

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD QUERETARO

CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE HIERRO Y CADMIO

Tesis que presenta

MARTHA EUGENIA COMPEÁN JASSO

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Directores de la Tesis:

DR. FACUNDO RUIZ
DR. ALBERTO HERRERA GÓMEZ



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Julio de 2008.

CLASIF.:	TA404.2 C66 2008
ADQUIS.:	SI-120
FECHA:	25/11/2009
PROCED.:	Don - 2009
	\$ _____

ID' 158328 -1001

Agradecimientos

A CONACYT, ya que gracias al apoyo que me brindó logré desarrollar y concluir mi trabajo de doctorado el cual se presenta en esta tesis (registro número 165214).

Quiero agradecer muy profundamente a mi esposo Efrén, por su gran apoyo, paciencia, disposición, colaboración y principalmente el gran amor que me ha brindado. Por nuestros logros profesionales y la maravillosa familia que hemos formado.

A mi hija Itzel quien estuvo conmigo en cada momento de esta etapa del doctorado, teniéndome la paciencia para desarrollar mi trabajo y aprendiendo juntas a disfrutar al máximo cada momento que hemos estado juntas.

A Dios por dejarme llegar hasta este punto de mi vida, por darme la oportunidad de toparme con la gente a mí alrededor, y por la maravillosa bendición de ese pequeño ser que viene en camino.

A las personas que me dieron la vida; mis padres Martha y Ricardo por su gran amor, por darme la formación que tengo y por impulsarme siempre a seguir adelante. Específicamente por el apoyo en esta etapa de mi vida; su tiempo y amor; que me permitió dedicarme a mi doctorado con la tranquilidad de que mi hija estaba en las mejores manos del mundo.

A mis hermanos, quienes siempre están ahí para apoyarnos mutuamente como la gran familia que mis padres formaron.

A Facundo, quien siempre estuvo ahí para apoyarme, pero principalmente por brindarme su amistad, gracias.

Al Flash y a Ruth quienes me han demostrado ser unos verdaderos amigos.

A Alberto por su gran apoyo y amistad.

A mis amigos, a todos y cada uno de ellos quienes me han brindado una palabra de aliento en el momento preciso, específicamente a aquéllos viejos y nuevos grandes amigos que han pasado por el laboratorio de simulación.

A la UASLP que me permitió realizar parte de mi trabajo de doctorado en sus instalaciones.

Al CINVESTAV-Querétaro por darme la oportunidad de concluir mis estudios de doctorado.

Un agradecimiento especial al Dr. Ramírez Bon, Dr. Sergio Jiménez, Margarita Escobosa e Irene Amezcua, así como a todas aquéllas personas que estuvieron ahí ante cualquier duda y aclaración necesaria, siempre con la mejor disposición.

Gracias

Resumen

Las nanopartículas han cobrado gran importancia en diversos campos de investigación tanto por sus aplicaciones actuales como potenciales. En la biomedicina existe un gran interés en el estudio teórico y experimental de la formación de partículas inorgánicas de tamaño nanométrico así como en su biocompatibilización. Esta última se logra cubriéndolas o enlazándolas con ciertas sustancias orgánicas. Utilizando partículas funcionalizadas se pretende reducir efectos secundarios al emplearlas en tratamientos médicos. Estas aplicaciones requieren que los tamaños sean nanométricos y que contengan propiedades bien definidas. Tal es el caso de la magnetita, que presenta un fuerte magnetismo, y del CdS, que muestra fluorescencia característica. En este trabajo se presenta la síntesis de partículas de tamaño nanométrico de magnetita y de CdS utilizando métodos de preparación sencillos, económicos y rápidos. El proceso de la formación de los dos tipos de partículas parte de soluciones acuosas y se efectúa a temperatura ambiente. Los tamaños de la magnetita variaron alrededor de los 100 nm con cristales de aproximadamente 15 nm. Las partículas magnéticas fueron funcionalizadas con glucosa oxidasa así como con quitosano, dos compuestos orgánicos que contienen grupos funcionales que permiten la biocompatibilización de la parte inorgánica. El CdS presentó partículas con diámetros menores a 5 nm. La fluorescencia sufrió un corrimiento en su longitud de onda conforme aumentaba el tiempo de reacción, indicativo del crecimiento de las partículas. Las técnicas de caracterización utilizadas en las muestras de magnetita fueron DRX, TEM, Mössbauer, dispersión de luz, magnetización; para la magnetita funcionalizada también se utilizó espectroscopía IR. La técnica de caracterización más adecuada para determinar la composición de las muestras magnéticas es la espectroscopía Mössbauer, ya que con DRX cabe la posibilidad de cometer errores en el análisis de los resultados. Las técnicas de caracterización aplicadas en el CdS fueron DRX, TEM y espectroscopía de fluorescencia. Los modelos de equilibrio de especies de la magnetita y del CdS obtenidos con el programa computacional MINTEQA concuerdan con los resultados reportados en este trabajo. La predicción de ciertos parámetros de formación, como el pH, permite la reducción de tiempo en la experimentación y mejores resultados en el producto deseado.

Abstract

The nanoparticles have gained great importance in a variety of research areas because of their current and potential applications. In the field of biomedicine there is an interest in the theoretical and experimental study of the formation of inorganic nanometric particles as well as in their biocompatibilization. The latter is obtained by covering or bonding the particles with certain organic compounds. The use of functionalized particles is intended for reducing side effects in medical treatments. These applications require particles of nanometric size and with well defined properties. Such is the case of magnetite nanoparticles, which present a strong magnetism, and cadmium sulfide nanoparticles, which show strong fluorescence. In this work, the synthesis of nanometric particles of magnetite and CdS are presented using simple, economic, and fast methods. The formation process of both particles, magnetite and CdS, departs from aqueous solutions and it is carried out at room temperature. The size of the magnetite particles was around 100 nm with crystal sizes of approximately 15 nm. The magnetic particles were functionalized with glucose oxidase as well as with chitosan, organic compounds with functional groups enable the biocompatibilization of the inorganic part. The CdS particles had diameters around 5 nm. The fluorescence peak suffered a shift in their wave length with time, indicating the particles growth. The characterization techniques applied to magnetite were XRD, TEM, Mössbauer, light dispersion, magnetization; for functionalized magnetite IR spectroscopy was also employed. The most appropriate characterization technique to determine the magnetic samples composition was Mössbauer spectroscopy; in contrast, XRD was not completely determinant. The characterization techniques applied in the CdS were XRD, TEM and fluorescence spectroscopy. The equilibrium model of magnetite species and CdS obtained with the computational code MINTTEQA agreed with the results reported in this work. The prediction of certain parameters for the synthesis, such as pH, allowed for the optimization of the growth rate and for a better control on the composition of the chemical products.

Tabla de contenido

CAPITULO 1. Introducción.....	1
1.1. Importancia de las nanopartículas.....	1
1.2. Síntesis de nanopartículas oxi u oxi-hidróxido a partir de una solución acuosa	3
1.2.1. Soluciones acuosas.....	3
1.2.2. Proceso de formación de partículas en solución acuosa	4
1.1.1.1. Solvatación.....	4
1.1.1.2. Hidrólisis.....	5
1.1.1.3. Condensación.....	8
1.1.1.4. Nucleación y crecimiento	8
1.3. Importancia de los óxidos de hierro y del sulfuro de cadmio.....	9
1.3.1. Hierro.....	10
1.3.2. Propiedad magnética	11
1.3.3. Funcionalización de las nanopartículas magnéticas	12
1.3.4. Cadmio.....	13
1.3.5. Fluorescencia	14
1.4. Antecedentes en la síntesis de magnetita	16
CAPITULO 2. Modelado de equilibrio de especies	18
2.1. MINTEQA.....	19
2.2. Equilibrio termodinámico de fase	23
2.2.1. La energía libre de Gibbs en función de temperatura y presión	27
2.2.2. Ecuación de Clapeyron en equilibrio	30
2.2.3. Variación de presión de vapor de una fase condensada.....	31
2.2.4. Presión de vapor con respecto al tamaño de partícula	33
2.2.5. Transición de segundo orden.....	34

2.3.	Equilibrio químico	36
2.4.	Modelado de equilibrio de especies del hierro	38
2.5.	Modelado de equilibrio de especies del cadmio	40
CAPITULO 3.	<i>Procedimiento experimental</i>	42
3.1.	Síntesis de partículas de maghemita.....	42
3.2.	Síntesis de partículas de magnetita.....	43
3.3.	Magnetita comparada con otro método de síntesis.....	45
3.4.	Estabilización de la magnetita.....	45
3.5.	Magnetita funcionalizada con glucosa oxidasa	46
3.6.	Magnetita funcionalizada con quitosano.....	47
3.7.	Sulfuro de cadmio.....	47
3.8.	Difracción de rayos x.....	48
3.9.	Ajuste Rietveld.....	50
3.10.	Microscopía electrónica de transmisión	51
3.11.	Magnetómetro	52
3.12.	Espectroscopia Mössbauer	54
3.13.	Fluorescencia.....	55
CAPITULO 4.	<i>Resultados y discusión</i>	57
4.1.	Magnetita.....	57
4.1.1.	Composición y tamaño de cristal	57
4.1.2.	Propiedades magnéticas	63
4.1.3.	Tamaño, forma y aglomeración.....	63
4.1.4.	Corroboración de composición y tamaño de cristal.....	64
4.1.5.	Tamaño de partícula.....	65
4.1.6.	Estabilizante en las partículas de magnetita	67
4.2.	Magnetita comparada con otro método de preparación.....	68

4.3. Magnetita funcionalizada con glucosa oxidasa	70
4.4. Magnetita funcionalizada con quitosano.....	73
4.5. Sulfuro de cadmio.....	76
4.5.1. Composición y tamaño de cristal.....	76
4.5.2. Fluorescencia	78
4.5.3. Forma y aglomeración del sulfuro de cadmio.....	82
<i>CAPITULO 5. Conclusiones</i>	<i>84</i>
<i>CAPITULO 6. Perspectivas.....</i>	<i>86</i>
<i>CAPITULO 7. Bibliografía.....</i>	<i>87</i>

CAPITULO 1. Introducción

1.1. Importancia de las nanopartículas

Actualmente las nanopartículas han cobrado gran importancia en diversos campos de investigación y aplicaciones industriales que van desde pintura artística hasta biomedicina. En éste último se presume que a través de nanopartículas se podrá reducir los efectos secundarios que actualmente producen algunos métodos de curación y, porque no, reducir padecimientos y pérdidas de vidas humanas provocadas por diversas enfermedades.

En el área de la biomedicina; dentro de la investigación; se tiene un gran interés en las partículas inorgánicas de tamaño nanométrico cubiertas o enlazadas a ciertas sustancias orgánicas como proteínas o fármacos que al encontrarse con ciertas células benignas o malignas del cuerpo humano se produzca alguna interacción entre ellas favorable a la salud del individuo, convirtiéndose entonces, en partículas biocompatibles. La razón de que el tamaño de la partícula tenga que ser nanométrico es por el deseo de la biocompatibilidad, ya que parte de las células o algunas proteínas, entre otras, son de este orden o menores y lo que se busca es alguna interacción entre ellos.

Dentro de las aplicaciones existentes encontramos las siguientes:^[1]

- Etiquetadores biológicos fluorescentes.
- Biodetección de patógenos.
- Detección de proteínas.
- Prueba de la estructura del DNA.
- Hipertermia (destrucción de tumores por calentamiento).
- Separación y purificación de moléculas biológicas y células.
- Entrega de fármacos.

¹ Salata OV, "Applications of nanoparticles in biology and medicine", Journal of Nanobiotechnology 2004, 2:3.

- Construcción de tejidos.

Dentro de las aplicaciones existentes, se han logrado desarrollar con muy buenos resultados las técnicas de detección ópticas con las cuales se identifican las propiedades ópticas de las nanopartículas funcionalizadas y es posible detectar cambios en éstas propiedades al interaccionar con algunas células o proteínas malignas buscadas. La fluorescencia es una propiedad óptica que ha cobrado interés como etiquetadores biológicos usados para la detección de células cancerígenas.

Dependiendo del uso final, las nanopartículas funcionalizadas puede tener diferentes formas y composiciones. Generalmente se forman de un núcleo de una nanopartícula; que puede ser inorgánica; a la cual se le cubre o enlaza de moléculas biocompatibles o anticuerpos. Dentro de la gran diversidad de aplicaciones potenciales que se consideran se encuentran las siguientes:^[2]

- Inmovilizar.
- Etiquetar biológicamente.
- Entregar un una región específica.
- Anticuerpos.
- Fármacos.
- Proteínas.
- Desprender calor en cierta área.

Entre muchas aplicaciones se encuentra el conducir las nanopartículas al lugar dónde se encuentren tumores y entregar en ese lugar ciertos fármacos para acabar con estos tejidos malignos. También dentro de las perspectivas de estos materiales está el hacer llegar a cierto lugar las nanopartículas que puedan combatir tejidos o células malignas por medio de calor controlado, únicamente en el lugar deseado sin afectar otras partes del organismo con funcionamiento normal. Para estas futuras aplicaciones las nanopartículas magnéticas ofrecen la posibilidad de controlarlas y abren las puertas para la investigación y desarrollo de nuevos

² Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J., "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.

materiales magnéticos funcionalizados; es por lo que se ha tenido un gran interés en la funcionalización de nuestras partículas.

1.2. Síntesis de nanopartículas oxi u oxi-hidróxido a partir de una solución acuosa

1.2.1. Soluciones acuosas

En la síntesis de partículas nanométricas las soluciones precursoras juegan un papel indispensable en las propiedades físicas y químicas del producto, así como en el proceso que involucra la formación de los coloides monodispersos en soluciones homogéneas. Dentro de los principales aspectos químicos a considerar en la síntesis son la miscibilidad, la composición y la concentración de todos los solutos. Esto porque en cualquier proceso de precipitación el tamaño de partícula y producto de una solución homogénea depende de estos factores. El agua generalmente se usa como solvente en síntesis de óxidos metálicos debido a su gran polaridad que permite la formación de enlaces de hidrógeno (H) entre átomos de la misma especie y oxígenos de diferentes moléculas, lo cual nos resulta indispensable en la síntesis de partículas de óxidos metálicos a lo largo del proceso de formación que se describirá más adelante. El hidrógeno fluctúa por el efecto túnel entre dos posiciones de energías mínimas separadas por una pequeña barrera de energía (Figura 1.1).

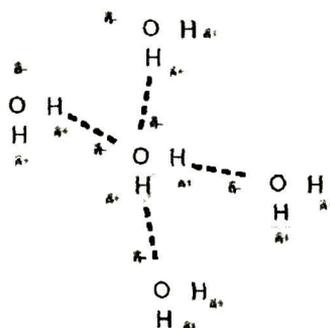


Figura 1.1. Enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua.

Para la síntesis de óxidos metálicos; además del solvente; se necesitan los precursores químicos que son las sales del metal deseado. Estas sales son reactantes químicos que contienen un

cación metálico (M) y un anión (X) que no sea OH^- ni O^{2-} . Para producir óxidos de metal monodispersos también se pueden utilizar los alcóxidos, pero la hidrólisis de algunas especies es tan rápida que imposibilita la preparación de partículas uniformes, además de ser necesario utilizar químicos caros y solventes orgánicos, por lo cual nos inclinamos a utilizar las sales metálicas. En general, las sales metálicas son disueltas en un medio líquido (generalmente agua), y son disociadas en iones que se dispersan en la solución.

La formación de las partículas a partir de una solución acuosa sigue un proceso que comienza desde el momento en que se agregan los precursores al disolvente (en este caso al agua ya que se está hablando de soluciones acuosas) hasta llegar a la saturación del crecimiento, éste proceso tiene la secuencia que se muestra a continuación:

Solvatación \Rightarrow Hidrólisis \Rightarrow Condensación \Rightarrow Nucleación \Rightarrow Crecimiento

La secuencia no se cumple estrictamente en todas las reacciones ya que sin el cuidado necesario durante la síntesis es posible que se efectúe la nucleación y el crecimiento al mismo tiempo provocando un muy amplio rango de tamaño de partícula el cual nos interesa lo más estrecho posible.

1.2.2. Proceso de formación de partículas en solución acuosa

Existen diversos procesos que se llevan a cabo durante la formación de las partículas a lo largo de la síntesis que a su vez necesitan de algún otro proceso. Tal es el caso de la solvatación que es necesaria para la hidrólisis, y las primeras señales de condensación para llegar a la nucleación y que a su vez los núcleos comiencen a crecer, sin embargo, los procesos no son inmediatos afectando con una heterogeneidad de propiedades físicas y químicas en el producto donde se quiere obtener la mayor uniformidad en las características de las partículas.

1.1.1.1. Solvatación

La solvatación es el proceso por el cual las moléculas del disolvente rodean e interactúan con iones o moléculas.^[3] En la solvatación la parte positiva del agua atrae a la parte negativa de otra

³ WHITTEN, Kennet, GAILEY, Kennet D., DAVIS, Raymond, (1980), Química General, McGraw-Hill.

molécula, como consecuencia, el catión presente es encerrado por un número N de moléculas de agua, a lo que se llama primera capa de solvatación, Figura 1.2(a). Esta capa es firmemente enlazada al catión del metal M^{+} produciendo el ión solvatado: $[M(H_2O)_N]^{+}$, donde el valor de N puede ser de 4 hasta 8 dependiendo del metal aplicado.^[4] Alrededor de esta primera capa se forma una segunda capa menos fuerte donde los átomos de oxígeno (O) del H_2O están hacia los hidrógenos de la primera capa.

