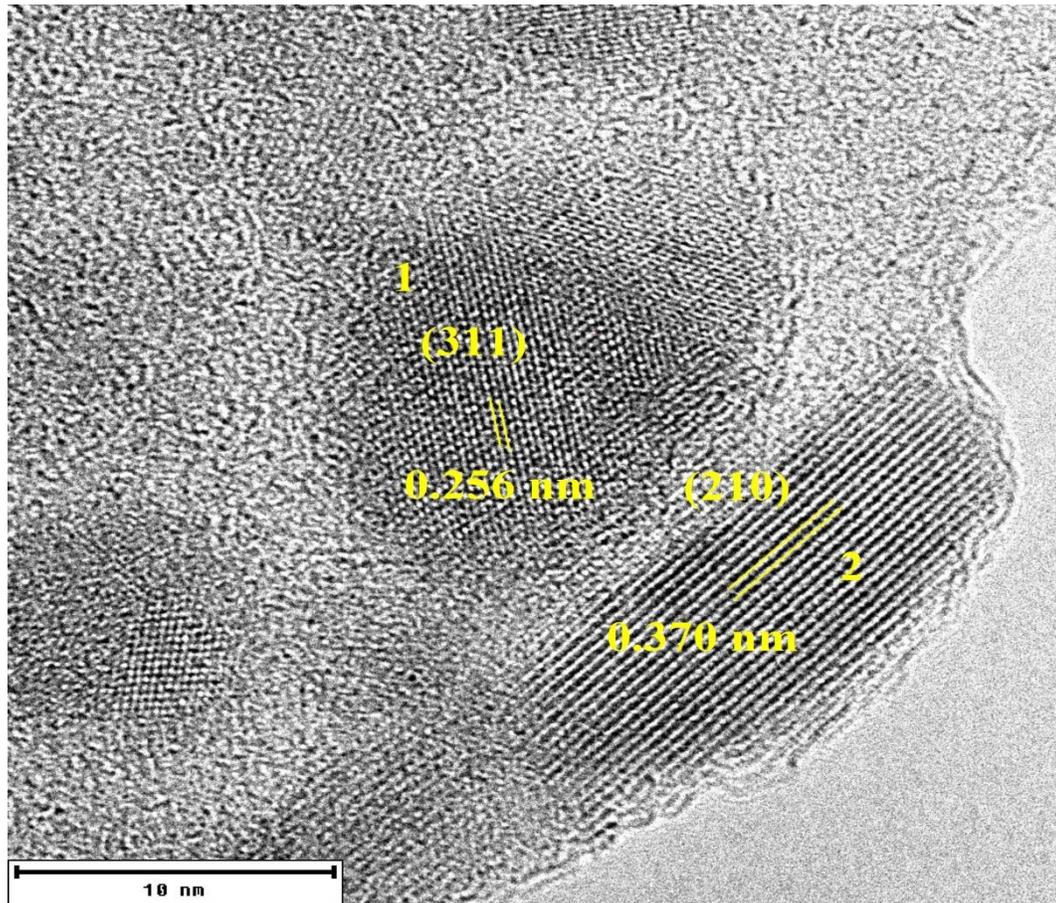


Figura 3.44 Imágenes HRTEM de nanopartículas de óxido de hierro (PVP) de tipo esfera e irregular.

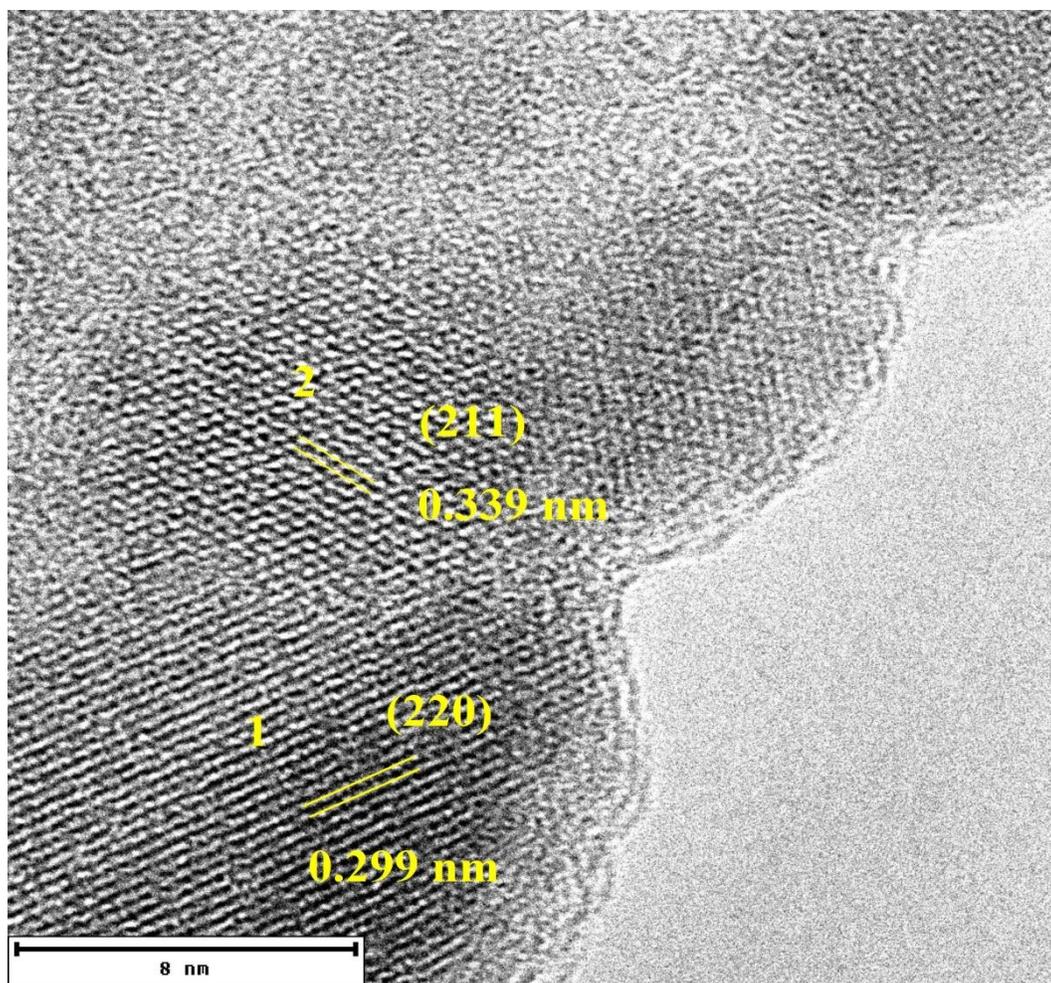


Figura 3.45 Imágenes HRTEM de nanopartículas de óxido de hierro (PVP) de tipo irregular.

La tabla 3.11 proporciona las distancias interplanares de la magnetita (JCPDS 19-629), maghemita (JCPDS 39-1346), las distancias interplanares calculadas y sus planos correspondientes. En donde se observa que las distancias interplanares son muy similares dificultando la identificación de las fases presentes (magnetita y maghemita) [82]; sin embargo, se presentan NP's con distancias interplanares las cuales generan planos que unicamente corresponde a la maghemita.

Tabla 3.11 Distancias interplanares y planos de NP's Fe-O (PVP).

	Figura 3.44		Figura 3.45	
	1	2	1	2
<i>d</i> (nm) calculada	0.256	0.370	0.299	0.339
Magnetita (nm)	0.253	-	0.297	-
Maghemita (nm)	0.252	0.374	0.295	0.341
<i>hkl</i>	(311)	(210)	(220)	(221)

Investigaciones han establecido que los iones Fe^{+2} localizados en la superficie de las partículas de magnetita son muy sensibles a la oxidación. De esta manera, al disminuir el tamaño de partícula la sensibilidad a la oxidación aumenta generando un incremento en la cantidad de maghemita [87, 88]. W. Baaziz y col. [82] reportaron la síntesis de NP's de óxidos de hierro (magnetita/maghemita) mediante descomposición térmica con tamaño de partícula de 5 nm, 8 nm, 11 nm, 15 nm y 20 nm; los resultados obtenidos demostraron que el incremento en el tamaño de las nanopartículas es proporcional al aumento de la cantidad de magnetita presente en la muestra. Considerando estas investigaciones, se puede establecer que el uso de diferentes agentes estabilizantes, en la síntesis de nanopartículas mediante el método de reducción química coloidal, produce diferentes tamaños de nanopartículas; así, el uso del polímero PVP marca una tendencia a la formación de partículas de menor tamaño (10 nm) (ver figuras 3.44 y 3.45) en donde las nanopartículas de magnetita se pueden oxidar para transformarse en maghemita. Por otra parte, el uso del polímero Pluronic F-127 marca una tendencia a la formación de partículas de tamaños más grandes (14-21 nm) (ver figuras 3.39, 3.40 y 3.41) en donde se puede esperar que la cantidad de magnetita sea mayor debido a una menor oxidación de la muestra. Sin embargo, debido a la similitud de las distancias interplanares y planos de ambas estructuras cristalinas es muy difícil la identificación por esta técnica de análisis.

3.7 Evaluaciones reológicas.

La evaluación reológica se realizó específicamente a un crudo pesado proveniente de la región de Naranjos Veracruz, el cual fue definido mediante una clave que facilitaría su identificación (AGT-20).

En este experimento se estableció a una temperatura de 25 °C con el propósito de obtener el comportamiento reológico del crudo AGT-20 con las diferentes NP's de Ni, Fe y Ni-Fe con el objetivo de estudiar el efecto en la variación de agente reductor. Teniendo los datos de cada una de las corridas se hizo un comparativo entre cada una de ellas, es decir, la disminución de viscosidad que logró el solvente etílico contra la disminución de viscosidad mostrada por el efecto de las NP's. Es de notar, que el hecho de agregar un aditivo (nanopartículas) no garantiza una disminución de la viscosidad, una deshidratación o endurecimiento del crudo.

3.7.1 Análisis reológico de crudo AGT-20.

Se realizó la evaluación del crudo AGT-20 y AGT-20/solvente (alcohol etílico), con la finalidad de tener un punto de referencia para hacer una comparación cuando se adicione el agente modificador (NP's) y de esta manera correlacionar los efectos que involucran el crudo/NP's. La figura 3.46 representa la gráfica del crudo (AGT-20) y crudo con solvente (AGT-20S), en esta imagen se observa que al adicionar el solvente (alcohol etílico) al crudo AGT-20 se genera un aumento del 3 % de viscosidad con respecto al crudo AGT-20 (Blanco). La tabla 3.12 muestra los valores de viscosidad del crudo aguacate sin disolvente y con disolvente (alcohol etílico) evaluados a 25 °C, al adicionar el disolvente aumento en un 3.03 % la viscosidad con respecto al crudo original (AGT-20).