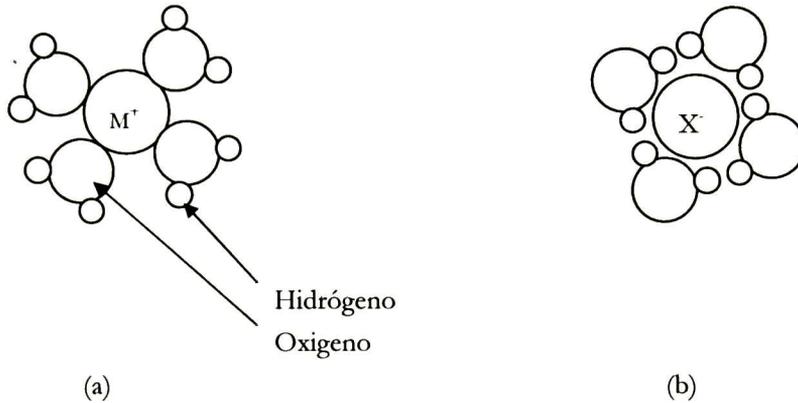


Figura 1.2. Solvatación de (a) un catión, (b) un anión.

El agua también solvata aniones y es de forma contraria a la de un catión como se muestra en la Figura 1.2(b), aunque esta no es tan importante en la síntesis de óxidos metálicos como la del catión.

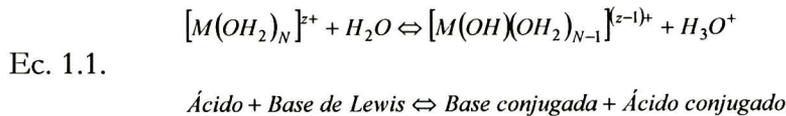
1.1.1.2. Hidrólisis

La hidrólisis es, por la acción del agua, la descomposición química de un compuesto en productos más simples. Dicho de otra manera, la hidrólisis es la deprotonación de un catión metálico solvatado.^[4] Esta deprotonación consiste en la pérdida de un protón por una o más moléculas de agua que rodean al metal en la primera capa de solvatación. Como consecuencia el H_2O que es enlazado al metal es transformada en un ligando hidróxido (OH^-) si sólo un protón se va, o en un ligando oxo, O^{2-} si dos protones se separan. Por ejemplo, las sales que contienen

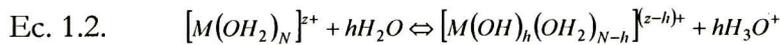
⁴ Alain C. Pierre, "Introduction to sol-gel processing", Kluwer academic publishers, 1998.

iones Al^{+3} , Fe^{+3} y Cr^{+3} suelen cristalizar en soluciones acuosas con seis moléculas de agua asociadas con cada ión metálico $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$.

La idea fundamental está basada en el hecho de que un ión metálico en una solución acuosa es convertido en un óxido como se representa en las siguientes reacciones químicas (Ec. 1.1 hasta Ec. 1.6). En los enlaces metal-oxígeno de los cationes hidrolizados, la densidad electrónica disminuye en torno al extremo del oxígeno de la molécula de H_2O debido a los iones metálicos con carga positiva, debilitando el enlace H-O de las moléculas no coordinadas de H_2O . En consecuencia, estas moléculas pueden eliminar el H^+ para formar iones H_3O^+ y producir soluciones ácidas.



Este complejo puede experimentar otra deprotonación sucesiva, por lo tanto, la reacción global para la pérdida consecutiva de h protones es:

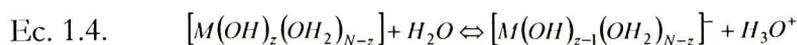


En el primer término todos los ligandos de M son moléculas de agua, siendo la forma más ácida del metal complejo, por el contrario, $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ es la forma más básica de M y es llamado complejo “acuohidróxido”.

Si el metal es ácido, la siguiente forma equivalente de la reacción de deprotonación explica la formación del ligando hidróxido por adición de una base a la solución.

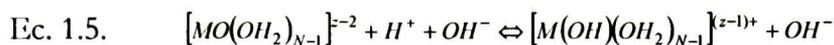


La siguiente deprotonación se representa como:

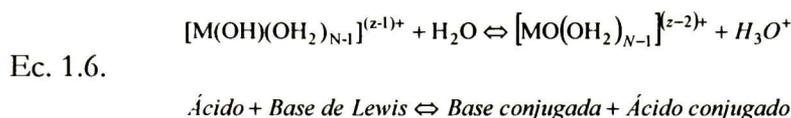


El ión H^+ es solvatado por el agua.

Si el metal tiene un ligando oxo, O^2 , con un ión libre H^+ atacándolo, se puede producir un ligando hidroxilo, como se representa en la Ec. 1.5.



Para la formación de los ligandos oxo enlazado a un metal M, es necesario la deprotonación de un ligando hidroxilo según la reacción ácido-base de la Ec. 1.6.



El producto es un complejo acuo-oxo.

La hidrólisis del ión de metal es la reacción inicial esencial en la formación de partículas de óxidos metálicos en solución acuosa. Es necesario controlar muchas etapas en el proceso incluyendo la nucleación y el crecimiento de partícula. Los dos principales métodos para producir partículas uniformes son: La adición controlada de los iones hidróxidos en la solución de sal metálica y la deprotonación de iones metálicos hidratados o hidrólisis forzada.

El proceso de *hidrólisis forzada* se produce al modificar alguna característica en la síntesis de las soluciones salinas como el pH que desprende los protones de los cationes hidratados generando óxidos metálicos bien definidos. Es muy fácil producir precipitación de óxidos metálicos en solución acuosa, basta con añadir una base a una solución de sal metálica, el problema se complica considerablemente al producir partículas coloidales uniformes, ya que con un ligero cambio en la temperatura, pH, concentración de las soluciones, métodos de mezclas, etc., puede variar considerablemente el resultado en composición, forma, tamaño, uniformidad de las partículas, entre otras propiedades, sin embargo, bajo condiciones específicas las partículas finales pueden ser uniformes. La capacidad de hidrólisis del catión indicará la temperatura necesaria para el proceso, ya que mientras más difícil sea la deprotonación, mayores temperaturas son necesarias. También la concentración de las sales, la

fuerza iónica y la naturaleza de los aniones en la solución reactante juegan un papel importante en la determinación de las propiedades de los sólidos precipitados.

La hidrólisis forzada puede ser empleada para la generación de óxidos de metal monodispersos simples y se pueden sintetizar una gran variedad de tamaños hasta llegar a los nanómetros. Las grandes ventajas de la hidrólisis forzada con respecto a otras técnicas son la rapidez de la obtención de las muestras y la posibilidad de utilizar concentraciones de reactantes muy altas.

1.1.1.3. Condensación

La condensación es una reacción de polimerización que forma un complejo polinuclear a partir de dos complejos mononucleares de M. Es posible producir grandes especies polinucleares dependiendo del metal y de que las condiciones de preparación sean las correctas. Este proceso ocurre generalmente si por lo menos un ligando hidroxilo (OH) es enlazado al catión M, éste ligando pertenece a un complejo acua-hidroxilo del tipo $[M(OH)(H_2O)_{N-1}]^{(z-1)+}$, o un complejo oxo-hidroxilo $[M(OH)(O)_{N-1}]^{(z-2N+1)+}$, que generalmente se encuentra como M-OH.

1.1.1.4. Nucleación y crecimiento

Existe un mecanismo de selección de tamaño que se basa en parámetros experimentales que asume que el núcleo formado en una solución supersaturada crece rápidamente a nanopartículas. Éste es el estudio de nucleación y crecimiento de partículas coloidales con el método de La Mer que se ilustra en el diagrama de la Figura 1.3.

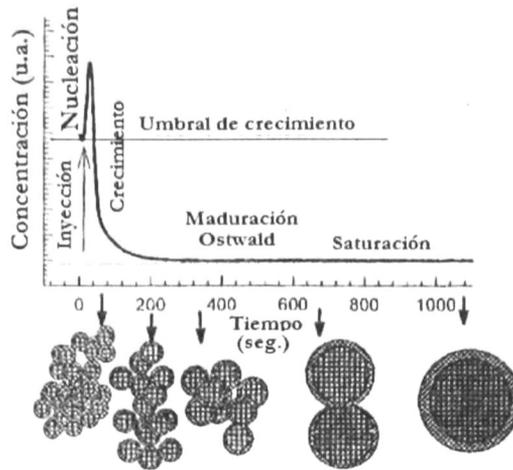


Figura 1.3. Diagrama de la formación de la fase sólida a partir de una solución coloidal.^[5]

El proceso envuelve una nucleación que se lleva a cabo desde la adición de los precursores en una solución, se sigue de un rápido crecimiento dentro de la solución a partir de los núcleos formados observándose una concentración menor con el paso del tiempo, esto es, de dos o más núcleos se forma una sola partícula de mayor tamaño, por lo cual la concentración es menor. Después de cierto tiempo el crecimiento se vuelve más lento; esto se conoce como “maduración” Ostwald; en dónde se produce una recrystalización llegando a la saturación en donde no se observa cambio en la concentración, esto es, cambio en el tamaño de la partícula.

1.3. Importancia de los óxidos de hierro y del sulfuro de cadmio

A continuación se da una breve descripción de los materiales sintetizados que se presentan en este avance, ya que existe la necesidad de conocer ciertas características de los productos antes de comenzar con la síntesis, así como su importancia.

⁵ KLIMOV, Victor I. (2004). Semiconductor and Metal Nanocrystals, Synthesis and Electronic and Optical Properties. Marcel Dekker, Inc.

1.3.1. Hierro

El hierro tiene una enorme importancia en la vida moderna, se utiliza desde la fabricación de tornillos hasta la construcción de aeroplanos, medios de transporte y en innumerables dispositivos mecánicos. Es un elemento metálico, magnético, maleable y de color blanco plateado. Se magnetiza fácilmente a temperatura ordinaria; es difícil magnetizarlo en caliente, y a unos 790 °C desaparecen las propiedades magnéticas. Tiene un punto de fusión de unos 1535 °C y un punto de ebullición de 2750 °C. Los principales minerales de hierro son las hematitas, la goetita, la magnetita, la siderita y el hierro del pantano (limonita). En este trabajo se han sintetizado magnetita, maghemita y hematita.

Hasta nuestros días se conocen muchos materiales con características magnéticas, ya sea naturales o fabricados por el hombre. Entre los naturales se encuentran cuerpos celestes, piedras lunares, la tierra, diversos minerales en ella, magnetobacterias, proteínas, enzimas, etc. El primer material magnético que el hombre observó en la naturaleza, experimentó y usó tecnológicamente fue el mineral llamado magnetita, Fe_3O_4 , un material sólido natural no metálico que puede atraer hierro, su estructura cristalina se presenta en la Figura 1.4.

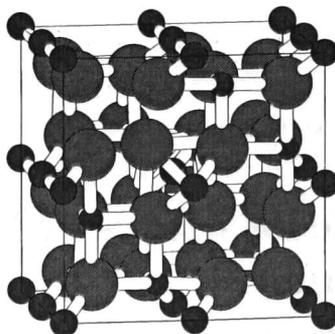


Figura 1.4. Celda unitaria de magnetita.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas difieren de las del material en bulto.

Los nanomateriales magnéticos tienen una gran aplicación actual y potencial en la electrónica; sensores, blindaje electromagnético, memorias digitales de alta densidad, etc.; en la biomedicina; terapia de la separación retinal, métodos de separación celular, hipertermia de tumores, portadores dirigidos magnéticamente para localizar drogas o terapias radioactivas.^[4]

Se puede ver que el material se ha estudiado en muchas áreas, sin embargo, las aplicaciones biomédicas cobran gran interés por las grandes aplicaciones potenciales.

1.3.2. Propiedad magnética

Cuando un material como la magnetita se magnetiza, es por la influencia de un campo magnético aplicado, este material tanto en bulto como en polvo no está magnetizado originalmente a menos que se exponga a un campo magnético ya que la dirección original de los dipolos magnéticos en los dominios magnéticos es al azar. La magnetización de un sólido magnético se produce por la orientación de dipolos magnéticos y al aumentar el campo magnético se incrementa el grado de orientación del dipolo por lo que la magnetización de saturación se logra a la orientación perfecta de los dipolos.

Al decrecer el tamaño de la partícula se va reduciendo el número de los dominios magnéticos en la partícula, cambiando la estructura de multidominio a un solo dominio, hasta que el tamaño de las partículas sean lo suficientemente pequeñas; con un solo dominio; para que se produzca la rotación de los momentos magnéticos en las paredes del dominio. Si las partículas son lo suficientemente pequeñas el momento magnético muestra su orientación no preferencial hecha por la agitación térmica exhibiendo la propiedad superparamagnética, estas partículas tienen muy poca fuerza coercitiva y no son apropiados para aplicarse como materiales de grabación.

En una dispersión estable de partículas magnéticas muy pequeñas, las partículas son libres de rotar. El campo magnético H aplicado a la partícula magnética teniendo un momento magnético permanente m , puede causar la orientación a lo largo de la dirección del campo. La orientación puede ser distribuida por la agitación térmica. El grado de orientación puede relacionarse con la ecuación de Langevin:

$$\text{Ec. 1.7.} \quad m_{av} = m \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right)$$

Donde:

m_{av} es el momento magnético promedio y $\alpha = \frac{mH}{kT}$

Por otro lado se tiene que la magnetización de una dispersión estable de partículas magnéticas puede ser dada por:

$$\text{Ec. 1.8.} \quad M = nm_{av}$$

Con n como el número de partículas por volumen.

1.3.3. Funcionalización de las nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas funcionalizadas se forman a través de un núcleo magnético de tamaño nanométrico, el cual es enlazado o cubierto de algún otro material orgánico que nos vuelva a la partícula bio-compatibles, todo dependiendo de la aplicación futura que se desea realizar y de las propiedades de los materiales que se estén trabajando.

La principal ventaja en utilizar partículas magnéticas es precisamente esta propiedad, la cual nos permite manipularlas desde una cierta distancia con un campo magnético y no es difícil obtenerlo ni controlarlo, no importando que esté cubierta o enlazada a otro material ni que este inmerso en alguna sustancia, esta propiedad se sigue conservando. En el caso de los óxidos de hierro existe otra gigantesca ventaja a considerar; su baja toxicidad, por lo cual no queda descartada la idea de introducirlas en algún organismo vivo.

Gracias a estas ventajas en particular, existen muchas aplicaciones potenciales en biomedicina, las cuales pueden ser el transporte dentro del cuerpo humano de las partículas funcionalizadas ya sea con anticuerpos, fármacos, proteínas, etc. o la inmovilización de ellas en cierta región. Dependiendo de la funcionalización de la nanopartícula, podemos realizar etiquetado biológico, entrega de cierta sustancia en una región específica, desprendimiento de calor comportándose como agentes para la hipertermia, quimioterapia o radioterapia.^[2]

Actualmente existen técnicas para acabar con el cáncer, pero su gran desventaja es que no solo ataca la parte afectada, tal es el caso de la quimioterapia que es un tratamiento anticancerígeno muy caro, tardado y destructivo. Los medicamentos suministrados para acabar con este mal actúan por todo el cuerpo o parte de él, pues no es posible mantenerlo sólo en el lugar afectado.

Por estos y muchos motivos más, las partículas magnéticas representan una gran herramienta en el estudio y la investigación para futuras aplicaciones.

1.3.4. Cadmio

El cadmio (Cd) es un elemento metálico blanco plateado que se puede moldear fácilmente, ocupa el lugar 65 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, tiene un punto de fusión de 321 °C, un punto de ebullición de 765 °C. Sólo existe como componente principal de un mineral, la greenockita (sulfuro de cadmio), que se encuentra muy raramente. Puede depositarse electrolíticamente en los metales para recubrirlos, principalmente en el hierro o el acero, en los que forma capas químicamente resistentes y desciende el punto de fusión de los metales con los que forma aleaciones.

Las sales de Cd se usan en fotografía y en la fabricación de fuegos artificiales, caucho, pinturas fluorescentes, vidrio y porcelana. En general se ha utilizado como material de control o protección en las plantas de energía debido a su capacidad para absorber neutrones de baja energía.

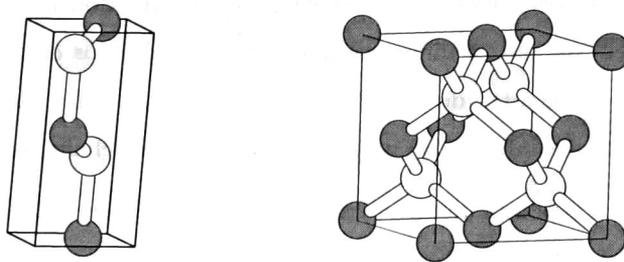


Figura 1.5. Celda unitaria del CdS en fase greenockita de simetría hexagonal y en fase hawleyita con simetría cúbica.

El sulfuro de cadmio (CdS) tiene unos cristales que pueden ser empleados para la construcción de células fotovoltaicas para obtener energía eléctrica a partir de radiaciones solares y para fabricar pilas con esta característica, en medicina como astringente, protección a la corrosión, reactores nucleares, aleaciones y colores; empleándolo especialmente en pintura artística; películas delgadas nanocristalinas; aplicadas en celdas fotoconductoras y dispositivos

optoelectrónicos como celdas solares y fotodetectores.^[6] La estructura cristalina de dos fases del CdS se pueden observar en la Figura 1.5.

Debido a la propiedad de fluorescencia que tiene el sulfuro de cadmio existe un gran interés en la investigación por sus aplicaciones actuales y principalmente por la gran cantidad de aplicaciones potenciales.