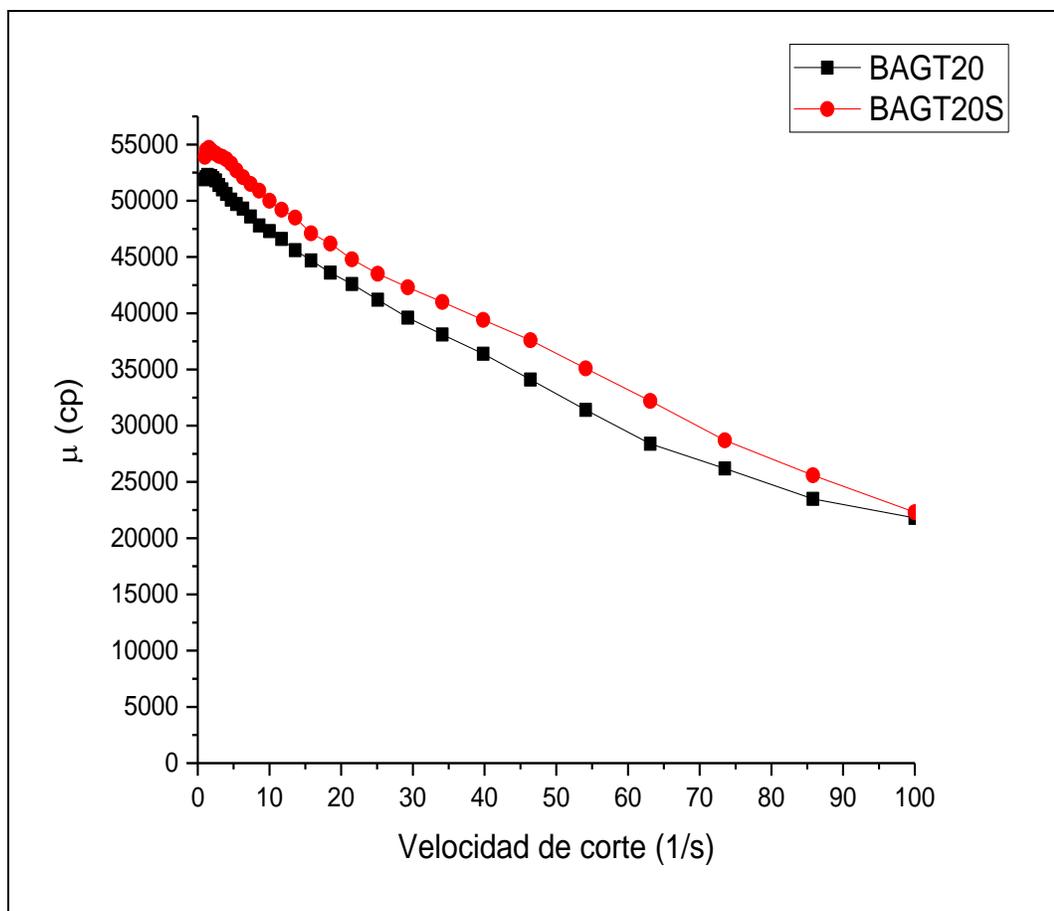


Figura 3.46 Gráfica del crudo (AGT-20) y crudo con solvente (AGT-20S).

Tabla 3.12 Viscosidad del crudo sin disolvente y con disolvente T= 25 °C.

Muestra	Viscosidad [cP]	Disminución o aumento [%]
AGT-20	49696	-----
AGT-20 + 5 ml de alcohol etílico	51203	Aumenta un 3 %

3.7.2 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's-Ni F-127.

La figura 3.47 ilustra los resultados obtenidos del análisis del crudo aguacate 20 (AGT-20) con las nanopartículas de Ni estabilizadas con F-127 a diferentes cantidades de variación del agente reductor (NP's-Ni FA AGT20, NP's-Ni FB AGT20, NP's-Ni FC AGT20). En la gráfica se observa que la adición de NP's al crudo genera resultados favorables, esto debido a que en dichas mezclas se obtuvo una disminución en la viscosidad del crudo. Así, al aumentar la cantidad de agente reductor las variaciones en la disminución de la viscosidad para las tres mezclas no son muy diferentes, la viscosidad decreció en aproximadamente un 82 %, como se representa en la tabla 3.13.

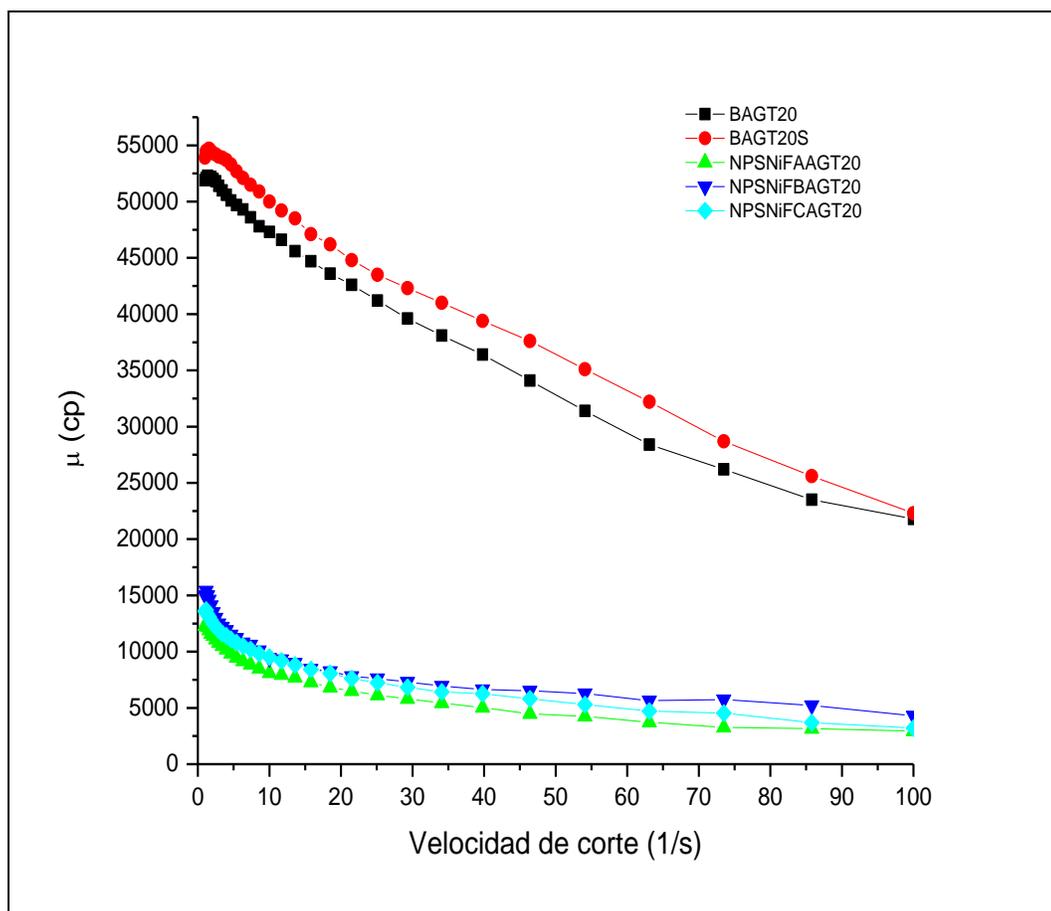


Figura 3.47 Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's-Ni F-127.

Tabla 3.13 Viscosidad del crudo con la adición de NP's-Ni F-127.

Muestra	Viscosidad AGT-20 (cP)	Viscosidad Nanopartículas + AGT-20	% Disminución
NP's-Ni FA	49696	8039.6	83.82
NP's-Ni FB	49696	9295.1	81.30
NP's-Ni FC	49696	8848.5	82.20

3.7.3 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's-Ni PVP.

Los resultados obtenidos del análisis del crudo aguacate 20 (AGT-20) con las nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP a diferentes cantidades de variación del agente reductor (NP's-Ni PA AGT20, NP's-Ni PB AGT20, NP's-Ni PC AGT20) corresponden a la figura 3.48. En la gráfica se muestra que la adición de NP's al crudo genera resultados favorables, esto debido a que en dichas mezclas se obtuvo una disminución en la viscosidad del crudo. Las NP's-Ni PB redujeron más la viscosidad ya que disminuyó en un 87.5 % respecto al blanco (crudo AGT-20), como se representa en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Viscosidad del crudo con la adición de NP's-Ni PVP.

Muestra	Viscosidad AGT-20 (cP)	Viscosidad Nanopartículas + AGT-20	% Disminución
NP's-Ni PA	49696	11077	77.71
NP's-Ni PB	49696	6239	87.45
NP's-Ni PC	49696	10261	79.35

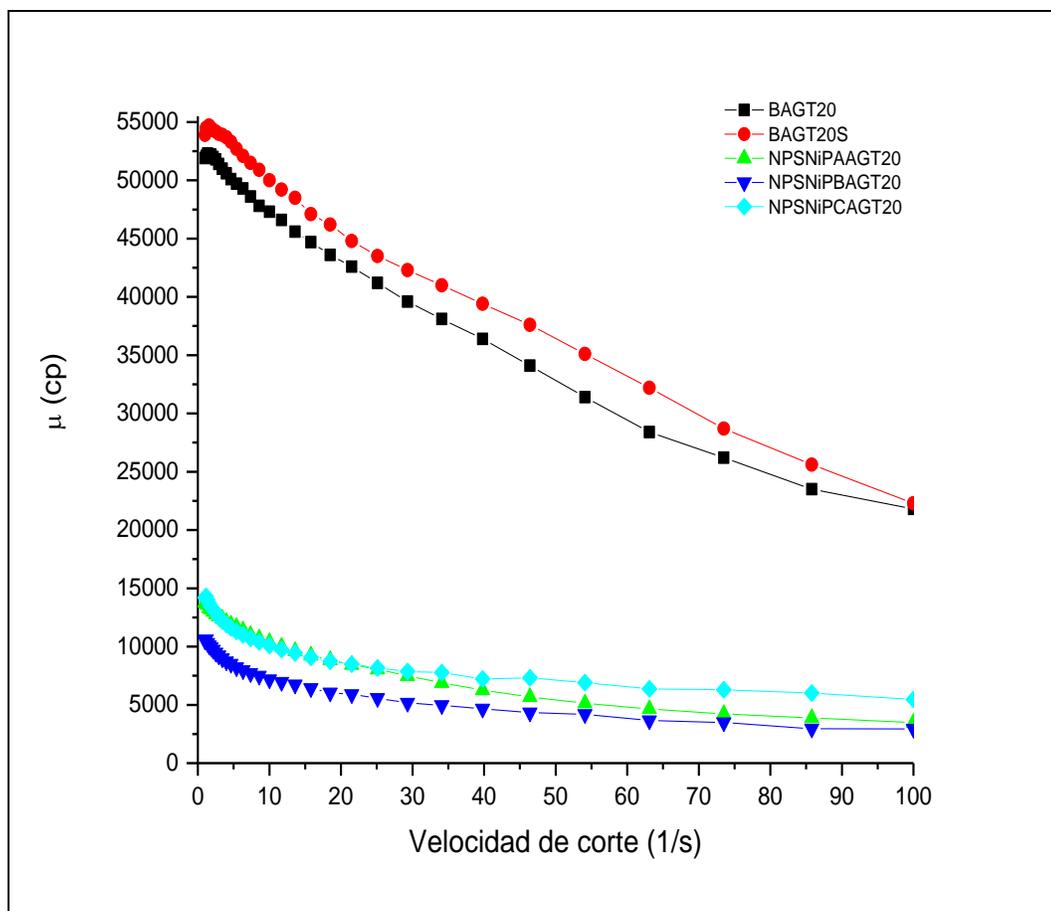


Figura 3.48 Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's-Ni PVP.

3.7.4 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's-Fe F-127.

La figura 3.49 muestra los resultados obtenidos del análisis del crudo aguacate 20 (AGT-20) con las nanopartículas de Fe-O estabilizadas con F-127 a diferentes cantidades de variación del agente reductor (NP's-Fe FA AGT20, NP's-Fe FB AGT20, NP's-Fe FC AGT20). En la gráfica se observa que la adición de NP's al crudo genera resultados favorables, esto debido a que en dichas mezclas se obtuvo una disminución en la viscosidad del crudo. Al aumentar la cantidad de agente reductor el tamaño de las nanopartículas aumenta y la viscosidad disminuye, esta reducción de la viscosidad se presenta en tabla 3.15. Las NP's-Fe FC redujeron más la viscosidad ya que disminuyó en un 86.8 % respecto al blanco (crudo AGT-20), esto es debido a dos hipótesis: a la producción de nanopartículas, es decir, al añadir mayor cantidad de agente reductor el rendimiento de la reacción fue mayor y se generó una

mayor cantidad de nanopartículas o al tipo de nanopartículas de Fe-O, es decir, al inicio de la reacción se produce magnetita, una cantidad mayor de nanopartículas provoca una aglomeración y un aumento de tamaño de partícula, estas NP's al ser más grandes son más estables y no se oxidan en su mayoría, por tanto, puede existir una mayor cantidad de NP's de magnetita las cuales tienen mejores resultados en la disminución de la viscosidad del crudo que las NP's de maghemita.

Tabla 3.15 Viscosidad del crudo con la adición de NP's-Fe F-127.

Muestra	Viscosidad AGT-20 (cP)	Viscosidad Nanopartículas + AGT-20	% Disminución
NP's-Fe FA	49696	8502.7	82.90
NP's-Fe FB	49696	8198.4	83.50
NP's-Fe FC	49696	6566.8	86.79

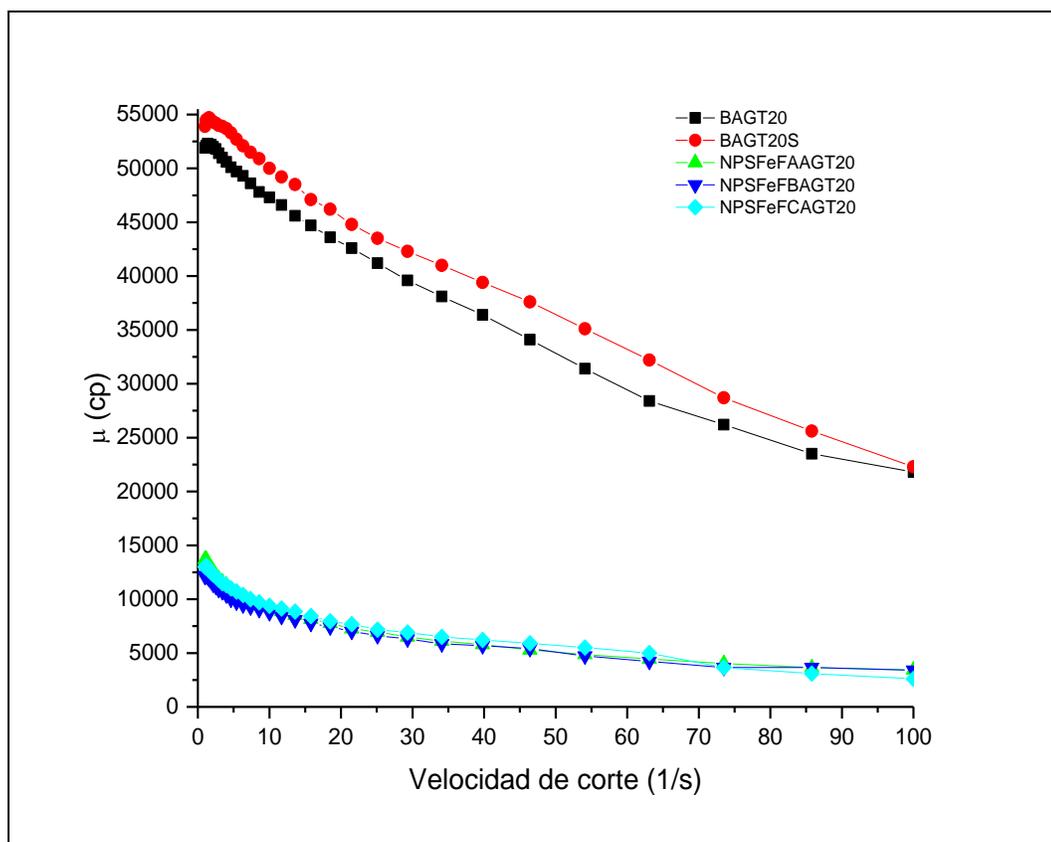


Figura 3.49 Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's-Fe F-127.

3.7.5 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's-Fe PVP.

Los resultados obtenidos del análisis del crudo aguacate 20 (AGT-20) con las nanopartículas de Fe-O estabilizadas con PVP a diferentes cantidades de variación del agente reductor (NP's-Fe PA AGT20, NP's-Fe PB AGT20, NP's-Fe PC AGT20) se ilustran en la figura 3.50. En la gráfica se muestra que la adición de NP's al crudo genera resultados favorables, esto debido a que en dichas mezclas se obtuvo una disminución en la viscosidad del crudo. Al aumentar la cantidad de agente reductor el tamaño de las nanopartículas aumenta y la viscosidad disminuye, esta reducción de la viscosidad se observa en la tabla 3.16. Las NP's-Fe PC redujeron más la viscosidad ya que disminuyó en un 86 % respecto al blanco (crudo AGT-20), esto es debido a dos hipótesis: a la producción de nanopartículas, es decir, al añadir mayor cantidad de agente reductor el rendimiento de la reacción fue mayor y se generó una mayor cantidad de nanopartículas o al tipo de nanopartículas de Fe-O, es decir, al inicio de la reacción se produce magnetita, una cantidad mayor de nanopartículas provoca una aglomeración y un aumento de tamaño de partícula, estas NP's al ser más grandes son más estables y no se oxidan en su mayoría, por tanto, puede existir una mayor cantidad de NP's de magnetita las cuales tienen mejores resultados en la disminución de la viscosidad del crudo que las NP's de maghemita.

Tabla 3.16 Viscosidad del crudo con la adición de NP's-Fe PVP.

Muestra	Viscosidad AGT-20 (cP)	Viscosidad Nanopartículas + AGT-20	% Disminución
NP's-Fe PA	49696	12831	74.18
NP's-Fe PB	49696	8639.2	82.62
NP's-Fe PC	49696	7119.8	85.67

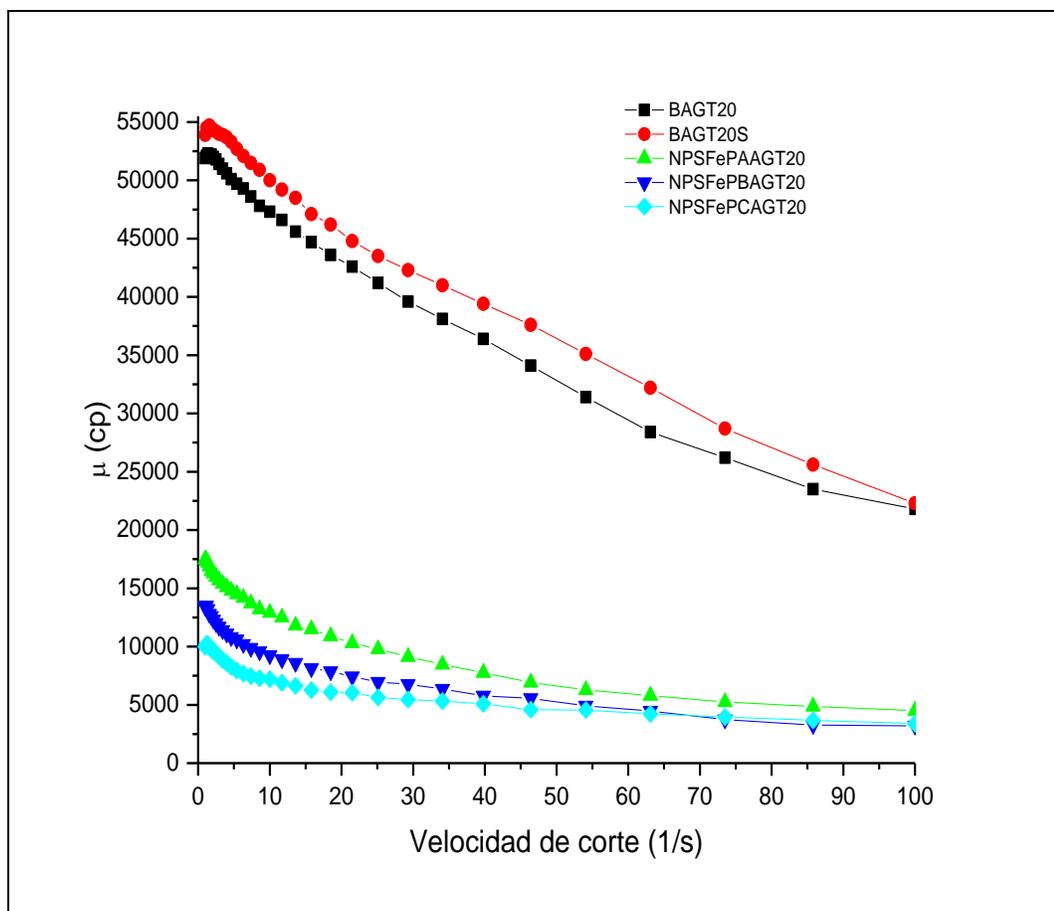


Figura 3.50 Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's-Fe PVP.

3.7.6 Análisis reológico de crudo AGT-20 con NP's Ni-Fe.

La figura 3.51 representa los resultados obtenidos del análisis del crudo aguacate 20 (AGT-20) con las nanopartículas de Ni-Fe estabilizadas con F-127 y PVP. En la gráfica se muestra que la adición de NP's al crudo genera resultados favorables, esto debido a que en dichas mezclas se obtuvo una reducción en la viscosidad del crudo. Se debe notar que no existe una gran diferencia en los resultados de viscosidad obtenidos, la tabla 3.17 presenta que la disminución de la viscosidad es de aproximadamente 81.5 %.