1.3.5. Fluorescencia

Mientras que la luminiscencia es la conversión de la radiación y otras formas de energía en luz visible, la fotoluminiscencia o fluorescencia es la emisión de radiación de un material sólo cuando el material está siendo estimulado. Esto ocurre cuando una radiación incidente excita electrones de la banda de valencia para pasar a través de la brecha de energía y los hace llegar finalmente a la banda de conducción. Los electrones excitados se quedan brevemente en los niveles superiores de energía y cuando los electrones regresan a la banda de valencia, emiten fotones, los cuales deben estar dentro del espectro de luz visible para que la luminiscencia aparezca. Es necesario aclarar que todos los electrones excitados deben volver a la banda de valencia y los fotones correspondientes son emitidos una fracción de segundo después de haberse eliminado el estímulo. A diferencia que en los metales, los electrones son excitados para pasar a niveles superiores de energía dentro de la banda de valencia no totalmente ocupada y regresan al nivel inferior con muy poca energía; fuera del rango de la luz visible.^[7]

Fonoberov y Pokatilov reportan un trabajo de los espectros de energía del electrón-hueco y del excitón del CdS, así como las fuerzas oscilatorias de transiciones ópticas en los puntos cuánticos coloidales.^[8] El principal problema de las propiedades ópticas de los puntos cuánticos es encontrar el espectro de energía de portadores de carga confinados y la función de

⁶ Wenzhong Wang, Igor Germanenko, M. Samy El-Shall, "Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CdS, ZnS, and $Cd_xZn_{1-x}S$ ", Chem. Mater. 2002, 14, 3028-3033.

⁷ Donald R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, Ed. 3, International Thomson Editores, 2003.

⁸ V. A. Fonoberov, E. P. Pokatilov, "Exciton states and optical transitions in colloidal CdS quantum dots: Shape and dielectric mismatch effects", Physical Review B 66, 085310, 2002.

onda correspondiente. Tanto los niveles de energía como la función de onda de un electrón en un punto cuántico la obtienen partiendo de la ecuación de Schrödinger (Ec. 1.9):

$$\text{Ec. 1.9.} \quad -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 \Phi_e(\vec{r}) + U_e(\vec{r}) \Phi_e(\vec{r}) = E_e \Phi_e(\vec{r})$$

Donde:

m_e es la masa efectiva.

$U_e(\vec{r})$ es la energía potencial del confinamiento del electrón, con la condición de frontera de ser cero dentro del punto cuántico e infinito fuera de él.

E_e son los valores propios de energía.

$\Phi_e(\vec{r})$ son funciones de onda.

Para finalmente obtener la solución analítica de la función de onda:

$$\text{Ec. 1.10.} \quad \Psi_h^{j,m,p,n}(\vec{r}) = \sum_{J=1/2}^{3/2} \sum_{\mu=-J}^J \Phi_{J,\mu}^{j,m,p,n}(\vec{r}) (j-\mu)(2-2j) u_{J,\mu}$$

Donde:

$u_{J,\mu}$ son las funciones de Bloch de la banda de valencia.

$\Phi_{J,\mu}^{j,m,p,n}(\vec{r})$ son funciones de onda dadas por:

$$\text{Ec. 1.11.} \quad \Phi_{J,\mu}^{j,m,p,n}(\vec{r}) = \sum_{l=|j-J|}^{j+J} \sum_{\lambda=-l}^l C_{J,\mu,l,\lambda}^{j,m} R_{J,l}^{j,p,n}(\vec{r}) Y_{l,\lambda}(\theta, \varphi)$$

Donde:

$C_{J,\mu,l,\lambda}^{j,m}$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan.

$R_{J,l}^{j,p,n}(\vec{r})$ son las funciones radiales que se obtienen con las funciones de Bessel esféricas.

$Y_{l,\lambda}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos.

La fluorescencia no hay que confundirla con la fosforescencia, pues esta última es debida a impurezas en los materiales que introducen un nivel de donante dentro de la brecha de energía; trampas; provocando que los electrones en estas trampas escapen gradualmente emitiendo luz a lo largo de un cierto periodo al regresar a la banda de valencia, no como la fluorescencia que se presenta solo cuando el material es estimulado por una radiación.

La intensidad de la luminiscencia está dada por la Ec. 1.12.

$$\text{Ec. 1.12.} \quad \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{t}{\tau}$$

Donde:

τ es el tiempo de relajación.

I_0 es la intensidad de luminiscencia inicial.

I es la intensidad de luminiscencia después del tiempo t .

El tiempo de relajación es una constante de material y la intensidad de la luminiscencia inicial I_0 baja a I después de un tiempo t .

1.4. Antecedentes en la síntesis de magnetita

En la literatura se ha encontrado que muchos grupos han sintetizado magnetita, pero no se han reportado resultados donde presenten una buena dispersión y que usen métodos sencillos, económicos y no tóxicos. El grupo de Tsang reporta la síntesis de partículas magnéticas cubiertas de silicio por microemulsión, sin demostrar si se trata de magnetita o maghemita; en las imágenes se ven las partículas muy aglomeradas.^[9] El grupo de Herrera sintetiza magnetita por el método de co-precipitación en soluciones acuosas a una temperatura de 75° C, presentan únicamente DRX para validar la presencia de la magnetita. El tamaño de la

⁹ Yu, Lo, Ycung, Tam, Tsang, "nano-Engineering of magnetic particles for biocatalysis and bioseparation", NSTI-Nanotech, Vol. 1, 2006.

magnetita reportado es de 9 nm, sin embargo, existe un alto grado de aglomeración.^[10] Jain y colaboradores sintetizan magnetita y liofilizan seleccionando las partículas de menor tamaño, reportan la presencia tanto de magnetita como de maghemita en sus muestras.^[11] La liofilización es una técnica que sería de gran utilidad adoptarla, aunque lo ideal es encontrar un método fácil y económico que nos permita obtener partículas pequeñas únicamente con el proceso de síntesis. Kouassi y su grupo reportan la síntesis de magnetita por co-precipitación química a una temperatura de 80° C.^[12] La aglomeración que obtienen es mucha y los tamaños están por arriba de los 300 nm en las imágenes de TEM que presentan, además de no presentar resultados de técnicas de caracterización que validen la presencia del óxido de hierro. El grupo de Yadong Li presenta muy buenos resultados de magnetita, las partículas están dispersas y sus tamaños son muy pequeños. La síntesis que utilizaron es complicada además de que parte de solventes orgánicos y usa temperaturas relativamente elevadas.^[13] En sus resultados, para validar la presencia de la magnetita solo presenta mediciones de DRX. Kyoungja Woo y colaboradores presentan la síntesis de partículas de magnetita monodispersas de 19 nm por descomposición térmica, utilizando como precursores del hierro reactivos orgánicos.^[14] Hay que considerar que al trabajar con reactivos orgánicos nos podemos topar con productos de alta toxicidad como es el caso del reactivo que usan en este trabajo al igual que el reportado por Suslick et. al. quienes también obtienen gran dispersión en sus partículas.^[15]

¹⁰ Herrera, Rodríguez, Torres-Lugo, Rinaldi, "Functionalization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles for cancer treatment", NSTI-Nanotech, Vol. 2, 2006.

¹¹ Jain, Morales, Sahoo, Leslie-Pelecky, Labhasetwar, "Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents", Molecular Pharmaceutics, Vol. 2, No. 3, 194-205, 2005.

¹² Kouassi Gilles K., Irudayaraj Joseph, McCarty Gregory, "Activity of glucose oxidase functionalized onto magnetic nanoparticles", BioMagnetic Research and Technology 2005, 3:1.

¹³ Shufeng Si, Chunhui Li, Xun Wang, Dapeng Yu, Qing Peng, Yadong Li, "Magnetic Monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles", Crystal Growth & Design, 2005, Vol 5, No. 2, 391-393.

¹⁴ Kyoungja Woo, Jangwon Hong, Sungmoon Choi, Hae-Weon Lee, Jae-Pyoung Ahn, Chul Sung Kim, San Won Lee, Chem. Mater., 16, (2004) 2814.

¹⁵ Kenneth S. Suslick, Mingming Fang, Taeghwan Hyeon, "Sonochemical synthesis of iron colloids", J. Am. Chem. Soc. 118, 11960-11961, 1996.

CAPITULO 2. Modelado de equilibrio de especies

La síntesis de nanopartículas ha cobrado gran interés hoy en día, y a pesar de las ventajas que brindan diversos métodos de preparación, se busca la efectividad del proceso y la reducción de costos. Dentro de las herramientas que nos han dado los avances tecnológicos, podemos mencionar a los ordenadores y su capacidad para realizar complejos cálculos de manera rápida y sencilla con la ayuda de programas comercializados o en su defecto, desarrollados por el mismo usuario.

Durante el desarrollo de este trabajo se encontró el programa MINTEQA, su importancia consiste en modelar e informar de las posibles especies que se encuentran en una solución con específicos parámetros de formación, de tal manera que teóricamente podemos encontrar las características idóneas en la síntesis del compuesto deseado reduciendo tiempo y costos en la experimentación para la formación del producto deseado. Finalmente ha resultado ser una herramienta muy útil en el desarrollo de nuevos materiales que parten de soluciones acuosas.

MINTEQA es el acrónimo en inglés de “Modelo de Equilibrio de Especies Metálicas para Agua Subterránea y Superficial” (Metal Speciation Equilibrium Model for Surface and Ground Water) y es un modelo computacional geoquímico de equilibrio de especies en soluciones acuosas capaz de calcular precisamente el equilibrio de especies, adsorción, repartición de la fase gaseosa, estados de saturación de la fase sólida precipitación-disolución de metales. Para realizar el modelado el programa hace iteraciones hasta encontrar la composición de equilibrio de la muestra ayudado de una extensiva base de datos termodinámicos, además de ser necesario introducir los componentes químicos y sus concentraciones, y de manera opcional la fuerza iónica, alcalinidad, coeficientes de actividad y temperatura, ya que si no son fijadas al inicio son calculadas y presentadas al final del modelado.

2.1. MINTEQA

El método constante de equilibrio es una aproximación utilizada en este y otros programas para resolver problemas de equilibrio químico con multi-componentes. Específicamente MINTEQA tiene una base de datos asociada que contiene más de 100 componentes y forma un conjunto pre-definido de los componentes del elemento que se especifica en el inicio del programa. El programa resuelve el problema de equilibrio químico usando la suposición inicial de la actividad de cada componente para calcular la concentración de cada especie de acuerdo a la expresión de acción de masa escrita en términos de actividades de componentes. La masa total de cada componente es calculada de las concentraciones de todas las especies que contienen ese componente para ser comparada con la masa total de cada componente introducida por el usuario al inicio del cálculo. Si estas masas difieren por más de un nivel de tolerancia se realiza un nuevo estimado de la actividad de los componentes repitiendo este mismo procedimiento.¹⁶

El número de grados de libertad del sistema son todas las actividades del componente que pueden ser variados independientemente, sin embargo la temperatura y presión no cambian en el cálculo ya que son definidas por el usuario, por lo que la expresión correspondiente es:

$$\text{Ec. 1.13.} \quad f = C - P$$

Donde:

f es el numero de grados de libertad.

C el numero de componentes.

P es el numero de especies con actividad y de sólidos finito.

¹⁶ Jerry D. Allison, David S. Brown, Kevin J. Novo-Gradac, "MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Versión 3.0 user's manual", 1991, Environmental research laboratory office of research and development U.S. environmental protection agency Athens, Georgia 30605.

La iteración del cálculo para encontrar el equilibrio continúa si el grado de libertad es mayor a cero. Un sistema de n componentes independientes que se combinan para formar m especies es representada por un conjunto de expresiones de acción de masa:

$$\text{Ec. 1.14.} \quad K_i = \{S_i\} \prod_j X_j^{-a_{ij}}$$

Donde:

K_i es la constante de equilibrio para la formación de especies i .

$\{S_i\}$ es la actividad de especies i .

X_j es la actividad de los componentes j .

a_{ij} es el coeficiente estequiométrico del componente j en la especie i .

La concentración de la especie i , denotada por $[S_i]$, es relacionado a la actividad $\{S_i\}$ por el coeficiente de actividad γ_i , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 1.15.} \quad \{S_i\} = \gamma_i [S_i]$$

Sustituyendo en Ec. 1.14 se tiene que:

$$\text{Ec. 1.16.} \quad [S_i] = \frac{K_i}{\gamma_i} \prod_j X_j^{a_{ij}}$$

Si introducimos un término K_i' , la constante de equilibrio ajustada con el coeficiente de actividad da como resultado:

$$\text{Ec. 1.17.} \quad K_i' = \frac{K_i}{\gamma_i} = \frac{[S_i]}{\prod_j X_j^{a_{ij}}}$$

Así que tenemos:

$$\text{Ec. 1.18.} \quad C_i = [S_i] = K_i' \prod_j X_j^{a_{ij}}$$

Se utiliza C_i por conveniencia de notación, como la concentración de la especie i . Si consideramos que el coeficiente de actividad es 1, lo cual es esperado idealmente, se tienen que:

$$\text{Ec. 1.19.} \quad K_i' = K_i$$

Por lo que la Ec. 1.18 en forma logaritmica adquiere la forma siguiente:

$$\text{Ec. 1.20.} \quad \log C_i = \log K_i' + \sum_j a_{ij} \log X_j$$

Finalmente para encontrar el equilibrio de masa se encuentra la diferencia entre la concentración calculada de todas las especies del componente j y la concentración analítica conocida del componente j .

$$\text{Ec. 1.21.} \quad Y_j = \sum_i a_{ij} C_i - T_j$$

Donde T_j es la concentración disuelta total (ó concentración analítica) del componente j ; el que se introduce al inicio del modelado; y Y_j es la diferencia entre la concentración calculada y la analítica.

El programa encuentra el equilibrio y acaba con las iteraciones cuando la diferencia del balance de masas Y es cero o menor al valor de tolerancia definido por el programa (10^{-4} veces T_j para cada componente j).

En lo que respecta al cálculo de las constantes de equilibrio cuando la temperatura es diferente a la temperatura ambiente, el programa usa la siguiente función:

$$\text{Ec. 1.22.} \quad \log K_T = A + BT + \frac{C}{T} + D \log(T) + ET^2 + \frac{F}{T^2} + GT^{1/2}$$

Donde T es la temperatura en $^{\circ}\text{K}$ y A, B, \dots, G son las constantes empíricas que se obtienen de la base de datos termodinámica.

Los coeficientes de actividad para todas las especies originalmente son funciones de la fuerza iónica I . Sólo cuando la fuerza iónica no se especifica al inicio del modelado, los coeficientes de actividad de todas las especies de la solución en cada iteración se calculan y se utilizan para calcular las constantes de equilibrio corregidas, Ec. 1.17, y finalmente encontrar el balance de masas con la Ec. 1.21. La actividad inicial para todos los componentes que se introducen al inicio del modelado se supone y se usa para estimar la concentración de cada especie para después calcular la fuerza iónica (I) mejorando las concentraciones de especies y la corrección de la actividad en cada iteración realizada.

$$\text{Ec. 1.23.} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i$$

Dónde Z_i es la carga de la especie i .

Ésta fuerza iónica se introduce en la ecuación de Debye-Hückel para calcular los coeficientes de actividad para todas las especies, siempre y cuando la base de datos termodinámica usada por el programa contenga todos los parámetros necesarios, si no es así, entonces se utiliza la ecuación de Davies. En la siguiente ecuación se muestra la expresión de Debye-Hückel utilizada para calcular los coeficientes de actividad necesarios para obtener las constantes de equilibrio y finalmente el equilibrio de masas:

$$\text{Ec. 1.24.} \quad \log \gamma_i = \frac{A_d Z_i^2 I^{1/2}}{1 + B_d a_i I^{1/2}} + b_i I$$

Dónde:

A_d y B_d son constantes que dependen de la constante dieléctrica y la temperatura.

Z_i es la carga de la especie i .

a_i es un parámetro del tamaño del ión.

b_i es el parámetro específico del ión que justifica la disminución de la concentración del solvente en soluciones concentradas.

Cuando no se conocen los parámetros a_i y b_i se utiliza entonces la aproximación de la ecuación de Davies mostrada a continuación:

$$\text{Ec. 1.25.} \quad \log \gamma_i = -A_d Z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.24I \right)$$

Dónde la constante de actividad depende sólo de la fuerza iónica.

2.2. Equilibrio termodinámico de fase

En esta sección se da una breve descripción del equilibrio termodinámico que finalmente es necesaria para que dos o mas compuestos y/o fases estén presentes en un mismo sistema. Se dice que dos fases existen en equilibrio; al mismo potencial y niveles de energía cinética iguales; cuando la energía libre de Gibbs molar parcial o los potenciales químicos de cada uno de los componentes en las dos fases son iguales. La energía libre de Gibbs es la referente a todo el trabajo hecho en un sistema con excepción del trabajo mecánico.

Cuando un material compuesto de un solo componente existe en diferentes estados físicos, los dos estados estarán en equilibrio cuando la energía libre de Gibbs molar de los dos estados sea igual, considerando que al tener un solo componente, la energía libre de Gibbs molar parcial es igual a la energía libre de Gibbs molar.

Se dará como ejemplo el sistema del diamante y el grafito para referirnos a un sistema muy característico y fácil de ilustrar; dos formas cristalográficas del carbón. A temperatura ambiente la energía libre de Gibbs del diamante es mayor que la del grafito, por lo tanto el grafito es el estado que existe en el equilibrio a esta temperatura. Al incrementar la presión, la diferencia de la energía libre de Gibbs entre los dos estados cambia hasta llegar a un momento donde los

dos estados están presentes en equilibrio, al seguir aumentando la presión, el diamante será entonces, el estado de equilibrio.¹⁷⁾

La variación de la energía libre de Gibbs molar a una presión P y a temperatura constante puede ser determinada por la Ec. 1.26.

$$\text{Ec. 1.26.} \quad dG = -SdT + VdP$$

Dónde:

G es la energía libre de Gibbs molar.

S es la entropía específica.

T es la temperatura del sistema.

V es el volumen específico [m^3/Kg].

P es la presión del sistema.

La entropía es una magnitud termodinámica que mide el desorden de un sistema, mientras mayor sea el desorden mayor será su entropía.

Si se habla de un sistema en equilibrio a temperatura constante, se tiene que $dT = 0$, por lo tanto (Ec. 1.27):

$$\text{Ec. 1.27.} \quad dG = VdP$$

Esta relación puede tomar muchas formas dependiendo de las características de la presión, volumen y temperatura de la materia involucrada, así que se mostrará el desarrollo para un gas ideal, un sólido que no se pueda comprimir y finalmente para un sólido comprimible.

Para un sistema de gas ideal, primeramente consideramos la ecuación de un gas ideal:

$$\text{Ec. 1.28.} \quad PV = nRT$$

¹⁷ Ragone David V., "Thermodynamics of Materials", Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., 1995.

Dónde:

n es el número de moles.

R es la constante de gas universal.

Para el caso molar:

$$\text{Ec. 1.29.} \quad PV = RT$$

Despejando el volumen,

$$\text{Ec. 1.30.} \quad V = \frac{RT}{P}$$

Sustituyendo en Ec. 1.27 e integrando:

$$\text{Ec. 1.31.} \quad \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$

$$\text{Ec. 1.32.} \quad \underline{\Delta G = G_2 - G_1 = RT(\ln P_2 - \ln P_1) = RT \ln \left| \frac{P_2}{P_1} \right|}$$

Ahora, considerando un sistema con un material sólido no comprimible, en el cual el volumen específico no cambia con la presión, esto es:

$$\text{Ec. 1.33.} \quad V = V_o = V_f$$

Sustituyendo en la Ec. 1.27 e integrando tenemos que:

$$\text{Ec. 1.34.} \quad \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \underline{V_o} dP$$

Entonces:

$$\text{Ec. 1.35.} \quad \underline{\Delta G = V_o(P_2 - P_1)}$$

Ahora consideremos un sólido comprimible; propiedad física de los sólidos de disminuir su volumen; donde la compresibilidad isotérmica está definida por (Ec. 1.36):

$$\text{Ec. 1.36.} \quad \beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T$$

Supongamos que la compresibilidad es constante y haciendo separación de variables para integrar tenemos que:

$$\text{Ec. 1.37.} \quad \beta_T \int_{P_1}^P dP = - \int_{V_1}^V \frac{1}{V} dV$$

$$\text{Ec. 1.38.} \quad \beta_T (P_1 - P) = \ln \left| \frac{V}{V_1} \right|$$

Despejando V_2

$$\text{Ec. 1.39.} \quad V = V_1 \exp^{\beta_T(P_1 - P)}$$

Sustituyendo en Ec. 1.27 e integrando tenemos que:

$$\text{Ec. 1.40.} \quad \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^P V_1 \exp^{\beta_T(P_1 - P)} dP$$

Dónde se utiliza el cambio de variables:

$$u = \beta_T (P_1 - P)$$

$$du = -\beta_T dP$$

$$dP = -\frac{du}{\beta_T}$$

Integrando Ec. 1.40 con el cambio de variable tenemos que:

$$\text{Ec. 1.41.} \quad \Delta G = -\frac{V_1}{\beta_T} \int_{u_1}^u \exp^u du$$

Para obtener:

$$\text{Ec. 1.42.} \quad \Delta G = -\frac{V_1}{\beta_T} \exp^{\beta_T (P_1 - P)} \Big|_{P_1}^P = -\frac{V_1}{\beta_T} \left[\exp^{\beta_T (P_1 - P)} - \exp^{\beta_T (P_1 - P_1)} \right] = -\frac{V_1}{\beta_T} \left[\exp^{\beta_T (P_1 - P)} - 1 \right]$$

Si tomamos $P_1 = 0$ llegamos a la Ec. 1.43:

$$\text{Ec. 1.43.} \quad \Delta G = \frac{V_1}{\beta_T} \left[1 - \exp^{-\beta_T P} \right]$$

2.2.1. La energía libre de Gibbs en función de temperatura y presión

Cuando en un sistema se cambia la temperatura o la presión se puede calcular la energía libre de Gibbs en función de estas. Cuando un componente de un material existe en dos estados físicos en equilibrio, la energía libre de Gibbs molar de los dos estados debe ser la misma, $G_A = G_B$. Si los dos estados permanecen en equilibrio con el cambio de temperatura y presión, entonces los cambios de la energía libre de Gibbs molar deben ser iguales, $dG_A = dG_B$.^[17]

Considerando que la energía libre de Gibbs es función de la temperatura y la presión, entonces derivamos la ecuación Ec. 1.26 para obtener:

$$\text{Ec. 1.44.} \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= V \end{aligned}$$

Para desarrollar la termodinámica de un componente en dos estados físicos usemos el diagrama que se presenta en la Figura 1.6.

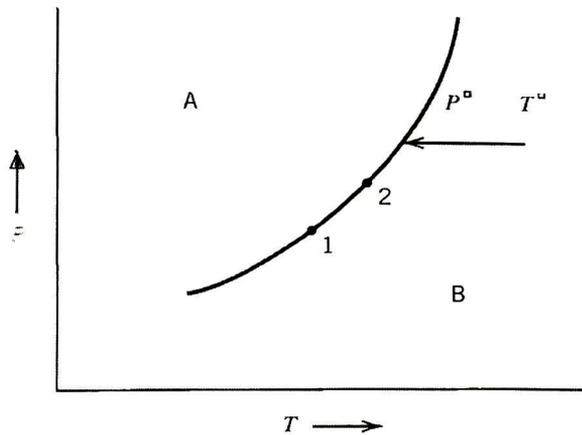


Figura 1.6. Relación de presión contra temperatura entre las fases A y B en equilibrio.

A la izquierda se observa la letra A, la cual indica que ahí está presente la fase A en equilibrio, mientras que donde esta la letra B está presente la segunda fase en equilibrio, sin embargo, hay que considerar que sobre la línea que divide las dos fases, bajo las condiciones de temperatura y presión específicas de ese punto, existen las dos fases en equilibrio. Para la descripción de la forma de la curva en términos termodinámicos de este caso en particular, consideremos los puntos 1 y 2 de la línea de equilibrio de fases de la figura, donde vamos a definir la temperatura y la presión sobre la línea como T° y P° respectivamente. Expresando la energía libre de Gibbs molar del estado A y del estado B tenemos que:

$$\text{Ec. 1.45.} \quad \begin{aligned} dG_A &= -S_A dT^\circ + V_A dP^\circ \\ dG_B &= -S_B dT^\circ + V_B dP^\circ \end{aligned}$$

Ya que se está hablando de los dos sistemas en la línea de equilibrio, las energías libres de Gibbs molares de las dos fases son iguales:

$$\text{Ec. 1.46.} \quad dG_A = -S_A dT^\circ + V_A dP^\circ = -S_B dT^\circ + V_B dP^\circ = dG_B$$

Separando variables:

$$\text{Ec. 1.47.} \quad (S_B - S_A)dT^\circ = (V_B - V_A)dP^\circ$$

$$\Delta S dT^\circ = \Delta V dP^\circ$$

De las relaciones de Maxwell Ec. 1.48 en la termodinámica:

$$\text{Ec. 1.48.} \quad dH = TdS + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Dónde H es la entalpía del sistema.

Se usa la segunda y la cuarta con temperatura constante y la presión sobre la línea de equilibrio de las dos fases:

$$\text{Ec. 1.49.} \quad dH = T^\circ dS + VdP^\circ$$

$$dG = \underbrace{-SdT^\circ}_0 + VdP^\circ \Rightarrow VdP^\circ = dG$$

Donde H es la entalpía específica. En procesos isobáricos en sistemas simples la entalpía es una función de estado (una magnitud física que nos describe el estado de un sistema en equilibrio) que nos provee una medida del intercambio del calor reversible del sistema con sus alrededores. ^[18]

Sustituyendo la segunda ecuación en la primera de Ec. 1.49 se obtiene:

$$\text{Ec. 1.50.} \quad dH = T^\circ dS + dG$$

Integrando obtenemos que:

$$\text{Ec. 1.51.} \quad \Delta H = T^\circ \Delta S + \Delta G$$

Pero como las energías libres de Gibbs molares de los dos estados son las mismas,

¹⁸ DeHoff, Robert, "Thermodynamics in Materials Science", Ed. 2, Taylor & Francis, 2006.

$$\begin{aligned} \text{Ec. 1.52.} \quad \Delta H &= T^\circ \Delta S \\ &\rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T^\circ} \end{aligned}$$

Sustituyendo en Ec. 1.47 se obtiene que:

$$\text{Ec. 1.53.} \quad \frac{\Delta H}{T^\circ} dT^\circ = \Delta V dP^\circ$$

Reacomodando términos:

$$\text{Ec. 1.54.} \quad \frac{dP^\circ}{dT^\circ} = \frac{\Delta H}{T^\circ \Delta V}$$

La cual es conocida como la *Ecuación de Clapeyron*, donde:

ΔH es el cambio en entalpía específica sobre la fusión o el calor de vaporización o sublimación.

ΔV es la diferencia del volumen específico del líquido menos el del sólido.

2.2.2. Ecuación de Clapeyron en equilibrio

Supongamos que dos fases en equilibrio, una en vapor y otra fase está condensada y considerando que el volumen específico del vapor es mucho mayor que el volumen específico de la fase condensada vemos que la ecuación de Clapeyron (Ec. 1.54) queda como se muestra a continuación:

$$\text{Ec. 1.55.} \quad \frac{dP^\circ}{dT^\circ} = \frac{\Delta H}{T^\circ (V_{\text{vapor}} - V_{\text{cond}})} = \frac{\Delta H}{T^\circ V_{\text{vapor}}}$$

Dónde ΔH es el calor de vaporización y considerando el vapor como gas ideal se tiene que:

$$\text{Ec. 1.56.} \quad \frac{dP^\circ}{dT^\circ} = \frac{\Delta H}{T^\circ \left(\frac{RT^\circ}{P^\circ} \right)} = \frac{P^\circ \Delta H}{RT^{\circ 2}}$$

Separando variables:

$$\text{Ec. 1.57.} \quad \int_{P_1^\circ}^{P_2^\circ} \frac{dP^\circ}{P^\circ} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1^\circ}^{T_2^\circ} \frac{dT^\circ}{T^{\circ 2}}$$

Integrando:

$$\text{Ec. 1.58.} \quad \ln \left| \frac{P_2^\circ}{P_1^\circ} \right| = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2^\circ} - \frac{1}{T_1^\circ} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2^\circ - T_1^\circ}{T_1^\circ T_2^\circ} \right)$$

Con esta ecuación podemos calcular directamente la entalpía de evaporación o en su defecto si estamos trabajando con sólidos, encontrar la entalpía de sublimación.

2.2.3. Variación de presión de vapor de una fase condensada

Para encontrar la presión de vapor de un líquido en un sistema con un solo componente donde coexiste el vapor y el líquido en equilibrio partimos de suponer que el total de la presión en el sistema es la presión de vapor; la energía libre de Gibbs a temperatura constante es:

$$\text{Ec. 1.59.} \quad \begin{aligned} dG &= \overbrace{-SdT}^{=0} + VdP \\ dG &= VdP \end{aligned}$$

Dónde se observa que la energía libre de Gibbs molar es proporcional a la presión, por lo que si la energía libre de Gibbs del líquido aumenta es necesario que la energía libre de Gibbs del mismo material en vapor también aumente para que el equilibrio se mantenga.

Hay que considerar que la presión total del sistema puede cambiarse arbitrariamente introduciendo un gas inerte. El líquido puede presurizarse desde π_e a P_f . Para la fase líquida se considerando que el volumen es constante y se integra la ecuación anterior:

$$\text{Ec. 1.60.} \quad \Delta G_l = V(P_f - \pi_e)$$

Donde:

P_f es la presión final del sistema.

π_e es la presión de vapor en equilibrio.

Ahora, la energía libre de Gibbs molar aplicada para el estado gaseoso tomando esta fase como gas ideal, está definida por la Ec. 1.32 y se obtiene que:

$$\text{Ec. 1.61.} \quad \Delta G_v = RT \ln \left| \frac{\pi}{\pi_e} \right|$$

Donde:

π es la presión de vapor del líquido bajo una presión total.

Como ya se ha dicho, en la línea de equilibrio de las dos fases la energía libre de Gibbs debe ser la misma para conservar el equilibrio, esto es el resultado de igualar la Ec. 1.60 y Ec. 1.61:

$$\text{Ec. 1.62.} \quad \Delta G_l = V(P_f - \pi_e) = RT \ln \frac{\pi}{\pi_e} = \Delta G_v$$

Como la presión final del sistema es mucho mayor a la presión de vapor de equilibrio tenemos que:

$$\text{Ec. 1.63.} \quad \underline{VP_f = RT \ln \frac{\pi}{\pi_e}}$$

2.2.4. Presión de vapor con respecto al tamaño de partícula

La presión en una fase condensada que existe en la forma de una pequeña gota es la suma de la presión de gas impuesto y la presión interna generada por la tensión superficial de la materia, esto es:

$$\text{Ec. 1.64.} \quad 2\pi\gamma = \pi^2\Delta P$$

Donde:

γ es la tensión superficial de la materia.

r es el radio de la partícula.

Despejando obtenemos que:

$$\text{Ec. 1.65.} \quad \Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Por lo tanto, la presión total ejercida en el líquido (ó sólido) es la presión de vapor mas la presión impuesta por la tensión superficial. La presión de vapor de la pequeña gota, π , en la ecuación Ec. 1.62 queda como:

$$\text{Ec. 1.66.} \quad V\Delta P = V\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = RT \ln \frac{\pi}{\pi_e}$$

Reacomodando:

$$\text{Ec. 1.67.} \quad \ln \frac{\pi}{\pi_e} = \frac{2V\gamma}{RT r}$$

Por lo que la presión de vapor de un material está en función del tamaño de partícula, para menores tamaños se tiene mayor presión de vapor. Es por lo que en un sistema conteniendo un material con gran variedad de tamaños de partícula, se presenta que las partículas pequeñas

tienden a encogerse, mientras que las partículas grandes tienden a crecer debido a que la presión de vapor es mayor en las partículas pequeñas que en las de mayor tamaño provocando que el material se mueva de las partículas pequeñas a las grandes, engrosando todavía más a las partículas de mayor tamaño.

2.2.5. Transición de segundo orden

Una transición de segundo orden entre dos estados es cuando la primera derivada de la energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura y a la presión es continua en el límite entre los dos estados y la segunda derivada es discontinua. Estas transiciones pueden asignarse al fenómeno de orden-desorden en soluciones sólidas como son las transiciones ferromagnéticas y algunas transiciones de estados de superconductividad y no-superconductividad.^[17]

Si la primera derivada es continua, entonces la entropía del sistema A es igual a la del B, $S_A = S_B$.

Dónde la entropía es función de T y P.

Por lo que el diferencial es:

$$\text{Ec. 1.68.} \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

Por otro lado se tiene que la entropía representada como una función de estado en un sistema cerrado se representa como el flujo de calor reversible dividido por la temperatura absoluta del sistema Ec. 1.69.

$$\text{Ec. 1.69.} \quad dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Utilizando que el flujo de calor reversible es igual a la capacidad calorífica por el diferencial de temperatura a presión constante mostrado en la Ec. 1.70:

$$\text{Ec. 1.70.} \quad \delta Q_{rev} = C_p dT$$

Se tiene que el diferencial de la entropía específica es como se muestra a continuación:

$$\text{Ec. 1.71.} \quad dS = \frac{C_p dT}{T}$$

Por lo tanto:

$$\text{Ec. 1.72.} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

Sustituyendo en la Ec. 1.68:

$$\text{Ec. 1.73.} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Ya que el diferencial de la energía libre de Gibbs molar indicada en la Ec. 1.26 es un diferencial exacto debe cumplir con la siguiente condición:

$$\text{Ec. 1.74.} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Sustituyendo en la Ec. 1.73 el segundo término del lado derecho de la igualdad cambia:

$$\text{Ec. 1.75.} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP$$

Para dejar en función del coeficiente de la expansión térmica volumétrica, α_V , utilizamos su definición:

$$\text{Ec. 1.76.} \quad \alpha_V \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Despejando la derivada parcial y sustituyendo en Ec. 1.75 tenemos que:

$$\text{Ec. 1.77.} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - V\alpha_V dP$$

Aplicando esta ecuación en el sistema A y en el sistema B, donde se tiene que la entropía específica es la misma cuando la primera derivada es continua se tiene lo siguiente:

$$\text{Ec. 1.78.} \quad dS_A = \frac{C_{p_A}}{T^\diamond} dT^\diamond - V_A \alpha_{V_A} dP^\diamond = \frac{C_{p_B}}{T^\diamond} dT^\diamond - V_B \alpha_{V_B} dP^\diamond = dS_B$$

Reduciendo términos:

$$\text{Ec. 1.79.} \quad \frac{C_{p_A} - C_{p_B}}{T^\diamond} dT^\diamond + (\alpha_{V_B} - \alpha_{V_A}) V dP^\diamond = 0$$

Considerando que están las dos fases en equilibrio la temperatura y la presión son obtenidas del mismo punto y el volumen no se comprime. Despejando:

$$\text{Ec. 1.80.} \quad \frac{dT^\diamond}{dP^\diamond} = \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha_V T^\diamond V}$$

2.3. Equilibrio químico

Un equilibrio químico es cuando dos procesos físicos en competencia como la evaporación de un líquido y la condensación de su vapor, conducen a un estado constante en un sistema cerrado en el que no hay cambios adicionales en las propiedades medibles del sistema.