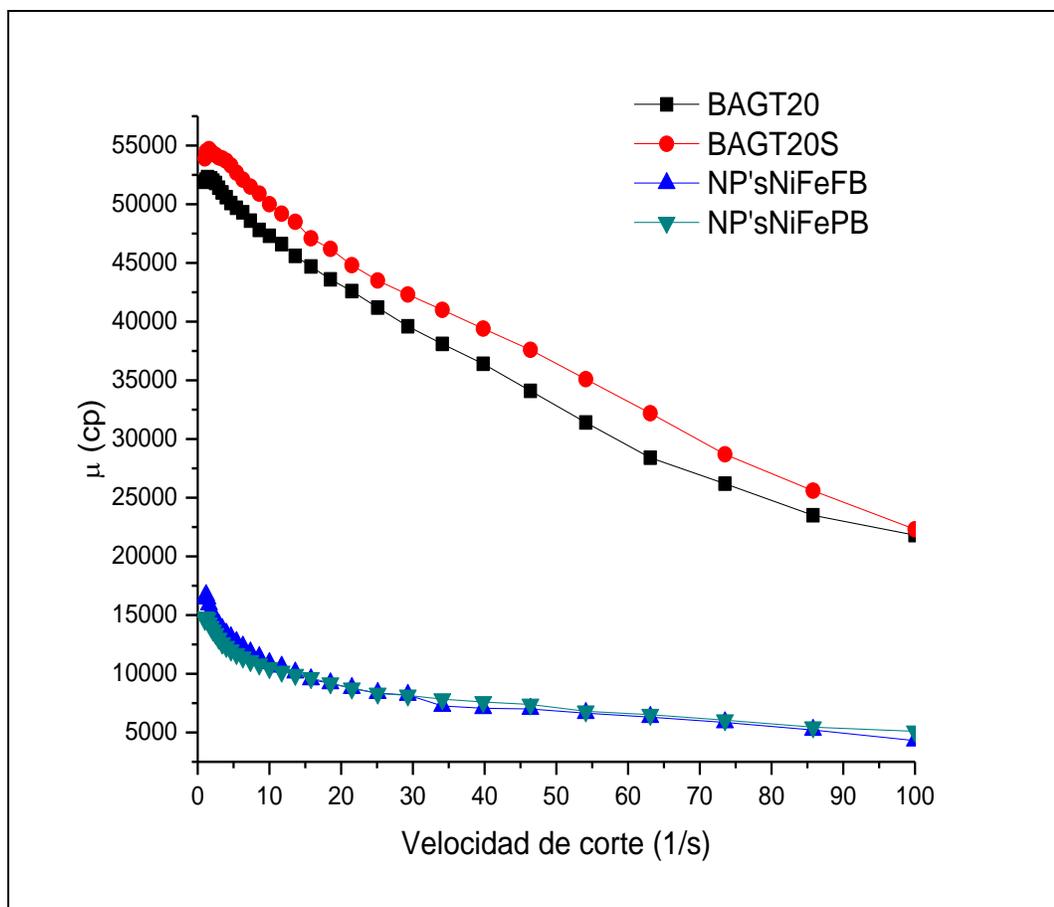


Figura 3.51 Análisis reológico del crudo AGT-20 con NP's Ni-Fe.

Tabla 3.17 Viscosidad del crudo con la adición de NP's Ni-Fe.

Muestra	Viscosidad AGT-20 (cP)	Viscosidad Nanopartículas + AGT-20	% Disminución
NP's Ni-Fe FB	49696	9491.7	80.90
NP's Ni-Fe PB	49696	8933.2	82.02

CONCLUSIONES

La síntesis de nanopartículas mediante la sal de nitrato de níquel (II) generó nanopartículas de níquel tetragonales, dicha estructura se demostró a través de las técnicas de DRX y HRTEM, esta estructura tetragonal de NP's de Ni se mantuvo aun en el caso de que se usaron dos tipos de agentes estabilizantes. De igual manera, el uso de diferentes polímeros no iónicos (F-127 y PVP) para prevenir la aglomeración de las nanopartículas no modifico la morfología de las mismas, es decir, se obtuvieron nanopartículas polifórmicas. Además, el uso del Pluronic F-127 da una tendencia al desarrollo de nanopartículas de mayor tamaño que las obtenidas a través del PVP cuando estas partículas están reducidas con igual cantidad de agente reductor.

La síntesis de nanopartículas a través de la sal de nitrato de hierro (III) formó NP's de óxido de hierro, una mezcla de tipo magnetita y maghemita, tales estructuras se demostraron mediante las técnicas de DRX, TEM (patrón de difracción electrónica) y HRTEM. Al incrementar la cantidad de agente reductor en la obtención de las nanopartículas de Fe-O sintetizadas con F-127 el tamaño de partícula tiende a aumentar y resultan morfologías tipo esferas, cubos y prismas triangulares. Por otra parte, un incremento en la cantidad de agente reductor en la obtención de nanopartículas de Fe-O sintetizadas con PVP no provoca un aumento significativo en el tamaño de partícula y mantienen la misma morfología en forma de esfera.

Por tanto, en el desarrollo de NP's-Ni tetragonales y NP's Fe-O (magnetita y maghemita) del presente trabajo el Pluronic F-127 genera nanopartículas de mayor tamaño que las nanopartículas producidas mediante PVP.

La adición de soluciones coloidales de nanopartículas de Ni y Fe-O en el crudo AGT-20 con el objetivo de disminuir su viscosidad presento resultados favorables puesto que disminuyeron la viscosidad en un rango de 75-87 % respecto a la viscosidad original del crudo.

Es importante resaltar que las soluciones coloidales de las mezclas de nanopartículas de Ni-Fe al incorporarlas en el crudo AGT-20 no presentaron mejores resultados en la reducción de la viscosidad que las soluciones coloidales de las nanopartículas de Ni y Fe-O.

BIBLIOGRAFÍA

1. N.Taniguchi, On The Basic Concept of Nanotechnology, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, (1974), 18-23.
2. L. Dai, D. W. Chang, J. B. Baek, W. Lu, *Small*, 8, 8, (2012), 1130-1166.
3. A. Guala, C. Godardb, S. Castillon, D. Curulla-Ferred, C. Claverb, *Catalysis Today*, 183, (2011), 154-171.
4. K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Letter*, 7, (2007), 3097-3101.
5. S. Mornet, S. Vasseur, F. Gracet, E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry*, 14, (2004), 2161-2175.
6. G. S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun, J. P. Liu, *Journal of the American Chemical Society*, 129, (2007), 7214-7215.
7. J. Monz, M. T. M. Koper, P. Rodriguez, *ChemPhysChem*, 13, (2012), 709-715.
8. D. Malina, A. Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek, Z. Kowalski. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7, (2012), 1527-1534.
9. Eric Drexler, "Engines of Creation 2.0", *Wowio*, (2006), 25-26.
10. V. W. Hoyt, E. Mason, *Journal of Chemical Health & Safety*, 15, 2, (2008), 10-15.
11. R. Clift, S. Lloyd, *Journal of Industrial Ecology*, 12, 3, (2008), 259-262.
12. I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, T. García, D. Cazorla-Amorós, *Catalysis Today*, 187, (2012), 2-9.
13. S. Domínguez-Domínguez, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano, *Journal of Catalysis*, 243, (2006), 74-81.
14. G. S. Ibarra, "Desarrollo de nanopartículas de metales de transición soportados en arcillas, síntesis y caracterización", *Memorias de Residencias Profesionales, ITCM*, (2013).
15. Charles P. Poole Jr, Frank J. Owens "Introduction to Nanotechnology", Editorial Wiley-Interscience, New York, (2003), 226-227. ISBN: 0-471-07935-9.
16. M.H. Majles, E. Koushki, H. A. Doost, *Optical Materials*, 35, (2013), 1431-1435.

17. C. P. Deming, X. Kang, K. Liu, S. Chen, *Sensors and Actuators B*, 194, (2014), 319-324.
18. R.H. Kodama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, (1999), 359-372.
19. J. Y. Parka, Y. Zhangb, S. H. Joo, Y. Junga, G. A. Somorjai, *Catalysis Today*, 181, (2011), 133-137.
20. R. Zanella, *Mundo Nano*, 5, 1, (2012), 69-81.
21. Guozhong Cao, "Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and applications", Editorial Imperial College Press, Washington, (2003), 7-9, 42-48. ISBN: 1-86094-415-9.
22. A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chemical Reviews*, 102, (2002), 3757-3778.
23. A. Abedini, A. R. Daud, M. A. A. Hamid, N. K. Othman, E. Saion, *Nanoscale Research Letters*, 8, (2013), 1-10.
24. M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147, (1857), 145-181.
25. B. Escobar, "Estudio del efecto del método de desarrollo de la MEA en el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM", Tesis de Doctorado, Centro de Investigación en Energía UNAM, (2007).
26. V. K. Lamer, R. H. Dinegar, *Journal of The American Chemical Society*, 72, (1950), 4847-4854.
27. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Disc. Faraday Soc.*, 11, (1951), 55-75.
28. B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, "Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control", Editorial Elsevier, Primera Edición, Amsterdam, The Netherlands, (2008), 22-23. ISBN: 978-0-444-53057-8.
29. S. Shankar, J. Chorachoo, L. Jaiswal, S. P. Voravuthikunchai, *Materials Letters*, 137, (2014), 160-163.
30. Didier Astruc, "Nanoparticles and Catalysis", Editorial WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2008), 7-9. ISBN: 978-3-527-31572-7.
31. S. M. Huang, J. J. Hwang, H. J. Liu, L. H. Lin, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, (2010), 434-442.
32. Y. Yan, K. Chen, H. Li, W. Hong, X. Hu, Z. Xu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24, (2014), 3732-3738.

33. J. Jellinek, *Faraday Discussions*, 138, (2008), 11-35.
34. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/pvp10?lang=es®ion=MX>.
35. P. Tavlarakis, J. J. Urban, N. Snow, *Journal of Chromatographic Science*, 49, (2011), 457-462.
36. G. Ghosh, M. K. Naskar, A. Patra, M. Chatterjee, *Optical Materials*, 28, (2005), 1047-1053.
37. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p2443?lang=es®ion=MX>.
38. <http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/info/BASF/PRD/30089187>.
39. C. C. Perry, T. S. Sabir, W. J. Livingston, J. R. Milligan, Q. Chen, V. Maskiewicz, D. S. Boskovic, *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, (2011), 662-669.
40. J. Yao, L. Li, H. Song, C. Liu, X. Chen, *CARBON*, 47, (2009), 436-444.
41. F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. Herrera Urbina, P-Y. Silvert, K. Tekaiia-Elhsissen, *NanoStructured Materials*, 11, 8, (1999), 1277-1284.
42. M. Pattanaik, S. K. Bhaumik, *Materials Letters*, 44, (2000), 352-360.
43. S. H. Wu, D. H. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science*, 259, (2003), 282-286.
44. S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *Journal of The American Chemical Society*, 126, (2004), 273-279.
45. J. Ma, S. Reng, D. Pan, R. Li, K. Xie, *Reactive & Functional Polymers*, 62, (2004), 31-39.
46. F. Davar, Z. Fereshteha, M. Salavati-Niasari, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, (2009), 797-801.
47. L. A. Cano, M. V. Cagnoli, S. J. Stewart, E. D. Cabanillas, E. L. Romero, S. G. Marchetti, *Springer Hyperfine Interact*, 195, (2010), 275-280.
48. S. K. Singh, A. K. Singh, K. Aranishi, Q. Xu, *Journal of The American Chemical Society*, 133, (2011), 19638-19641.
49. N. R. N. Roselina, A. Azizan, *Procedia Engineering*, 41, (2012), 1620-1626.
50. T. Itoh, T. Uchida, N. Izu, I. Matsubara, W. Shin, *Materials*, 6, (2013), 2119-2129.