El estado de equilibrio entre un líquido y su vapor es aquel en donde las velocidades de los procesos físicos opuestos son iguales (evaporación y condensación), y a temperatura constante guardan entre sí una relación matemática constante independiente de las condiciones iniciales de no-equilibrio.

De la reacción representada por la Ec. 1.81



Experimentalmente se ha obtenido la ley de velocidad para la formación del producto Ec. 1.82:

$$\text{Ec. 1.82.} \quad R_f = k_f [A]^a [B]^b$$

Donde:

R_f es la velocidad experimental de la reacción directa.

k_f es la constante de la ley de velocidad para dirección directa.

De la misma manera se ha obtenido la ley de velocidad para la reacción inversa, Ec. 1.83.

$$\text{Ec. 1.83.} \quad R_r = k_r [C]^c [D]^d$$

Donde:

R_r es la velocidad experimental inversa.

k_r es la constante de la ley de velocidad para dirección inversa.

Cuando el sistema está en equilibrio, las dos velocidades de reacción; directa e indirecta; son iguales ($R_f = R_r$), por lo que relacionamos la Ec. 1.82 y Ec. 1.83 para encontrar la *Ley del Equilibrio Químico* general que se obtiene con el producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos entre el producto de las concentraciones en el equilibrio de los reaccionantes, cada concentración debe elevarse a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación química para la reacción como se muestra en la Ec. 1.84:

$$\text{Ec. 1.84.} \quad K = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

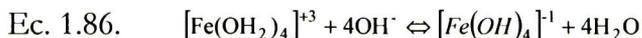
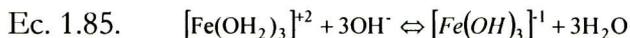
K es la constante de equilibrio químico que nos proporciona la medida del grado en que el equilibrio favorece a los reaccionantes o a los productos y es determinado sólo por la temperatura del sistema con el *Principio de Le Chatelier* que nos permite predecir la dirección del desplazamiento en las concentraciones en equilibrio. Este principio establece que cuando se

impone un cambio en las condiciones de un sistema en equilibrio, las concentraciones en equilibrio se desplazarán de tal manera que contrarresten parcialmente el cambio impuesto. ¹⁹⁾

2.4. Modelado de equilibrio de especies del hierro

El cálculo realizado para el óxido de hierro parte de soluciones acuosas que contienen sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en diferentes concentraciones; a temperatura ambiente; en un primer calculo el programa calcula la acidez de la solución para proceder a estudiar el comportamiento de las especies en la solución en un barrido de los valores de pH posibles. Se define una relación molar Fe(II):Fe(III) de 1:2; de acuerdo a la fórmula estequiométrica de la magnetita; con la intención de analizar el comportamiento de la solución.

Aplicando la Ec. 1.2 en los cationes solvatados de hierro utilizados para la síntesis de magnetita, obtenemos las reacciones Ec. 1.85 y Ec. 1.86, correspondientes al Fe^{+2} y Fe^{+3} respectivamente.



La especie de Fe^{+2} necesaria para la formación de la magnetita en la Ec. 1.85 es $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{+1}$ y para el Fe^{+3} de la Ec. 1.86 es $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{+1}$.

¹⁹⁾ Gregory R. Choppin, Bernard Jaffe, Química ciencia de la material, la energía y el cambio, Publicaciones Cultural, S. A., México, D.F., 1969.

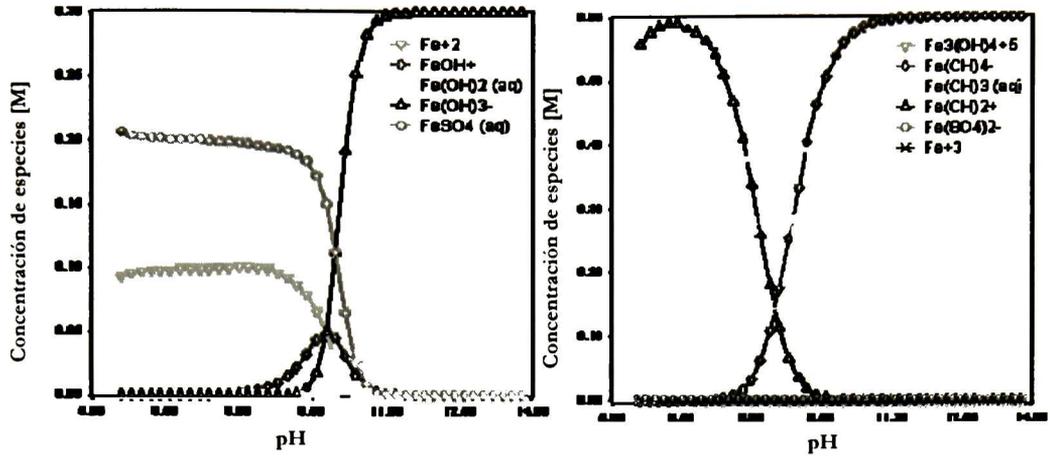


Figura 1.7. Modelado de la distribución de especies de Fe²⁺ y Fe³⁺ en una solución acuosa 0.3 M y 0.6 M respectivamente.

En la Figura 1.8 se presentan los diagramas de especies del Fe²⁺ y Fe³⁺ en un barrido del pH de 5 a 14, se puede observar que la especie $[Fe(OH)_3]^{-1}$ comienza a formarse en valores de pH por arriba de 9.5, mientras que la especie $[Fe(OH)_4]^{-1}$ se forma a partir de valores de pH de 8, por lo que el pH mínimo en la síntesis de magnetita deberá ser 9.5. En el extremo superior se puede observar que para llegar al 100% de la concentración de ambas especies es necesario llegar a un valor de pH de 12.2 como se puede ver en los diagramas circulares presentados en la Figura 1.8.

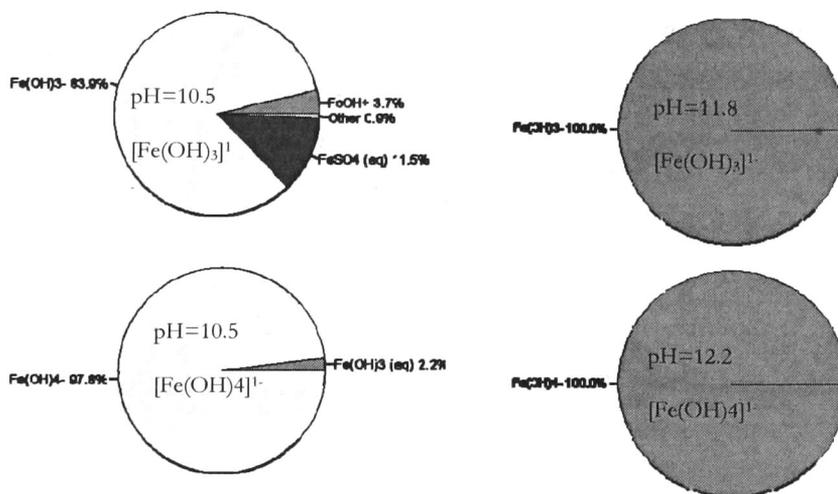


Figura 1.8. Diagramas circulares de distribución de especies del Fe^{+2} en la parte superior y Fe^{+3} en la parte inferior en valores de pH específicos.

Experimentalmente resulta ser complicado llegar a pH tan elevados debido a que es necesario utilizar bases muy fuertes y muy concentradas, dándonos como resultado mayor aglomeración en las partículas finales sin cambiar considerablemente el tamaño de cristal de la magnetita. El pH máximo obtenido relativamente fácil es de 10.5 y de acuerdo con los diagramas del lado izquierdo de la Figura 1.8 se obtiene el 83.9% y 97.8% de las especies deseadas, considerando el primer porcentaje como la efectividad de la síntesis, es decir, la muestra obtenida con respecto a la cantidad de Fe adicionado a la reacción.

2.5. Modelado de equilibrio de especies del cadmio

El diagrama de concentración de especies de cadmio para la obtención del sulfuro de cadmio se puede observar en la Figura 1.9.

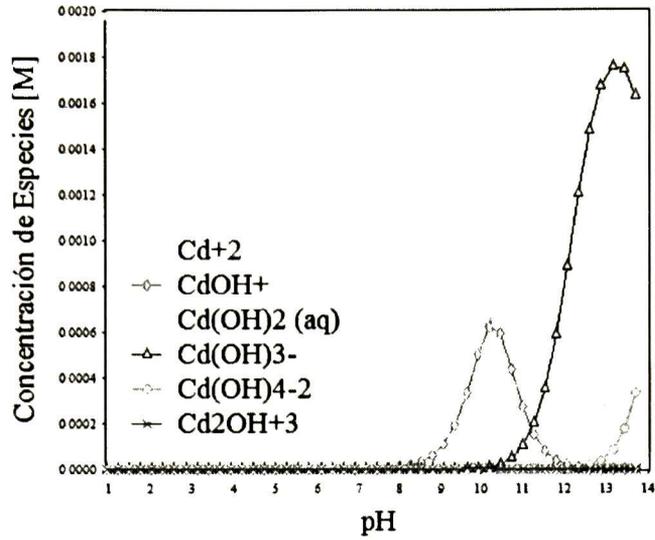


Figura 1.9. Diagrama de especies de cadmio en una solución acuosa 2×10^{-3} M.

En este diagrama se puede ver que un amplio rango de pH se presenta el ión Cd^{+2} que junto con los iones S^{-2} forman el CdS como lo indica la Ec. 1.97.

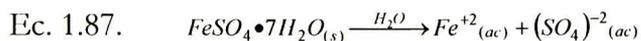
CAPÍTULO 3. Procedimiento experimental

Es importante mencionar que ha sido comprobada la reproducibilidad de la obtención de las muestras que a continuación se describen; tanto en forma, tamaño y composición. En el caso de las partículas de hierro, al sintetizar magnetita sin el cuidado necesario, se tiene la formación de maghemita al oxidarse el ión Fe^{+2} , obteniendo uno, dos o más compuestos de hierro. En el caso de la magnetita y la maghemita es muy fácil su confusión debido a que ambas son magnéticas y algunas de sus propiedades físicas son similares.

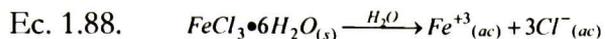
La caracterización de materiales es un tema que ha ido cobrando relevancia en los últimos años, llegando en nuestros días a nivel nanométrico. El estudio de cúmulos nanométricos es un tema de actualidad dentro de una gran variedad de campos científicos. Las técnicas de caracterización que se utilizaron para estos materiales son difracción de rayos X (DRX) ajustando los datos con el método Rietveld, microscopía electrónica de transmisión (TEM), magnetización, mössbauer, fluorescencia, espectroscopia infra-rojo (IR) y dispersión de luz.

3.1. Síntesis de partículas de maghemita

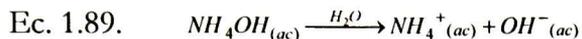
La maghemita es una fase del óxido de hierro, que al igual que la magnetita, es magnética. Sus estructuras cristalinas son similares ya que la maghemita es el resultado de la magnetita oxidada. La maghemita se obtuvo a partir del sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) y del cloruro férrico hexa-hidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$).



La solución se prepara a una concentración 0.3 M de Fe^{+2} , se deja durante 15 minutos en un agitador magnético hasta obtener una solución homogénea de color amarillo claro. Se adiciona cloruro férrico en una relación 1:2 $Fe^{+2}:Fe^{+3}$, continuando su agitación durante 15 minutos más. La solución se tornó café claro,



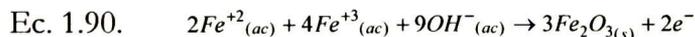
en seguida se adiciona hidróxido de amonio (NH₄OH), hasta obtener un pH de 10.



La función del hidróxido de amonio es proporcionar los iones OH⁻ para formar los óxidos deseados. El hidróxido es muy polar y muy soluble en agua. Al reaccionar con iones metálicos, forman iones complejos, por lo cual, se emplea como disolvente en algunas reacciones químicas.

Se pudo observar un cambio drástico a un color más oscuro volviéndose muy densa la solución y formándose una capa de material en la parte superior; atribuible a la formación de las nanopartículas; esta capa desaparece con la agitación que permanece por 1 hora. Visiblemente se observa un color café muy oscuro en la solución resultante.

Durante la reacción, el ión Fe²⁺ se oxida, dando como resultado la formación de maghemita (Fe₂O₃) dónde son necesarios únicamente los iones Fe⁺³ (como se observará en la caracterización del material). Con la carencia de los iones Fe⁺² resulta imposible la formación de magnetita, por lo que resulta indispensable controlar la atmósfera para obtener el resultado deseado.



La solución obtenida es filtrada y enjuagada perfectamente con agua destilada para evitar la presencia de elementos no deseados. Se seca con la ayuda de acetona y se muele perfectamente para la obtención de polvos procediendo a su caracterización.

3.2. Síntesis de partículas de magnetita

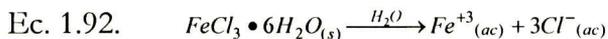
Para sintetizar la magnetita se necesita un riguroso cuidado en evitar la oxidación del Fe²⁺, controlando la atmósfera con nitrógeno y desoxigenando el agua a utilizar a diferencia de la maghemita.

Para sintetizar magnetita es necesario que por cada ión de Fe^{2+} se adicionen dos iones de Fe^{3+} de acuerdo a su composición estequiométrica. Para lo cual se utiliza como precursor de Fe^{2+} el sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) y cloruro férrico hexa-hidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) para el Fe^{3+} . De la misma manera que en la obtención de la maghemita, sólo que en esta ocasión, con la atmósfera controlada.

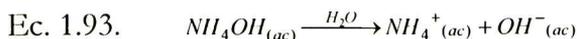
En esta reacción; para formar la magnetita; el agua actúa como ácido, donador de H^+ , sin embargo, puede actuar como base en otras reacciones dependiendo de las especies que se estén utilizando.



La solución que arroja mejores resultados en las nanopartículas es la preparada con una concentración de 0.3 M de Fe^{2+} , se deja durante 15 minutos en un agitador magnético hasta obtener una solución homogénea de color amarillo claro. Se adiciona cloruro férrico en una relación 1:2 $Fe^{2+}:Fe^{3+}$, continuando su agitación durante 15 minutos más. La solución se tornó café claro,



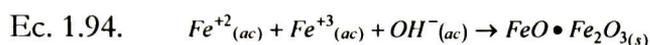
en seguida se adiciona hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta elevar el pH a 10.5. Se pudo observar un cambio drástico e inmediato a un color negro volviéndose muy densa la solución y formándose una capa de material en la parte superior la cual desaparece con la agitación; el color negro y la concentración mas densa en la superficie se atribuye a la formación de las nanopartículas. Se deja agitar durante 1 hora continuando con el control de la atmósfera.



La función del hidróxido de amonio es proporcionar los iones OH^- para formar los óxidos deseados. El hidróxido es muy polar y muy soluble en agua. Al reaccionar con iones metálicos,

forman iones complejos, por lo cual, se emplea como disolvente en algunas reacciones químicas. Esta solución conserva el color negro a diferencia de la síntesis de la maghemita.

La solución obtenida es filtrada y enjuagada perfectamente con agua destilada y desoxigenada para evitar la oxidación del material y la presencia de elementos no deseados. Se seca con la ayuda de acetona y se muele perfectamente para la obtención de polvos procediendo a su caracterización.



3.3. Magnetita comparada con otro método de síntesis

Se sintetizó óxido de hierro con el método propuesto anteriormente a la par con el método de otro grupo que tienen cierta experiencia específicamente con magnetita. Ambos métodos dieron como producto magnetita, aunque es más sencillo y un poco más rápido el propio ya que en el método de comparación sintetizan aumentando la temperatura a 90°C después de agregar los precursores y antes de aumentar el pH de acuerdo al método de síntesis de magnetita descrito en la sección 3.2.

Además de la síntesis de magnetita, se pretendió sintetizar magnetita con cierto grado de dopado de aluminio y cerio de acuerdo a las relaciones $X_{mol_{Al}} = \frac{mol_{Al}}{mol_{Al} + mol_{Fe^{3+}}}$ y

$X_{mol_{Ce}} = \frac{mol_{Ce}}{mol_{Ce} + mol_{Fe^{3+}}}$ respectivamente. Este cálculo fue considerando que el dopado de la

magnetita sería en forma sustitucional del Fe(III) por los nuevos dopantes ya que trabajan con el mismo estado de oxidación. Las muestras sintetizadas con ambos métodos fueron la de magnetita, magnetita con aluminio al 5% (de acuerdo a la relación mencionada), magnetita con cerio al 5%, magnetita con cerio al 10%, magnetita con cerio al 20%.

3.4. Estabilización de la magnetita

Para estabilizar la magnetita, se usan las partículas sintetizadas como se describió anteriormente y se dispersan en una solución acuosa con una concentración aproximada de 10 gramos por

litro de agua desoxigenada. En agitación magnética se eleva la temperatura hasta 80° C y se agrega ácido oleico (20 ml por litro de solución), después de 30 minutos se agrega NH_4OH y se deja agitando por 1 hora más. Transcurrido este tiempo la reacción se da por terminada procediendo a centrifugar para lavar exhaustivamente con agua y con etanol para eliminar el exceso de ácido oleico de las partículas, finalmente se seca y se muele para proceder a la caracterización.