51. J. A. Bau, P. Li, A. J. Marenco, S. Trudel, B. C. Olsen, E. J. Lubber, J. M. Buriak, *Chemistry of Materials*, 26, (2014), 4796–4804.
52. M. E. Materia, P. Guardia, A. Sathya, M. P. Leal, R. Marotta, R. D. Corato, T. Pellegrino, *Langmuir*, 31, (2015), 808-816.
53. E. Tamburri, M. Angjellari, M. Tomellini, S. Gaya, G. Reina, T. Lavecchia, P. Barbini, M. Pasquali, S. Orlanducci, *Electrochimica Acta*, 157, (2015), 115-124.
54. R. A. Ismail, G. M. Sulaiman, S. A. Abdulrahman, T. R. Marzoog, *Materials Science and Engineering C*, 53, (2015), 286-297.
55. M. Singh, M. Kumar, F. Štěpánek, P. Ulbrich, P. Svoboda, E. Santava, M.L. Singla, *Advanced Materials Letters*, 2(6), (2011), 409-414.
56. H. Wang, X. Qiao, J. Chena, X. Wang, S. Ding, *Materials Chemistry and Physics*, 94, (2005), 449-453.
57. G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao, *Appl. Phys. A*, 80, (2005), 1535-1540.
58. D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, *Av. cien. ing.*, 3(2), (2012), 67-78.
59. D. S. Jacob, I. Genish, L. Klein, A. Gedanken, *Physical Chemistry Letters B*, 110, (2006), 17711-17714.
60. K. Nouneh, M. Oyama, R. Díaz, M. Adb-Lefdil, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011), 5882-5886.
61. K. Klačanová, P. Fodran, P. Šimon, P. Raptá, R. Boča, V. Jorík, M. Miglierini, E. Kolek, and L'. Čaplovič, *Hindawi Journal of Chemistry*, (2013), 1-10.
62. M. M. Rahman, S. B. Khan, A. Jamal, M. Faisal, A. M. Aisiri, *Nanomaterials*, (2011), 43-66.
63. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Editorial Wiley-VCH, Weinheim, (2000), 147-148. ISBN: 3-527-29669-7.
64. J. Zhang, C. Q. Lan, *Materials Letters*, 62, (2008), 1521-1524.
65. H. Amekura, Y. Takeda, N. Kishimoto, *Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 222, (2004), 96.
66. O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Aleexeenko. A. M. Dmytruk, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, (2008), 1615-1622.

67. N. Dharmaraj, P. Prabu, S. Nagarajan, C.H. Kim, J.H. Park, H.Y. Kim, *Materials Science and Engineering B*, 128, (2006), 111–114.
68. M. Salavati-Niasari, F. Davar, Z. Fereshteh, *Journal of Alloys and Compounds*, 494, (2010), 410–414.
69. Y. Wang, Y. Su, Q. Sun, X. Ma, X. Ma, Z. Jiang, *Journal of Membrane Science*, 282, (2006), 44-51.
70. M. González, K. M. Krishnan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311, (2007), 59–62.
71. Barbara H. Stuart, “Infrared spectroscopy: fundamentals and applications”, Ed. Wiley, E. U., (2006), 18-19, 71-93.
72. Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Freid, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B*, 110, (2006), 23052-23059.
73. Y. K. Du, P. Yang, Z. G. Mou, N. P. Hua, L. Jiang, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, (2006), 23-26.
74. G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. A. de Oliveira, A. J. G. Zarbin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, (2007), 461-468.
75. J. J. Lin, J. S. Chen, S. J. Huang, J. H. Ko, Y. M. Wang, T. L. Chen, L. F. Wang, *Biomaterials*, 30, (2009), 5114-5124.
76. O. Karaagac, H. Kockar, S. Beyaz, T. Tanrisever, *IEEE Transactions on Magnetics*, 46, (2010), 3978-3983.
77. N. D. Kandpal, N. Sah, R. Loshali, R. Joshi, J. Prasad, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 73, (2014), 87-90.
78. A. Roy, V. Srinivas, S. Ram, J. A. De Toro, J. M. Riveiro, *Journal of Applied Physics*, 96, (2004), 6782-6788.
79. A. Roy, V. Srinivas, S. Ram, J. A. De Toro, U. Mizutani, *Physical Review B*, 71, (2005), 184443(1-10).
80. A. Roy, V. Srinivas, S. Ram, J. A. De Toro, J. P. Goff, *Journal of Applied Physics*, 100, (2006), 94307 (1-8).
81. D. Levy, R. Giustetto, A. Hoser, *Phys. Chem. Minerals*, 39, (2012), 169-176.
82. W. Baaziz, B. P. Pichon, S. Fleutot, Y. Liu, C. Lefevre, J. M. Greneche, M. Toumi, T. Mhiri, S. B. Colin, *Journal of Physical Chemistry C*, 118, (2014), 3795-3810.

83. K. Rusevova, F. D. Kopinke, A. Georgi, *Journal of Hazardous Materials*, 241-243, (2012), 433-440.
84. K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. SEXTL, *Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 390, (2011), 173-178.
85. B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, E. U., (1956), 84, 98-99.
86. H. Yang, D. Hasegawa, S. Ozaki, T. Sato, M. Takahashi, T. Ogawa, *Scripta Materialia*, 58, (2008), 822-825.
87. J. Santoyo, L. Perez, O. De Abril, L. Truong, D. Ihiwakrim, M. Vazquez, J. Greneche, S. Begin-Colin, G. Pourroy, *Chem. Mater.*, 23 (6), (2011), 1379-1386.
88. T. Daou, S. Begin-Colin, J. Greneche, F. Thomas, A. Derory, P. Bernhardt, P. Legaré, G. Pourroy, *Chem. Mater.*, 19, (2007), 4494-4505.
89. Richard M. Pashley, Marilyn E. Karaman, "Applied Colloid and Surface Chemistry", Editorial John Wiley & Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England, (2004), 4-5, 140-142. ISBN: 470-8-6882-1.
90. Scott Handy, "Applications of Ionic Liquids in Science and Technology", Editorial INTECH, (2011), 235-242. ISBN: 978-953-307-605-8.
91. J.-L. Salager, *Surfactantes en solución acuosa*, Laboratorio FIRP, (1993), 1-2.
92. J.-L. Salager, *Surfactantes: tipos y usos*, Laboratorio FIRP, (2002), 1-4.
93. Tony Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna, conceptos básicos*, Agilent Technologies, Alemania (2000), 2-10, 32-42.
94. Donald E. Sands, "Introduction to Crystallography", Courier Dover Publications, (2012), 85-94. ISBN: 978-048-61-3680-6.
95. V. Sorrivas, A. Morales, M. J. Yañez, "Principios y práctica de la Microscopía Electrónica", 1ra. Edición, Buenos Aires, Argentina, (2014), 71-83. ISBN: 978-987-43-4752-7.
96. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/tem/index.php>.

ANEXO A

Estabilización de coloides

Una de las principales características de las partículas coloidales es que poseen tamaños pequeños. Desafortunadamente, estas nanopartículas son inestables y se aglomeran. Aunque las fuerzas de van der Waals siempre actúan para coagular coloides dispersos es posible generar una fuerza repulsiva opuesta de magnitud comparable. La estabilidad de una solución coloidal depende críticamente de la carga generada en la superficie de las partículas. La combinación de estas dos fuerzas, fuerzas atractivas de van der Waals y fuerzas repulsivas electrostáticas, son la base fundamental para entender el comportamiento y la estabilidad de las soluciones coloidales. El mecanismo de estabilización general de coloides se ha descrito en la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [89].

A continuación se presentan diferentes tipos de estabilización coloidal mediante el uso de un agente estabilizante [22].

A.1 Estabilización electrostática

El origen de la estabilización electrostática es la fuerza electrostática repulsiva, esta fuerza la experimentan las nanopartículas cuando están rodeadas por una doble capa de cargas eléctricas [90]. Los compuestos iónicos como haluros, carboxilatos o polioxoaniones, disueltos en solución (generalmente acuosa) pueden producir este tipo de estabilización. La adsorción de estos compuestos y sus contraiones en la superficie del metal generan una doble capa eléctrica alrededor de las partículas, esto resulta en una repulsión de Coulomb entre las partículas. La figura A.1 representa la estabilización electrostática de partículas metálicas coloidales. Si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente alto, entonces la repulsión electrostática evitará la aglomeración de partículas. Suspensiones coloidales estabilizadas por repulsión electrostática son muy sensibles a cualquier fenómeno que pueda perturbar la doble capa, tales como la fuerza iónica o movimiento térmico. Por tanto, el control de estos parámetros es esencial para garantizar una efectiva estabilización electrostática [22].

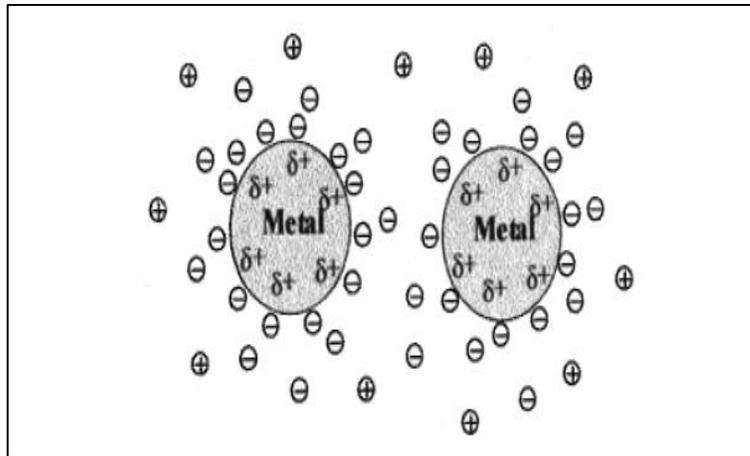


Figura A.1 Estabilización electrostática de partículas metálicas coloidales. [22]

A.2 Estabilización estérica

Estabilización estérica, también llamada estabilización polimérica es un método ampliamente usado en la estabilización de dispersiones coloidales. Este mecanismo se basa en la repulsión entre moléculas o iones adsorbidos en los alrededores de las partículas. El tamaño y la naturaleza química de estas moléculas determinan el grado de estabilización [90]. La adsorción de estas moléculas a la superficie de las partículas produce una capa protectora, la figura A.2 muestra la estabilización estérica de partículas metálicas coloidales. En el espacio entre partículas, las moléculas adsorbidas restringen el movimiento, el cual causa un decremento en la entropía que con lleva a un incremento de energía libre [22].

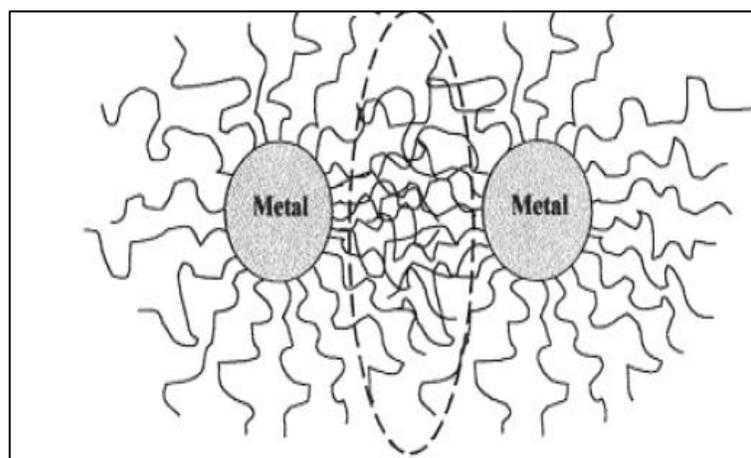


Figura A.2 Estabilización estérica de partículas metálicas coloidales. [22]

La estabilización estérica ofrece ciertas ventajas sobre la estabilización electrostática [21]:

- Es un método de estabilización termodinámica, las partículas son resispersables
- A una concentración muy alta puede ser ajustada, y el medio de dispersión se puede agotar completamente
- No es sensible a electrolitos
- Es adaptable a sistemas de fase múltiple

A.3 Estabilización electroestérica

La estabilización electrostática y la estabilización estérica pueden ser combinadas para mantener las nanopartículas estables en solución, esta combinación recibe el nombre de estabilización electroestérica. Este tipo de estabilización es producida generalmente por surfactantes de tipo iónico. Estos compuestos tienen un grupo polar capaz de generar una doble capa eléctrica y una cadena no polar capaz de generar repulsión estérica. Por tanto, cuando dos partículas se aproximan una a otra, ambos tipos de repulsiones evitan una aglomeración. La figura A.3 representa la estabilización electroestérica de partículas metálicas coloidales [21, 22].

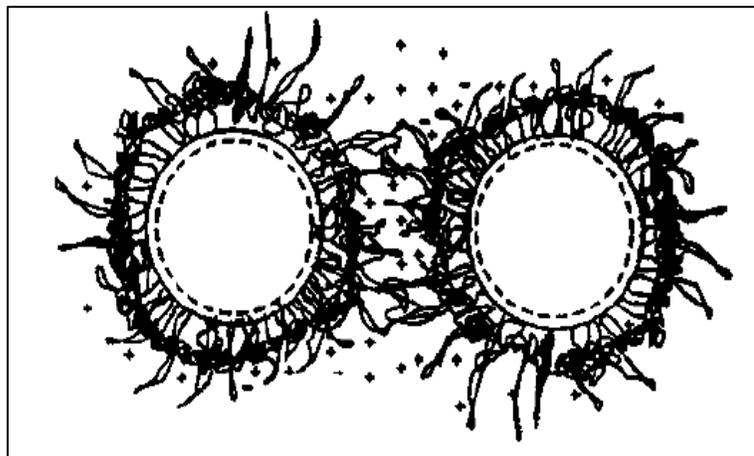


Figura A.3 Estabilización electroestérica de partículas metálicas coloidales. ^[21]

A.4 Estabilización mediante un ligando o un solvente

La estabilización por ligandos ocurre por la coordinación de nanopartículas metálicas con ligandos orgánicos, tales como fosfinas, tioles, aminas o monóxido de carbono. Por otra parte, se han utilizado recientemente tetrahidrofurano o tioéteres como disolventes para evitar la aglomeración sin la adición de estabilizadores electrostáticos o estéricos [22].

ANEXO B

Anfifilos, tensoactivos y surfactantes

B.1 Anfifilos

La palabra anfífilo se constituye a partir de dos raíces griegas. De un lado el prefijo "anfi" que significa "doble", de los dos lados, "alrededor". De otra parte la raíz "filo" que denota la afinidad.

Una sustancia anfífila posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P o N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno, y que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno. La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica. La figura B.1 muestra la estructura química de un anfífilo común.

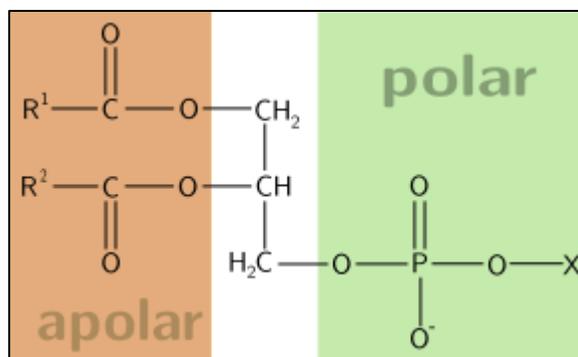


Figura B.1 Estructura química de un anfífilo.

B.2 Tensoactivos y surfactantes

Un surfactante (agente activo de superficie) es una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. Es necesario hacer resaltar que todos los anfífilos no poseen tal actividad, para que esto suceda es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, es decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba.

El término tensoactivo se refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial. De manera general, éste término indica una propiedad de una sustancia. Los anfífilos tienen muchas otras propiedades y se les califica según las aplicaciones: jabones, detergentes, dispersantes, emulsionantes, espumantes, bactericida, inhibidores de corrosión, antiestático, etc.

B.2.1 Clasificación de los surfactantes

La clasificación química más común de agentes de superficie activa se basa en la naturaleza del hidrófilo, es decir, a la forma de solubilización en solventes polares.

Los surfactantes aniónicos: se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc.

Los surfactantes catiónicos: se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro, son especies catiónicas cuando el grupo hidrófilo tiene una carga positiva, por ejemplo los haluros de amonio cuaternario. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario.

Los surfactantes no iónicos: en solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polioxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso.

Estos compuestos son compatibles con todos los tipos de surfactantes. Son materiales activos 100% libres de electrolitos. Pueden ser resistentes a aguas duras, cationes metálicos polivalentes, concentraciones altas de electrolito. Son solubles en disolventes orgánicos y agua, incluyendo hidrocarburos.

Los surfactante anfóteros: son la combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres aniónico y catiónico, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH bajo y de tipo aniónico a pH alto [91, 92].

ANEXO C

Técnicas de caracterización

C.1 Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis)

La radiación ultravioleta (UV) y visible comprende sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, que incluye otras formas de radiación como radio, infrarrojo (IR), cósmica y rayos X, como se muestra en la figura C.1.1.

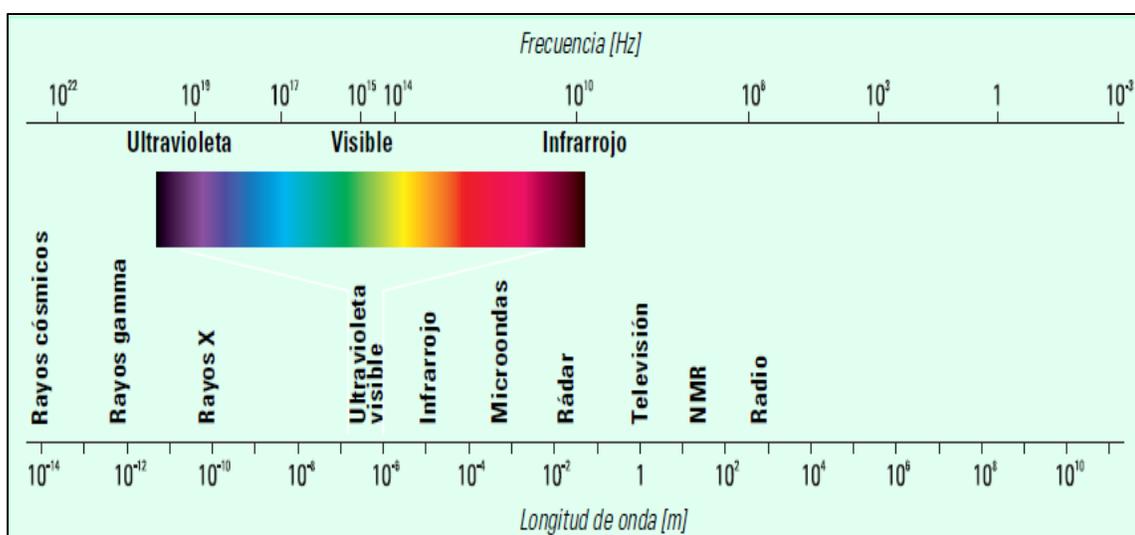


Figura C.1.1 Espectro electromagnético. ^[93]

C.1.1 Origen de los espectros UV-visible

Cuando la radiación interactúa con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorción y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable que ocurra absorción. Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad (c.1)$$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo, sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados siguen el orden:

$$E_{electrónica} > E_{vibracional} > E_{rotacional} \quad (c.2)$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior.

Estas transiciones deben resultar en bandas de absorbancia muy estrechas, a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía de las especies absorbentes.

Sin embargo en las moléculas, los niveles de energía vibracional y rotacional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónica. Como pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensanchan, como se representa en la figura C.1.2. El ensanchamiento es incluso mayor en las disoluciones, debido a las interacciones disolvente-soluto.

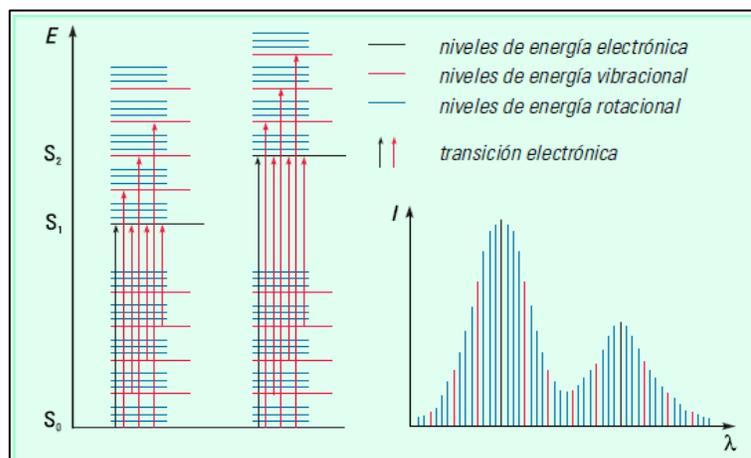


Figura C.1.2 Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas. ^[93]

C.1.2 Instrumentación

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra, en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Los componentes clave de un espectrofotómetro, son:

- una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética
- un dispositivo de dispersión que selecciona una longitud de onda particular (o más correctamente, una banda de ondas) de la radiación de la fuente
- un área de muestra
- uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación

Otros componentes ópticos, como lentes o espejos, transmiten la luz a través del instrumento.