3.5. Magnetita funcionalizada con glucosa oxidasa

La glucosa oxidasa es una proteína que ha sido usada para inmovilizar enzimas y es la más estudiada para construcción de biosensores de glucosa,^[20] además de contar en dos de sus extremos de dos grupos funcionales a las cuales se pueden enlazar el material que deseamos por uno de sus extremos, y por el otro será la afinidad que tenga con las moléculas a detectar o combatir. Para que nuestra proteína sea enlazada a la nanopartícula magnética, es necesario una activación entre ambas lograda con la carbodiimida, ya que sin ella se obtiene únicamente la magnetita revuelta con la glucosa oxidasa (GOX).

La síntesis de estas partículas se llevó a cabo a temperatura ambiente, se preparó una solución de 1 ml de magnetita en fosfato buffer pH 7.4 (50mg/ml) y se puso en vibración en un ultrasonido hasta diluir el polvo, para la activación de la magnetita se le adicionó 1 ml de una solución de carbodiimida en fosfato buffer pH 7.4 (20 mg/ml) permaneciendo en el ultrasonido durante 15 minutos más. Enseguida se disminuyó la temperatura a 4° C y se adicionó la proteína, 2 ml de GOX (1000 units/ml) dejándolo en el ultrasonido por 30 minutos. Se dejó reposar por 1 hora y se decantó, se lavó con fosfato buffer varias veces, dejándose reposar y decantando en cada lavado. Para ayudar a la separación de las partículas magnéticas se utilizó un separador magnético. Finalmente se secó y se obtuvo nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GOX}$ las cuales se caracterizaron para comprobar su existencia.

3.6. Magnetita funcionalizada con quitosano

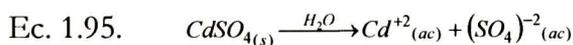
Se ha pensado en el quitosano por sus características; es un polímero natural de tipo catiónico, biodegradable y no tóxico. Químicamente es similar a la celulosa y tiene la habilidad de atrapar grasa, es germicida y bactericida natural además de tener varios grupos funcionales.^[20, 21]

Su síntesis se realizó en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1M, se le agregó ácido acético al 1% , quitosano al 0.5% y magnetita en una relación 1:1 de quitosano:magnetita. La muestra fue decantada y lavada varias veces para proceder a su secado y caracterización.

3.7. Sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio se sintetizó con el método de coprecipitación química en soluciones acuosas que consiste en insolubilizar los metales pesados presentes a base de añadir compuestos químicos que alteren las condiciones y parámetros químicos, principalmente, el pH, con el fin de provocar la precipitación, es decir, la formación de un compuesto en una solución coloidal a partir de una solución acuosa homogénea, en nuestro caso, con iones Cd^{+2} y S^{-2} .

La síntesis de CdS se logró utilizando como precursor del ión Cd^{2+} el sulfato de cadmio ($CdSO_4$) que se obtuvo al disolverlo en agua destilada con una concentración de 2×10^{-3} M. Se colocó en un agitador magnético por 20 minutos.



Para obtener los iones sulfuros, S^{-2} , se adiciona sulfuro de amonio $(NH_4)_2S$ en una relación 1:15 $Cd^{2+}:S^{-2}$.

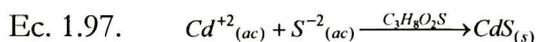


²⁰ Journal of Magnetism and Magnetic Materials 293 (2005) 328–333.

²¹ Synowiecki J., Al-Khateeb N., Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 43(2):145–171 (2003).

La solución se tornó amarilla muy claro. Con el paso del tiempo, la solución cambia a amarillo más intenso, por esto surgió el interés de monitorear en lapsos de tiempo; relativamente cortos; su comportamiento con fluorescencia, además de poder observar la evolución de esta propiedad característica del sulfuro de cadmio nanométrico.

Para poder obtener una solución estable, se le adicionó como estabilizante 3-mercapto-1,2-propanodiol (PD de fórmula química $C_3H_8O_2S$); con una relación 1:9 de Cd^{2+} :PD; agitándose por 15 minutos; la solución es incolora a simple vista. La reacción se representa en la Ec. 1.97



El estabilizante permite controlar el crecimiento de la partícula al formar una capa en la superficie de la partícula deseada, impidiendo que siga creciendo como se puede ver en la representación de la Figura 1.10.

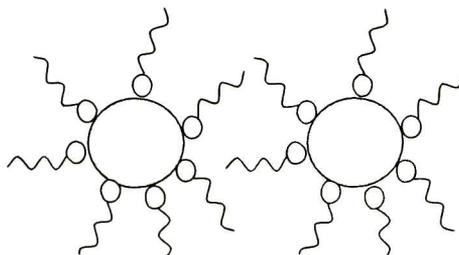


Figura 1.10. Núcleo inorgánico con estabilizante a su alrededor impidiendo el crecimiento.

3.8. Difracción de rayos x

Para medir difracción de rayos X en la muestra es necesario tenerla en polvo muy fino y se utiliza el portamuestra de aluminio propio del equipo. Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda del orden de angstroms de manera similar a los espacios interatómicos de los sólidos cristalinos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede producir el fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición

ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

En 1912, W. L. Bragg, estableció las siguientes relaciones entre los factores geométricos:

La distancia entre planos atómicos similares en un mineral es llamada espaciamiento interatómico “d” y es medida en angstroms.

El ángulo de difracción θ y se mide en grados. El difractómetro mide un ángulo que es el doble de θ .

La longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidentes.

Estos factores son combinados en la ley de Bragg:

$$\text{Ec. 1.98.} \quad n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$$

donde:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

λ = Longitud de onda en ángstrom (1.54 Å para una fuente de cobre).

d = Espaciamiento interatómico.

θ = Ángulo de difracción en grados.

En la Figura 1.11 se muestra el haz incidente sobre los planos del cristal, y también la interferencia constructiva que se da entre las ondas difractadas.

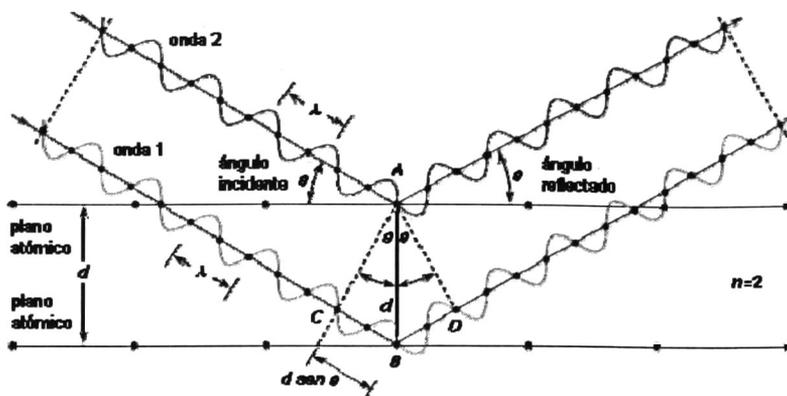


Figura 1.11. Interferencia constructiva del haz de rayos X difractado.

La principal aplicación de la técnica de caracterización de difracción de rayos X es la determinación de la estructura de los materiales y su composición y es aplicable en diversas áreas.

3.9. Ajuste Rietveld

La determinación precisa de la estructura de los sólidos es muy importante para caracterizar estructuralmente diversas sustancias como medicamentos, pigmentos cerámicos, cerámicas tenaces, minerales, entre otras. De aquí la importancia del método de Rietveld el cual es un algoritmo matemático que emplea mínimos cuadrados para separar adecuadamente las líneas de reflexión en un patrón de difracción de sólidos pulverizados. Es utilizado para determinar con exactitud estructuras cristalinas mediante la radiación de rayos X o neutrones. Éste método se conoce desde 1966 y a la fecha se pueden modelar estructuras vítreas, utilizando fundamentos microestructurales que incluyen, principalmente, la descripción del ensanchamiento en las reflexiones por efecto de microtensiones. Con el método Rietveld es posible determinar el tamaño de los cristalitos y de cuantificar tanto fases vítreas como cristalinas presentes en polvos. El método utiliza principios de modelado microestructural basados en la deconvolución de un patrón de difracción y se puede cualificar y cuantificar los compuestos presentes, así como sus respectivos tamaños de cristal y las microtensiones de las fases presentes. Hay que considerar que este método no llega a explicar completamente la estructura de los vidrios y su relación con las propiedades que presentan.

3.10. Microscopía electrónica de transmisión

Para obtener las imágenes del TEM, las nanopartículas son necesarias en solución, se toma solo una pequeña gota y se vierte en una rejilla de 3.05 mm de diámetro y se espera a que se seque el exceso de solución; quedando únicamente las partículas a analizar.

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es proporcionalmente inversa a la velocidad. Cuenta con lentes que hacen que el haz llegue a la muestra situada en una columna de alto vacío y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible. Esta técnica permite evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando aumentos de hasta un millón de veces sobre la muestra. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas de los diferentes electrones del haz. Las muestras a estudiar requieren una preparación para la medición y son decisivas en la calidad final de la imagen observada.

Todo microscopio electrónico debe contener por lo menos:

- Cañón de electrones (con filamento de tungsteno, filamento de hexaboruro de lantano o un emisor de efecto de campo).
- Lentes electromagnéticas (condensadoras, objetivo, intermedia, proyectoras).
- Sistema de vacío.
- Detector.

El TEM se ha aplicado en el análisis químico de partículas nanométricas, detección y cuantificación de impurezas, identificación de fases cristalinas, planos cristalinos, interfaces en metales, estudio de defectos micro-estructurales en materiales cristalinos, determinación de la celda unitaria, medida de tamaños y ángulos de cristales y partículas, etc.

3.11. Magnetómetro

Para realizar la medición de la muestra en el magnetómetro es necesario preparar la muestra cuidadosamente; es necesario que el polvo sea muy fino y colocarlo en un sustrato de vidrio muy delgado con forma cuadrada y 3 mm de lado, éste polvo se pega al sustrato con la ayuda de una gota de Epoxy para evitar que la muestra vuele al realizar la medición. Este pequeño sustrato se colocó en el portamuestra del magnetómetro para proceder a su medición.

Se llama magnetómetro a los dispositivos que sirven para cuantificar la señal magnética de una muestra. Un tipo de magnetómetro es el de saturación (Fluxgate magnetometer) basado en la saturación de materiales magnéticos y está compuesto de un electroimán, tiene un núcleo de hierro y en su alrededor va una bobina que transporta la corriente. El campo magnético de la bobina se incrementa por el hierro, debido a que los átomos de hierro son magnéticos. En el hierro común, los ejes magnéticos de sus átomos apuntan en direcciones aleatorias y la suma de sus campos magnéticos es casi cero. Cuando circula la corriente en la bobina, su campo magnético alinea los ejes magnéticos de los átomos del núcleo y suman su magnetismo al creado solo por la corriente eléctrica, haciéndolo mucho más potente. Esto sucede hasta alinear todos los átomos; saturación magnética del hierro. Si incrementamos adicionalmente la corriente en la bobina, el campo magnético solo se incrementa en la cantidad debida a la propia corriente eléctrica, sin ninguna contribución del núcleo.

Sin embargo, si un electroimán está ubicado en un campo magnético ya existente, dirigido (total o parcialmente) a lo largo del eje del núcleo de ferrita, se altera esa simetría. En la mitad del ciclo en el que el campo de la bobina se suma a la magnetización ya existente, se consigue la saturación un poco antes, porque depende de la intensidad magnética total, la externa más la de la bobina. En la otra mitad del ciclo, en que la magnetización debida a la bobina es contraria a la del campo existente, ocurre un poco más tarde, debido a que la suma de las dos es algo más débil que únicamente el campo de la bobina. Esa asimetría se puede detectar electrónicamente, y este es el principio de operación del magnetómetro de saturación.

El equipo utilizado para la medición de la magnetización es el Sistema MicroMag Model 2900 AGM que tiene una sensibilidad mayor a 10^{-8} emu.

En el extremo de una barra se monta la muestra magnética. Ésta barra incorpora un elemento piezoeléctrico y es magnetizada por un campo DC que simultáneamente experimenta un

pequeño gradiente de campo alternante que produce una fuerza periódica sobre la muestra magnetizada. La deflexión resultante del extremo de la barra es medida por el voltaje saliente del elemento piezoeléctrico.

El elemento sensorial es compuesto de dos hojas polarizadas de un piezoeléctrico metalizado que son unidas por cualquiera de sus extremos a una delgada placa de latón; ésta última es cubierta con plata; y en el otro extremo es conectado la barra no metálica, en esta unión, se conectan un par de electrodos en la superficie metalizada. Esos contactos se conectan a un preamplificador diferencial de alta impedancia a través de un alambre blindado y se llevan a una representación gráfica a través de un monitor,^[22] esta representación se conoce como ciclo de histéresis.

Los materiales magnéticos se clasifican dependiendo de su ciclo de histéresis, el área dentro de un ciclo representa la pérdida de energía magnética por unidad de volumen por ciclo de magnetización-desmagnetización; esta pérdida de energía se manifiesta en forma de calor, aumentando la temperatura del material. El campo de saturación o de magnetización está determinado solamente por la composición del material, sin embargo, la susceptibilidad y la coercitividad (H_c) son sensibles a variables estructurales más que a la composición.

²² P. J. Flanders, "An alternating-gradient magnetometer (invited)", J. Appl. Phys. 63 (8), Apr 1988.

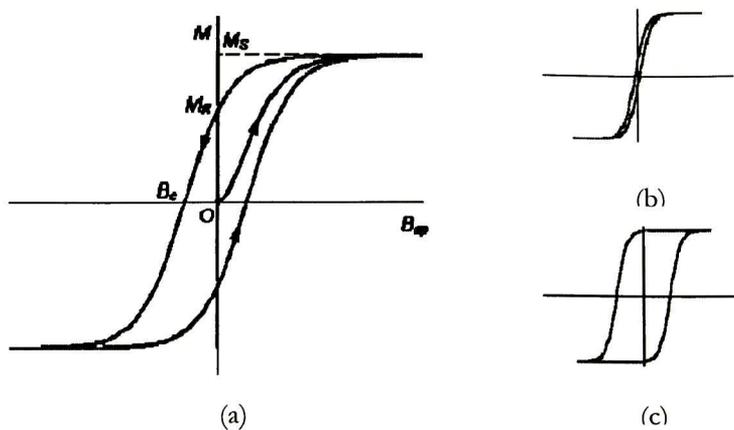


Figura 1.12. (a) Ciclo de Histéresis, (b) de un material magnéticamente blando y (c) de un material magnéticamente duro.

Dependiendo del ciclo de histéresis los materiales se caracterizan en blandos y duros. La Figura 1.12(b) corresponde a un material magnéticamente blando y su aplicación es en dispositivos que son sometidos a campos magnéticos alternantes, en los cuales la pérdida de energía debe ser pequeña. Un material con estas propiedades puede alcanzar la saturación con un campo aplicado relativamente pequeño (o sea, fácilmente magnetizable y desmagnetizable) y aún así tener pérdidas de energía pequeñas. Por otro lado, los materiales magnéticamente duros se muestran en la Figura 1.12(c) y se utilizan en imanes permanentes debido a su alta resistencia a la desmagnetización.

3.12. Espectroscopia Mössbauer

Se obtiene magnetita finamente molida para realizar la medición en el Mössbauer. En 1957 Rudolph Mössbauer descubrió el efecto Mössbauer que lo hizo merecedor al Premio Nobel en Física en 1961.^[23] La espectroscopia Mössbauer es la emisión y absorción nuclear resonante sin retroceso y es una técnica de caracterización para el estudio de aspectos relacionados con la estructura electrónica de los sólidos, como por ejemplo, el enlace químico o el magnetismo

²³ Murillo Vallejo, Rogelio, 2001, Tesis en el Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM.

porque permite detectar variaciones en los niveles de energía nucleares provocados por el acoplamiento electromagnético entre la carga del núcleo y las cargas electrónicas que lo rodean.

En un experimento Mössbauer se obtiene un espectro de energías de los núcleos de un determinado isótopo en un material sólido. Se envían hacia la muestra rayos gamma modulados en energía y se registra la intensidad de radiación gamma transmitida en función de su energía. Sin embargo, sólo ha sido posible la espectroscopia Mössbauer en muy pocos tipos de núcleos; uno de los cuales es el hierro, que además de ser un elemento fundamental como componente de materiales con aplicaciones magnéticas y estructurales también tiene una gran importancia en muchas moléculas biológicas.

Un espectrómetro Mössbauer consta de:

- 1. Fuente Mössbauer de ^{57}Co (radiación γ).
- 2. Servosistema de movimiento.
- 3. Absorbedor ó muestra.
- 4. Horno o crióstato.
- 5. Detector.
- 6. Sistema de amplificación.
- 7. Tarjeta de multicanal.
- 8. Computadora

Se tienen aplicaciones en diversas áreas como son: química, física, biología y geología para obtener información sobre los compuestos de hierro presentes, estados de oxidación, spin, influencia de la electronegatividad, geometría de las moléculas con Fe, propiedades magnéticas, etc.

3.13. Fluorescencia

La fluorescencia medida en el sulfuro de cadmio se realiza directamente en la solución colocada en un portamuestra con un arreglo de 90° ; es decir; la fibra óptica del detector se coloca directamente a la muestra con un ángulo de 90° con respecto al haz de alta energía

CAPITULO 4. Resultados y discusión

Se hizo la caracterización de las muestras obtenidas con DRX, TEM, fluorescencia, espectroscopia mössbauer, magnetización, tamaño de partícula, además de ajustar los datos obtenidos de los patrones de DRX con el método Rietveld para encontrar la composición del material y el tamaño de partícula. Para la magnetita se midió la magnetización y para el CdS se estudió, en forma muy general, la cinética de crecimiento de las partículas con la obtención de la fluorescencia.