La Figura C.1.3 muestra un diagrama esquemático de un espectrofotómetro de diodos. La luz policromática de una fuente atraviesa el área de muestra y es enfocada en la rendija de entrada del policromador. Este dispersa la luz sobre una matriz de diodos, en la que cada diodo mide una banda estrecha del espectro. La anchura de banda de la luz detectada por un diodo está relacionada con el tamaño de la rendija de entrada del policromador y con el tamaño del diodo. Cada diodo, en efecto, realiza la misma función que la rendija de salida de un monocromador.

El policromador (rendija de entrada más dispositivo de dispersión) y la matriz de diodos están contenidos en una unidad conocida como espectrógrafo. Como las posiciones relativas de la muestra y el elemento dispersivo están invertidas respecto a un instrumento convencional, esta configuración, a menudo, se denomina óptica inversa.

Para minimizar posibles reacciones fotoquímicas, se utiliza un obturador para bloquear la luz de la fuente hasta que pueda realizarse una medida. Cuando la medida se inicia, el

obturador se abre automáticamente y la luz pasa a través de la muestra hasta la matriz de diodos. Se mide la diferencia entre las intensidades de luz que alcanzan el detector con y sin muestra [93]. En la figura C.1.4 se ilustra un espectrómetro de UV-vis.

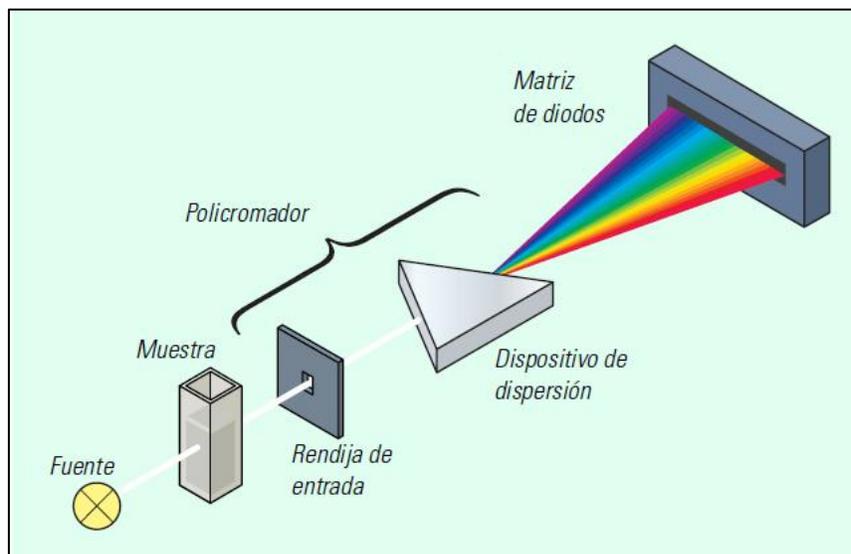


Figura C.1.3 Esquema de un espectrofotómetro de diodos. ^[93]



Figura C.1.4 Espectrofotómetro Cintra 303.

C.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. Hay una segunda forma de espectroscopia vibracional (Raman) que se sustenta en un fundamento físico diferente y proporciona información similar y complementaria al IR. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre 12800-10 cm^{-1} . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR): 12800-4000 cm^{-1} , IR medio: 4000-400 cm^{-1} ; IR lejano: 400-10 cm^{-1} , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos.

Como primera aproximación, un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración. En el caso que nos ocupa, esta alteración guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

C.2.1 Instrumentación

Los espectrofotómetros FT-IR necesitan un instrumento para medir la transmisión de radiación electromagnética de una muestra en función del número de onda. El elemento más importante debe permitir aislar la radiación de regiones espectrales definidas. En los espectrofotómetros FT-IR se utiliza un interferómetro que permite una modulación de la radiación dependiente de la longitud de onda. Los aparatos basados en el método de transformada de Fourier ofrecen una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros.

Los componentes básicos de un espectrofotómetro FT-IR se muestran en la figura C.2.1. La radiación procedente de una fuente pasa a través del interferómetro a la muestra antes de llegar al detector. Tras la amplificación de la señal, los datos son convertidos a forma digital y transferidos a la computadora [71].

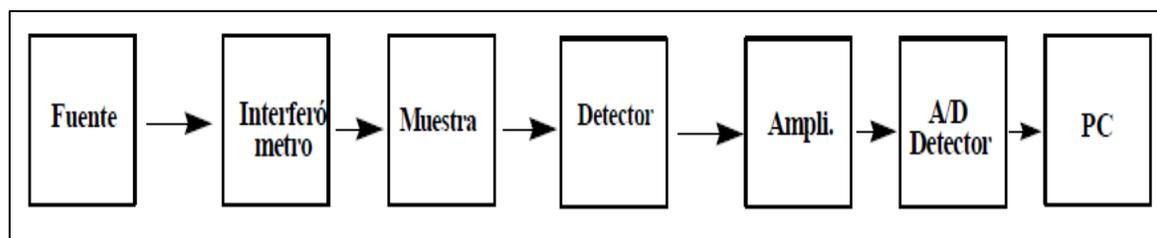


Figura C.2.1 Componentes básicos de un espectrofotómetro FT-IR. ^[71]

Accesorios de reflectancia total atenuada (ATR): Esta gama de dispositivos son especialmente útiles para obtener espectros IR de muestras que no pueden ser colocadas en los soportes habituales para el método de transmisión. Así, son apropiadas para estudiar sólidos gruesos insolubles o muy absorbentes, muestras líquidas, incluyendo láminas, recubrimientos, polvos, hilos, adhesivos, polímeros y muestras acuosas. La figura C.2.2 corresponde a un espectrómetro de FT-IR con ATR.



Figura C.2.2 Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100.

C.3 Difracción de Rayos X (DRX)

C.3.1 Difracción de rayos X por cristales

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Wilhelm Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento.

En 1912 aún no se establecía de manera precisa la naturaleza de los rayos X, se desconocía si eran partículas u ondas electromagnéticas. Pero sí la teoría de ondas era correcta, la longitud de onda de los rayos sería del orden de 1\AA . En ese mismo año no se encontró ninguna evidencia directa para relacionar la estructura de cristales, pero había razones para creer que los cristales tenían un ordenamiento periódico de átomos con distancias interatómicas del tamaño de 1\AA . Max von Laue, en la Universidad de Munich, sugirió que la estructura periódica de un cristal puede ser usada para difractar rayos X así como las rejillas son usadas para producir patrones de difracción con luz visible. Esta propuesta fue basada en tres suposiciones: (1) los cristales son periódicos, (2) los rayos X son ondas, (3) la longitud de onda de rayos X es del mismo orden de la magnitud de la distancia repetida en los cristales. Friedrich y Knipping llevaron a cabo una prueba experimental con las sugerencias de Laue irradiando un cristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con rayos X. La identificación de la difracción confirmó las suposiciones de Laue y el inicio de la ciencia de la cristalografía de rayos X.

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta.

La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom (\AA). La interacción de rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada con la misma λ que la radiación incidente (origina fenómeno de difracción).
- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos difractados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados [94].

C.3.2 Ley de Bragg

Después de ser descubierta la difracción de rayos X, W. H. Bragg y su hijo, W. L. Bragg, descubrieron que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de la luz por un espejo plano. Una consecuencia de la periodicidad en tres dimensiones de la estructura de un cristal es la posibilidad de construir conjuntos de muchos planos que son paralelos unos con otros, con la misma distancia de separación y con ordenamientos atómicos idénticos. Si un haz de rayos X incidido genera un ángulo θ en un conjunto de planos, el haz reflejado también genera un ángulo θ con dicho conjunto de planos, es este caso una flexión óptica. Por tanto, el ángulo entre los rayos incidido y reflejado es 2θ . En la figura C.3.1 se ilustra el proceso donde rayos X de longitud de onda λ son incididos en un ángulo θ en un conjunto de planos con

espaciamiento d . El rayo que golpea el segundo plano viaja una distancia $AB + BC$ mayor que el rayo que golpea el primer plano. Estos rayos estarán en fase únicamente si:

$$AB + BC = n\lambda \quad (c.3)$$

donde n es un entero. De geometría elemental:

$$AB = BC = d \operatorname{sen}\theta \quad (c.4)$$

Por tanto,

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (c.5)$$

La ecuación anterior es conocida como la ley de Bragg [94, 85].

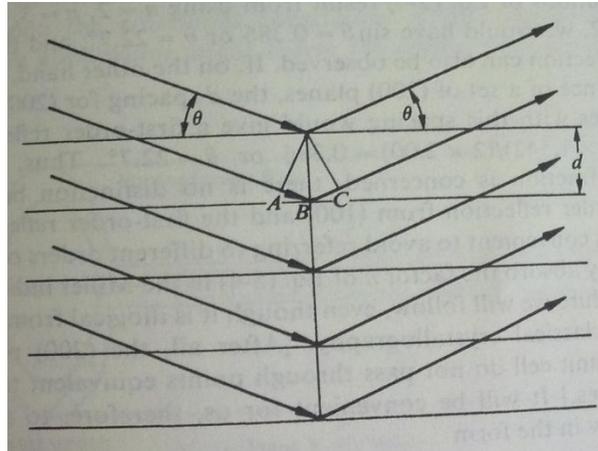


Figura C.3.1 Un Haz de rayos X genera un ángulo con un conjunto de planos con un espaciamento interplanar. ^[94]

La figura C.3.2 representa un equipo de difracción de rayos X.



Figura C.3.2 Difractómetro Rigaku Ultima IV.

C.4 Microscopía Electrónica

Microscopía electrónica de transmisión es una herramienta muy importante en la ciencia de los materiales para la investigación de la estructura a escala fina de materiales. Un microscopio electrónico, de barrido o de transmisión, está constituido, básicamente, por:

- Cañón de electrones
- Lentes electromagnéticas
- Pantalla

El cañón de electrones de un microscopio electrónico es la responsable de la generación del haz de electrones, éste debe reunir ciertos requerimientos, entre ellos que produzca un alto brillo y tenga alta estabilidad. Las fuentes de electrones pueden ser termoiónicas o de emisión de campo.

Cuando el haz de electrones incide sobre un material, hay interacciones entre los electrones incidentes y los átomos que componen la muestra. Es importante, conocer y entender la naturaleza de dichas interacciones para interpretar correctamente la imagen

observada. Se adoptará el término “scattering” para significar la dispersión de electrones producida por las interacciones electrón – átomos de la muestra.

Existen dos tipos de eventos de scattering:

- Scattering elástico. Es un proceso en el cuál un electrón incidente, puede cambiar su dirección, sin pérdida apreciable de energía.
- Scattering inelástico. En este tipo de proceso, un electrón incidente sobre un átomo, pierde parte de su energía pero no sufre cambios significativos en su dirección.