4.1. Magnetita

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron al interpretar los datos obtenidos de las diversas técnicas de caracterización utilizadas en la magnetita. La síntesis de las partículas se realizó con la técnica descrita en el CAPITULO 2, así como también se describen las mediciones realizadas.

4.1.1. Composición y tamaño de cristal

Sin el cuidado necesario durante la síntesis, se puede caer en el error de crear maghemita; otra fase del óxido de hierro; en vez de magnetita. Este error puede continuar si se usa únicamente difracción de rayos X como técnica de caracterización para identificar la fase cristalina del material, ya que los patrones varían en un corrimiento de menos de un grado en los picos principales característicos de las fases como se puede observar en los patrones teóricos de la Figura 1.14 y los obtenidos experimentalmente en la Figura 1.15.

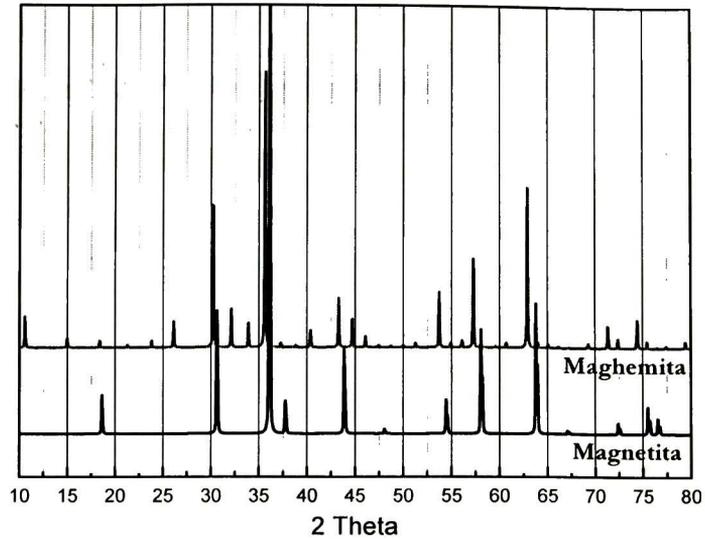


Figura 1.14. Patrones de difracción de rayos X teóricos del óxido de hierro en fase de magnetita y maghemita.

Los picos principales son similares entre las dos fases, mientras que los picos de menor intensidad pueden ser confundidos con el ruido, esto se puede detectar en los patrones de la Figura 1.15. Las muestras medidas y reportadas en esta figura, fueron caracterizadas con la espectroscopia mössbauer y se corroboró la presencia de la maghemita para los patrones en los que se indica esta fase.

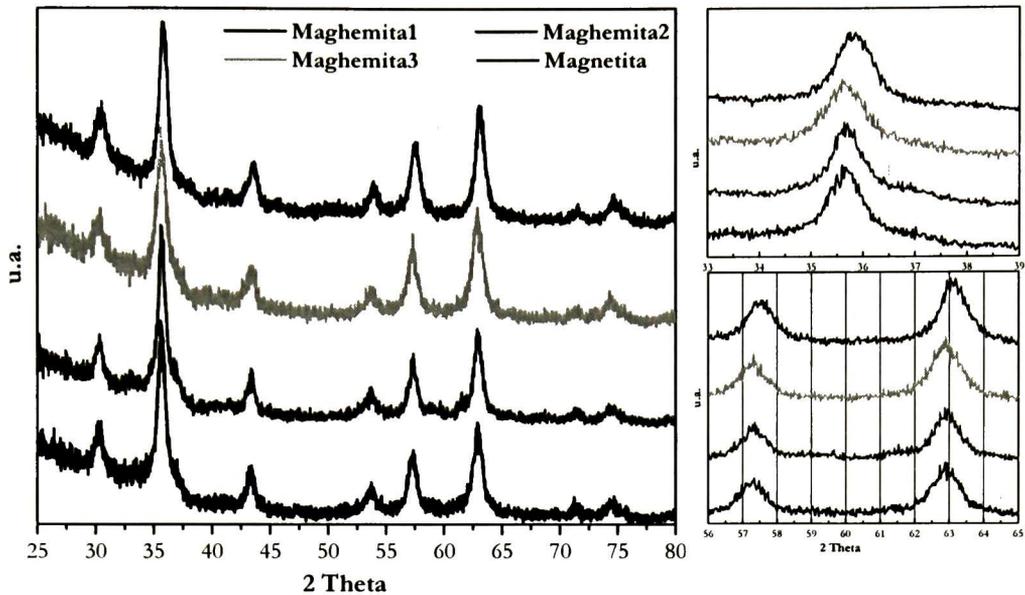


Figura 1.15. Los dos primeros patrones de difracción de rayos X de abajo hacia arriba corresponden a maghemita, el tercer patrón corresponde a una combinación de maghemita y magnetita y finalmente magnetita, el patrón superior. A la derecha se presenta el acercamiento de los mismos patrones.

Este pequeño corrimiento puede no considerarse y realizarse el ajuste Rietveld con cualquiera de las dos fases (magnetita y maghemita) y el resultado puede ser muy bueno, ya que este ligero corrimiento puede solucionarse con una pequeña variación en los parámetros de red y llegar a una conclusión errónea sobre la fase cristalina que presenta la muestra. La diferencia visible entre ambas muestras es la coloración que va de un café de la maghemita, hasta el negro de la magnetita, sin embargo al tener mezcla de ambas muestras la coloración a simple vista no sería del todo indicativa ya que puede ser un color muy oscuro tendiendo al negro, además, cabe mencionar que la propiedad magnética se presenta en ambas fases. Por tal motivo fue necesario caracterizar el material con otra técnica que nos diera más información sobre los estados de oxidación del hierro, ya que esta es la variación de las fases, cuando la magnetita se oxida pasa a ser maghemita, o en su defecto, si los iones Fe (II) que se añadieron en el inicio de la síntesis son oxidados, tiende a formarse un compuesto que solo tenga Fe (III) como es el caso de la maghemita.

En la literatura se ha encontrado que diversos autores confían en su método de síntesis y no presentan resultados de caracterización que validen haber obtenido magnetita, sin embargo

reportan su síntesis con éxito, ^[12, 13, 24, 25] esto no significa que no hayan obtenido lo que reportan.

Con tal problema, se realizó la síntesis del óxido de hierro con todo el cuidado necesario para evitar la oxidación del hierro. El patrón de difracción de rayos X de la muestra se observa en la Figura 1.16.

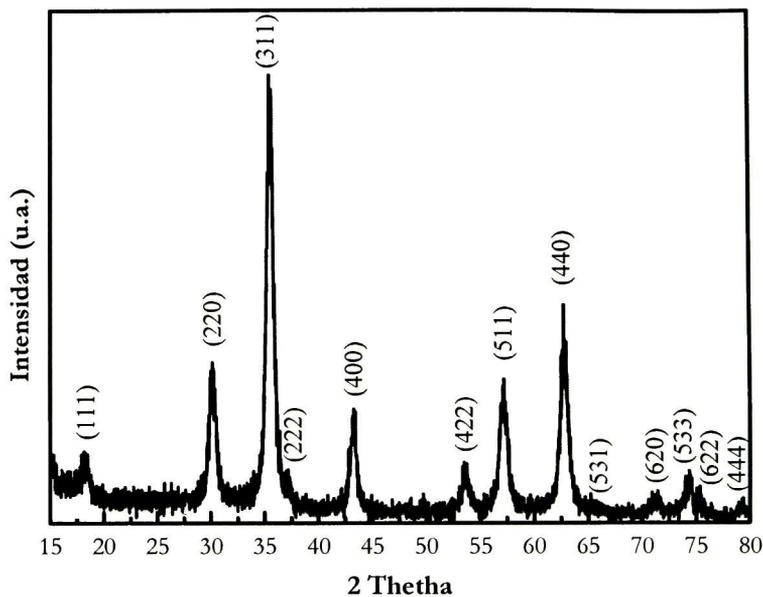


Figura 1.16. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de óxido de hierro en fase magnetita.

El patrón presenta los picos característicos de la magnetita (la fase se corrobora con el espectro mössbauer) como único compuesto cristalino presente. Utilizando este patrón, se hizo el ajuste correspondiente para identificar y cualificar las fases con el programa de computación llamado MAUD (Material Análisis Using Diffraction) que aplica el método Rietveld. El análisis realizado se muestra en la Figura 1.17.

²⁴ Xin Gao, M. Kerry Yu, Kin Y. Tam, Shik Chi Tsang, "Colloidal stable silica encapsulated nano-magnetic composite as a novel bio-catalyst carrier", Chem. Commun, 2003, 2998-2999.

²⁵ B.Olle, L. Bromberg, T.A. Hatton, D. I. C. Wang, "Enhancement of Oxygen Transfer in Fermentation by Use of Functionalized Magnetic Nanoparticles", NSTI-Nanotech 2006, ISBN 0-9767985-6-5 Vol. 1, 2006.

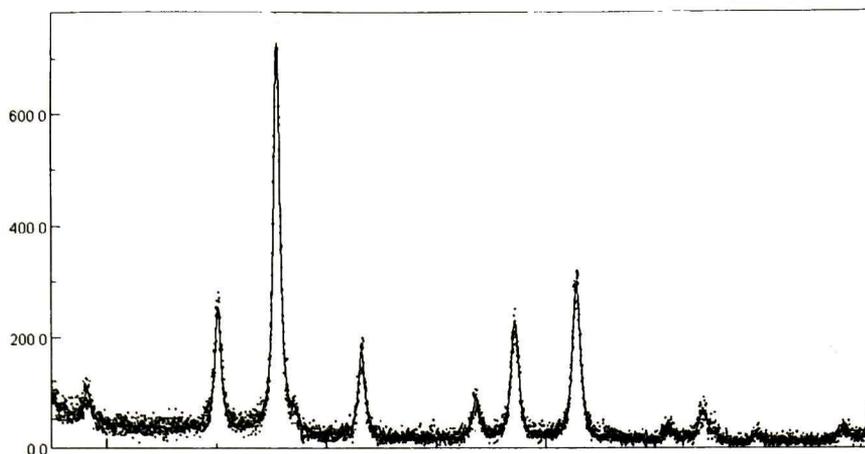


Figura 1.17. Ajuste por el método Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra de magnetita.

En la Figura 1.17 se puede observar el patrón de difracción obtenido de la muestra en la línea punteada, mientras que la línea continua muestra el ajuste realizado, el cual es un muy buen ajuste y no se observa ningún pico característico de otro material, sólo se tiene la presencia de la magnetita con un tamaño promedio de 15.5 nm y el parámetro de red de 8.36 Å.

Difracción de rayos X también se utilizó para obtener el patrón de la magnetita estabilizada para corroborar la presencia del óxido de hierro aun después de agregar la parte orgánica como se puede observar en la Figura 1.18.

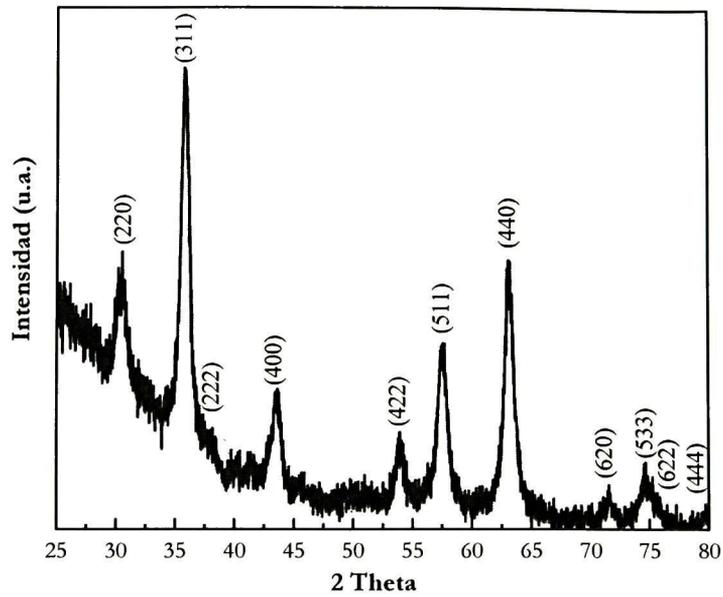


Figura 1.18. Patrón de difracción de rayos X del Fe_3O_4 después de estabilizar.

A partir del patrón de difracción de la muestra estabilizada se hizo el ajuste Rietveld para obtener el tamaño de los cristales de la magnetita, donde se encontró que el parámetro de red es de 8.32 nm y los cristales de 15.8 nm (Figura 1.19).

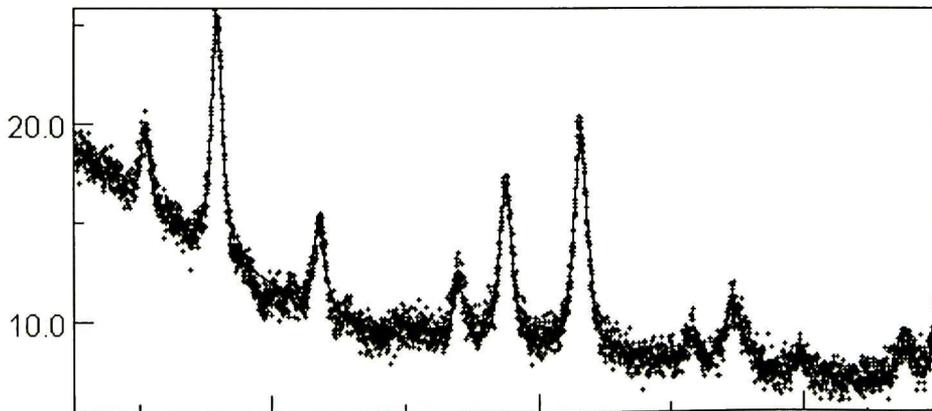


Figura 1.19. Ajuste Rietveld a partir del patrón de difracción de rayos X de la magnetita estabilizada.

Finalmente los patrones de difracción de rayos X nos muestran que se tiene óxido de hierro en fase magnetita, antes y después de la estabilización.

4.1.2. Propiedades magnéticas

El ciclo de histéresis de las nanopartículas de magnetita obtenido se presenta en la Figura 1.20. Se puede observar que el material es superparamagnético, debido al tamaño nanométrico de las partículas; tiene muy poca fuerza coercitiva (4.3 oersted), el área dentro del ciclo es muy pequeña, teniendo muy poca pérdida de energía. Este material es ideal para aplicarle campos magnéticos alternantes debido a su fácil magnetización.

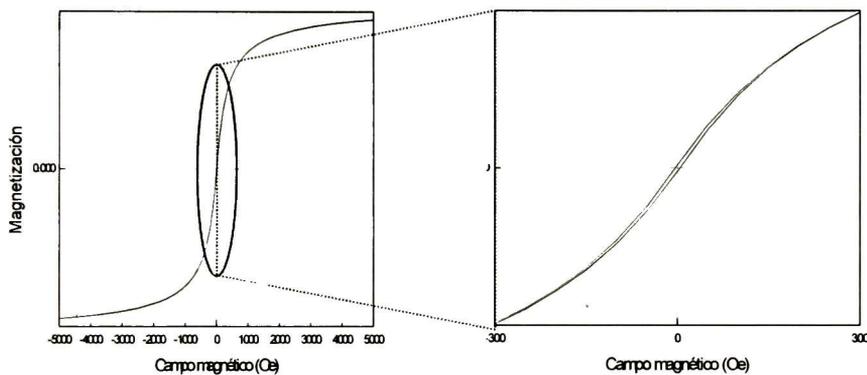


Figura 1.20. Curva de histéresis de nanopartículas de magnetita, a la derecha se presenta un aumento del mismo ciclo en el rango de -300 a 300 oersted.

4.1.3. Tamaño, forma y aglomeración

Gracias a las técnicas de caracterización de difracción de rayos X y de la microscopía electrónica de transmisión se corrobora el tamaño nanométrico de la magnetita. Las imágenes se obtuvieron en el microscopio electrónico de transmisión y se muestran a continuación; Figura 1.21.

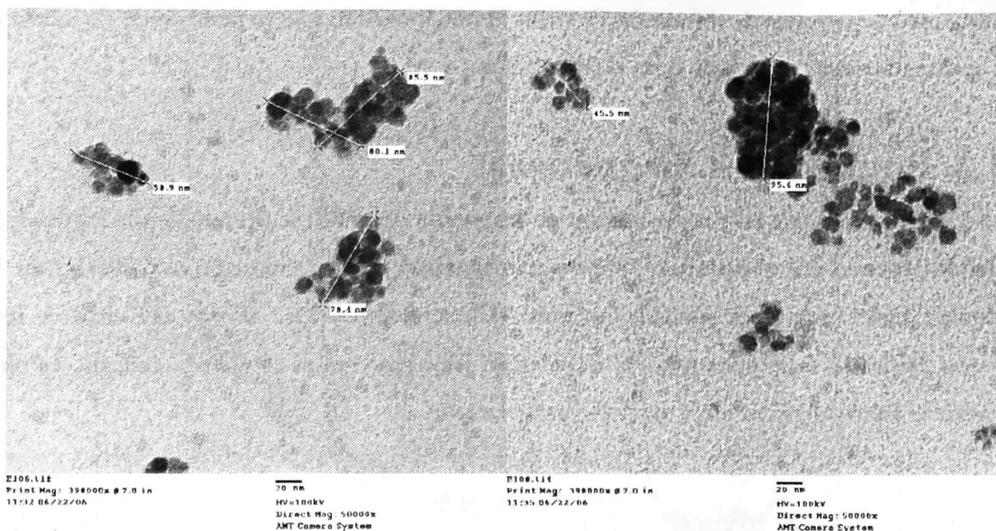


Figura 1.21. Imágenes obtenidas del microscopio electrónico de transmisión (TEM) del óxido de hierro en fase magnetita estabilizada.