Hay muchos tipos de interacciones con pérdida de energía, la cual se transfiere a los electrones o átomos de la muestra. Este tipo de scattering es el responsable del frenado de electrones observado en un sólido. Parte de la energía cinética del electrón incidente se transferirá como calor a la muestra. Una pequeña porción de la energía escapará como rayos x o como electrones secundarios.

Un electrón interactúa con la materia de diversas formas. Los electrones incidentes, chocan con la superficie de la muestra e interactúan elástica e inelásticamente con los átomos que la componen. Como consecuencia de esto, se producen rayos x, luz visible, electrones Auger, electrones retrodifundidos, electrones secundarios y si la muestra es delgada, electrones difractados, electrones transmitidos y electrones no dispersados. Cada uno de estos fenómenos se conoce como señal, es portador de una información característica de la muestra y es captado por detectores específicos.

De acuerdo al tipo de información que deseemos obtener, seleccionaremos los detectores y equipos adecuados para ello [95]. En la figura C.4.1, se presentan las principales señales que tienen lugar en un sólido cuando es bombardeado por un haz de electrones.

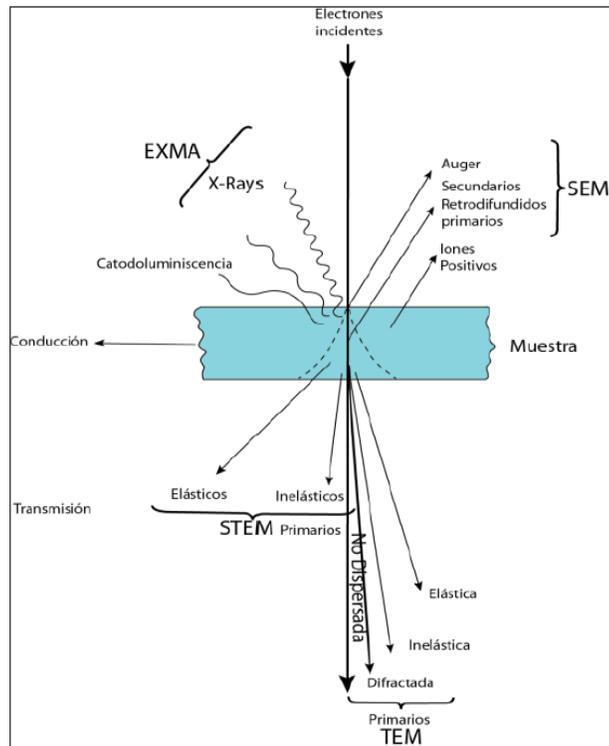


Figura C.4.1 Interacción del haz de electrones con la muestra. ^[95]

C.4. 1 Microscopía Electrónica de Transmisión

TEM es una técnica sumamente valiosa y versátil para la caracterización de materiales. Explota las longitudes de onda muy pequeñas de los electrones de alta energía para formar sólidos a escala atómica. Además, información sobre la estructura local (mediante formación de imágenes de defectos tales como dislocaciones), estructura media (usando difracción para identificar la clase de cristal y parámetro de red) y la composición química pueden ser colectadas casi simultáneamente.

Estructura TEM

Iluminación: fuente de electrones

En la parte superior de la columna TEM está el cañón de electrones, que es la fuente de electrones. Éstas se clasifican en dos tipos: fuentes de electrones de emisión termoiónica y

emisión de campo. Los electrones son acelerados a energías altas (típicamente 100-400 keV) y luego se centran hacia la muestra por un conjunto de lentes condensadoras y aberturas. La figura C.4.2 representa las partes más importantes de un microscopio TEM.

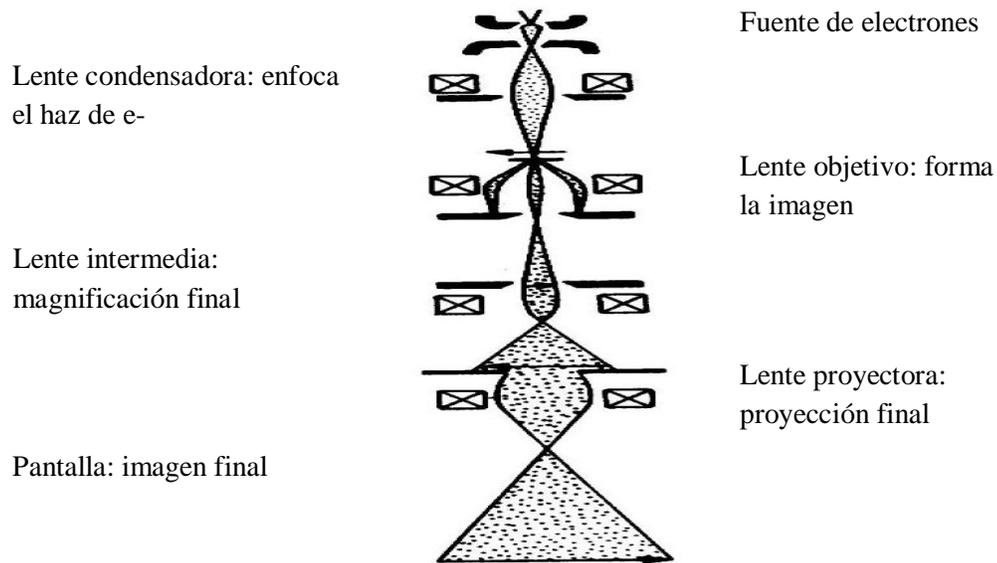


Figura C.4.2 Estructura de un microscopio TEM. ^[95]

La fuente se elige de modo que se maximicen las tasas de electrones incidente sobre la muestra por unidad de superficie y dejando la fuente por unidad de ángulo sólido (brillo). Esto es para que la máxima cantidad de información puede ser extraída de cada parte de la muestra.

Iluminación: Sistema del condensador

La forma del haz de electrones que emanan de la fuente se puede aproximar a un cono. La manipulación del haz de electrones es la clave para conseguir la información de la muestra. Esto se consigue utilizando lentes electromagnéticas.

Formación de la imagen

En la sección central del microscopio el haz de electrones interactúa con la muestra, y los electrones resultantes son reunidos y se centran para la ampliación de las imágenes deseadas.

Etapa de la muestra

Cuando los electrones son incididos sobre la muestra pueden ser dispersados por varios mecanismos. Estos mecanismos de dispersión van a cambiar el ángulo de los electrones, se mueven en relación con el eje óptico y puede ser elástico (conservación de energía) o inelástico (con energía disipada en forma de calor). Es mediante la medición de los cambios a los electrones al pasar a través de la muestra, ya sea midiendo el ángulo que se han dispersado (mediante el estudio de patrones de difracción o imágenes) o mediante la medición de la cantidad de energía que han perdido, que se puede recopilar información acerca de la muestra.

La muestra se inserta en la trayectoria de los electrones, y para mejorar la resolución debe ser extremadamente delgada; unos pocos nanómetros. Esto es para minimizar la dispersión múltiple de los electrones que disminuye el número de electrones detectados, y hace que sea más difícil de deducir información acerca de la muestra.

Una vez dentro del microscopio, la muestra se encuentra justo dentro de la lente del objetivo y por lo tanto debe ser pequeña - típicamente menos de 3 mm de diámetro. Esto es necesario para alinear la muestra de forma muy precisa con el haz de electrones para lograr las imágenes requeridas. Porta muestras comunes permiten la rotación alrededor de dos ejes horizontales, junto con el movimiento lateral. La figura C.4.3 muestra un tipo de porta muestra utilizado en un microscopio TEM.



Figura C.4.3 Porta muestra utilizado en un microscopio TEM. ^[96]

Sistema / Lente objetivo intermedio

La lente objetivo intermedio toma los electrones que salen de la muestra y forma un patrón de difracción en el plano focal posterior de la lente, y una imagen de la muestra en el plano de la imagen.

En el TEM convencional tenemos la opción de ampliar la imagen de la muestra formada por la lente de objetivo, o el patrón de difracción. La facilidad con la que el microscopista puede moverse entre los dos modos (modo de imagen y el modo de difracción) es una de las cosas que hace que el TEM un instrumento tan útil y versátil.

Después de que los electrones han pasado a través de la muestra y han sido dispersados en diversos grados, la información del sistema se convierte en una imagen macroscópica. La forma más sencilla de hacer esto es mediante el patrón de difracción o el aumento de la imagen formada de la muestra hasta que sea del tamaño requerido para el análisis [94]. La figura C.4.4 ilustra el proceso de formación de la imagen de la muestra.

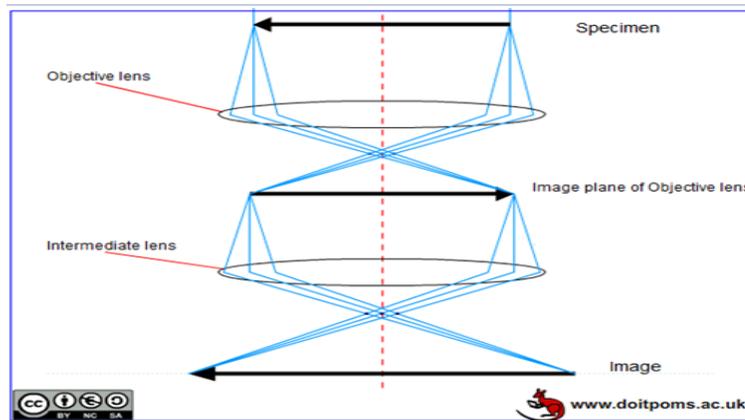


Figura C.4.4 Proceso de formación de la imagen de la muestra. ^[96]

Las figuras C.4.5 y C.4.6 corresponden a dos microscopios de transmisión electrónica (TEM).



Figura C.4.5 Microscopio JEOL TEM 1230. Figura C.4.6 Microscopio JEOL HRTEM 2010.

C.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido tiene componentes comunes con el microscopio electrónico de Transmisión tales como el cañón de electrones, sistema de vacío, lentes condensadora y objetivo. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtiene de cada uno sea distinta.

Mientras el TEM permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial. En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra, la figura C.4.7 corresponde a un microscopio de electrónico de barrido modo STEM. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en una pantalla (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT [95].

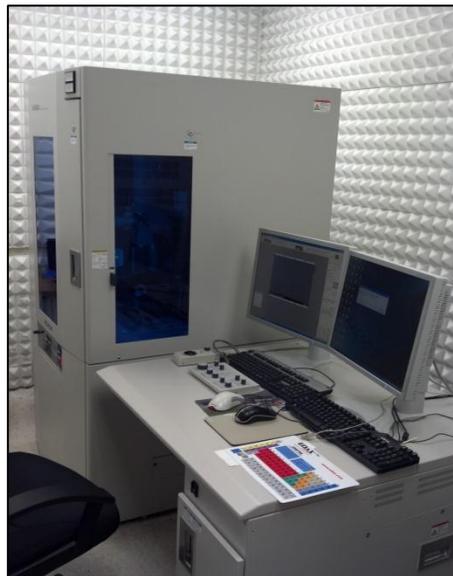


Figura C.4.7 Microscopio Hitachi STEM S550.