En las imágenes de TEM se puede observar los cristales en forma semi esférica de 12 nm de diámetro aproximadamente, y se tiene un pequeño grado de aglomeración formándose cúmulos de menos de 100 nm. La magnetita tiende a aglomerarse demasiado debido a la atracción de los cristales gracias a la fuerza magnética de la magnetita ya que la magnetita sin estabilizar presenta cúmulos por lo menos de 200 nm. La muestra de donde se obtuvieron estas imágenes permanece como una solución coloidal por varios días comportándose como ferro fluido magnético.

4.1.4. Corroboración de composición y tamaño de cristal

Como se mencionó anteriormente, se recurrió a la espectroscopia mössbauer debido a que se necesitaba una técnica que diferenciara los estados de oxidación de el hierro y se pudiera conocer el entorno de los átomos para poder afirmar con elementos suficientes la presencia del compuesto. En la Figura 1.22 se muestra el espectro mössbauer obtenido de la magnetita.

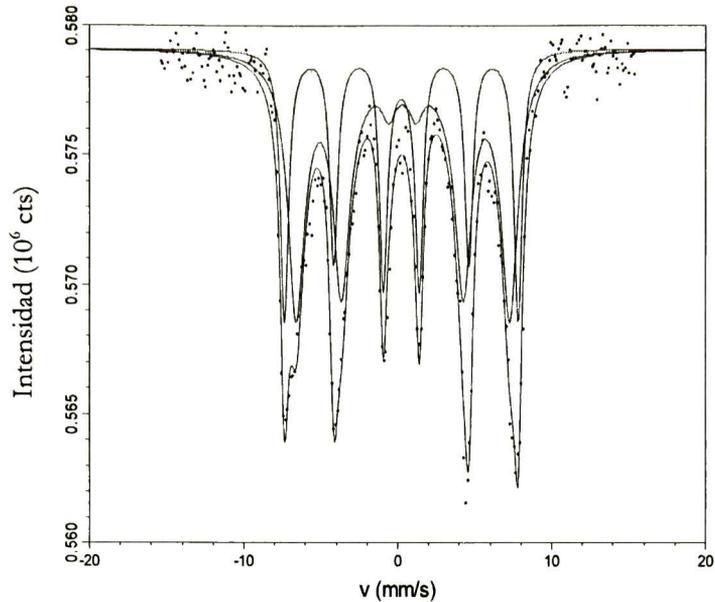


Figura 1.22. Ajuste del espectro mössbauer del óxido de hierro en fase magnetita.

Se obtuvo el espectro mössbauer de nuestra muestra y resultó un espectro característico de la magnetita nanométrica. Se realizó la deconvolución para obtener el ajuste con dos sextetos, de los cuales, uno corresponden al hierro en lugares tetraédricos (Fe^{3+}) y el otro sexteto corresponde al hierro en sitios octaédricos (Fe^{3+} y Fe^{2+}).^[14, 26] El campo hiperfino obtenido fue de 433.6 kOe y 471.3 kOe finalmente, corroborando la presencia de la magnetita, mientras que el cambio isomérico fue de 0.019 mm/s y 0.317 mm/s respectivamente, mientras que el otro fue de 0.001 mm/s y 0.228 mm/s relativo al metal de hierro, sugiriendo la existencia de los dos estados de oxidación para el hierro.

4.1.5. Tamaño de partícula

Con técnicas mencionadas anteriormente como difracción de rayos X y TEM, se logró conocer el tamaño del cristal de la magnetita sintetizada, además de observar la aglomeración que presenta en las imágenes de TEM, sin embargo se recurrió a la dispersión de luz para tener una distribución de tamaño de partícula dónde la medición se realiza con mayor muestra y no

²⁶ Kyung Kim D., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M., Chem. Mater., 15, (2003) 1617.

solo el tamaño de unas cuantas partículas como es el caso en el microscopio electrónico de transmisión.

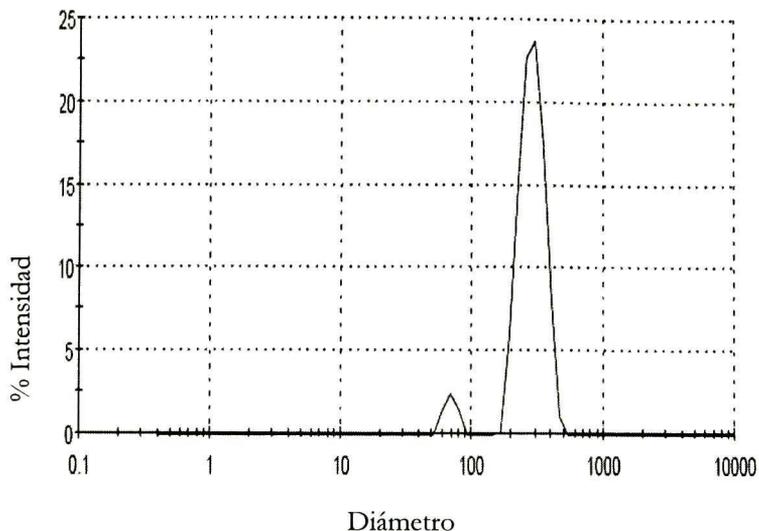


Figura 1.23. Distribución de tamaño en intensidad de la magnetita estabilizada obtenida con dispersión de luz a temperatura ambiente.

En la Figura 1.23 se presenta la distribución de tamaño de intensidad de las partículas de magnetita estabilizada y se observan dos distribuciones angostas en la misma muestra, una a los 285.9 nm donde se encontró el 94.67% de la intensidad de las muestras, la segunda a los 68.6 nm con el 5.332% de la intensidad detectada restante. Se está hablando que el 100% de la muestra está debajo de los 500 nm.

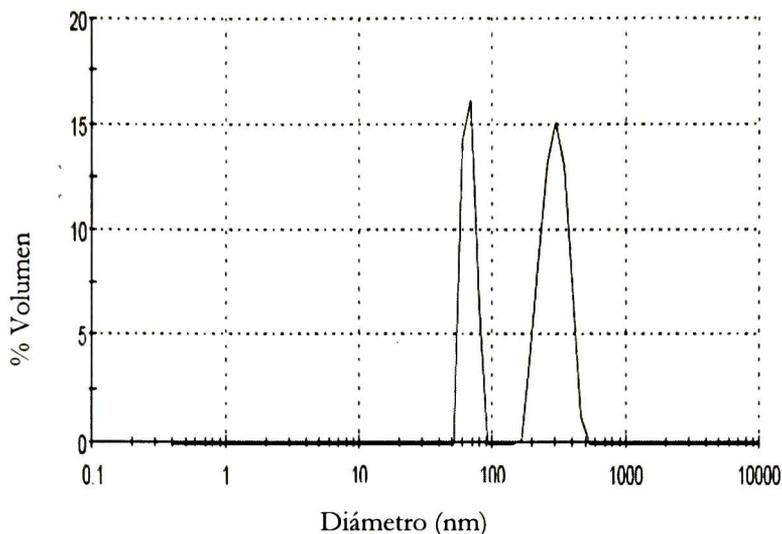


Figura 1.24. Distribución de tamaño en volumen de la muestra de magnetita estabilizada obtenida con dispersión de luz a temperatura ambiente.

Con lo que respecta a la distribución de tamaño en volumen, los resultados presentan dos distribuciones de tamaño al igual que en la intensidad; el tamaño promedio detectado es de 271.6 nm dónde el 63.05% está ubicado a los 293.6 nm y el resto (36.95%) a los 66.38 nm.

Estos resultados se obtuvieron incluso un mes después de la síntesis, donde la magnetita permanecía estable manteniéndose la solución coloidal.

4.1.6. Estabilizante en las partículas de magnetita

El análisis termo gravimétrico que se obtuvo de las partículas de magnetita se muestra en la Figura 1.25. Este análisis presenta la pérdida en peso de la muestra analizada con respecto al aumento de temperatura. El análisis se realizó desde temperatura ambiente hasta los 650° C con la intención de obtener que tanto compuesto orgánico se adjuntó a las partículas inorgánicas. Cabe mencionar que con este análisis no se pretende estudiar cambio de fases en el óxido de hierro.

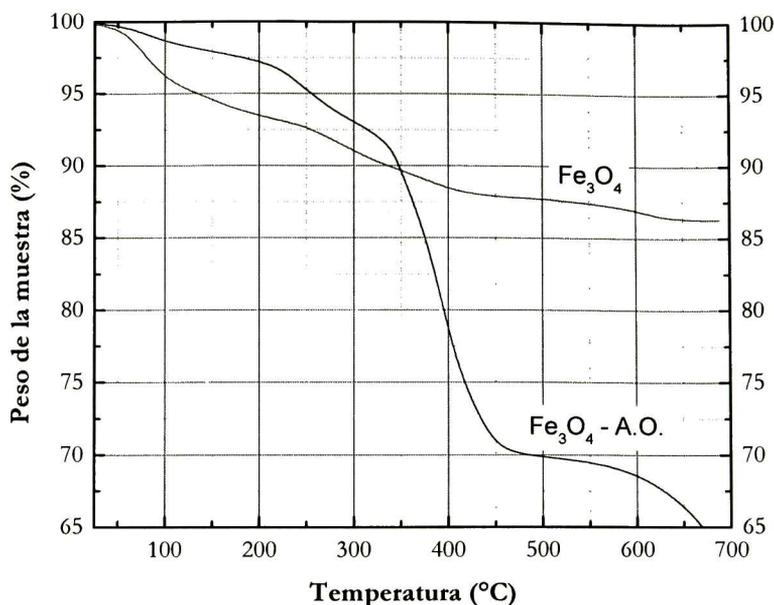


Figura 1.25. Análisis termogravimétrico de la muestra de magnetita y de la magnetita estabilizada.

Desde la temperatura ambiente hasta los 200° C se observa una pérdida de peso en la muestra del 6.5% para la magnetita (Fe₃O₄) y menos del 3% para la magnetita estabilizada (Fe₃O₄-A.O.) la cual es asignada a la pérdida de agua que se encuentra en la muestra debido a la humedad y la adsorbida en la superficie, esta diferencia se asigna a que el ácido oleico desplazó parte del agua de la partícula. Sin embargo hay una pérdida muy considerable de los 288° C a los 488° C en la muestra estabilizada, esta pérdida en peso es del 23.5% y es asignado a la descomposición de la parte orgánica, ya que la temperatura de fusión del ácido oleico es precisamente 288° C. En forma global se puede observar que la pérdida de peso de la magnetita hasta los 500° C es del 12.3% mientras que la de la magnetita estabilizada es del 30%. Esta diferencia en el comportamiento de los dos análisis es asignada a la adición del ácido oleico a la partícula inorgánica.

4.2. Magnetita comparada con otro método de preparación

Ambos métodos dieron como producto magnetita, aunque es más sencillo y un poco más rápido el propio como se corrobora con los resultados de la caracterización. Se pudo observar

un poco menos aglomeración en nuestras muestras aunque el tamaño del cristal fue un poco más grande como revelan los resultados de las técnicas aplicadas; por lo que continuamos con nuestro método que produce nanopartículas suficientemente pequeñas y la aglomeración es menor.

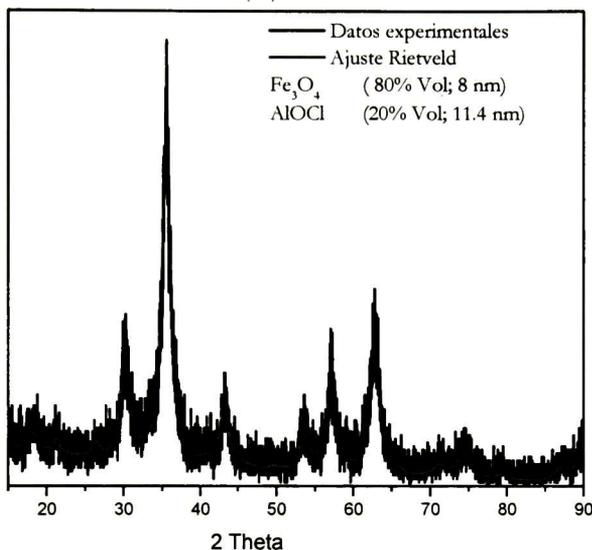


Figura 1.26. Ajuste Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la magnetita dopada con 5% de aluminio.

La Figura 1.26 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra de magnetita dopada al 5% de aluminio. El ajuste Rietveld del patrón de difracción se logró con el 80% en volumen de magnetita y el 20% en volumen de oxiclورو de aluminio, con diámetros de 8 y 11.4 nm respectivamente.

Mientras que el patrón de la magnetita dopada con cerio calculada al 5% se ajustó con el método Rietveld y se obtuvo únicamente magnetita de 14.1 nm de diámetro, lo cual indica que el cerio no se incorporó o fue lo suficientemente bajo que no pudo ser detectado por el equipo de difracción de rayos X.

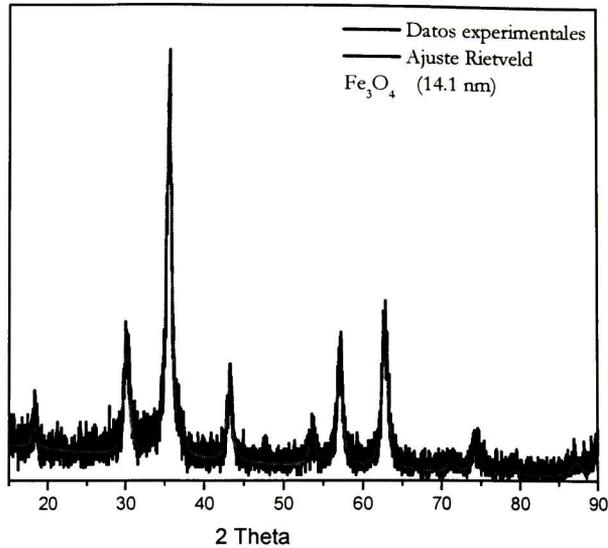


Figura 1.27. Ajuste Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la magnetita dopada con 5% de cerio.

El tamaño de partícula que se obtuvo en las mediciones de dispersión de luz fue de 270 nm, muy por debajo de los 442 nm de las partículas sintetizadas con el método de comparación en este capítulo. En las mediciones de dispersión de luz se observó que conforme se va aumentando el porcentaje de dopado, la aglomeración de la magnetita es mayor (teniendo en cuenta que el procedimiento de la síntesis es el mismo en todos los casos de dopado). El tamaño de de las partículas dopadas con cerio calculado al 10% y al 20% de acuerdo a la relación antes mencionada, fue de 490 y 745 nm respectivamente, mientras que el tamaño obtenido en la magnetita dopada al 20% de cerio sintetizada con el otro método fue de 877 nm. Dejando en claro que el método utilizado es adecuado con respecto al tamaño del producto y un procedimiento de síntesis relativamente mas sencillo.

4.3. Magnetita funcionalizada con glucosa oxidasa

Para caracterizar estas muestras se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X, espectro ramman e infra-rojo, donde detectamos el tamaño del núcleo de la partícula, presencia de magnetita, glucosa oxidasa y el enlace entre ellos.

El patrón de difracción de rayos X de la muestra obtenida se muestra en la Figura 1.28.

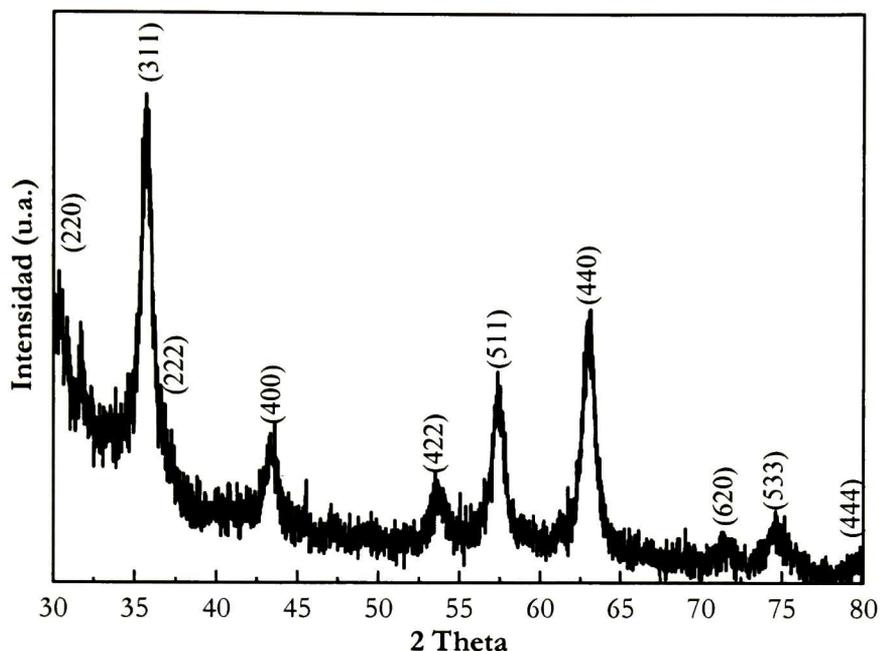


Figura 1.28. Patrón de difracción de rayos X de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{GOX}$

Aquí se observa la presencia de la magnetita con sus picos característicos de rayos X, los cuales están indicados con una M, el patrón de difracción nos da información sobre la fase cristalina que es la magnetita y se comprueba el tamaño nanométrico de las partículas, pero no se espera observar la parte orgánica, para ello es necesario recurrir a otras técnicas dónde nos permitan observar los enlaces existentes en la muestra.

A partir del patrón de rayos X se hizo el ajuste con el método Rietvel como se muestra en la Figura 1.29.

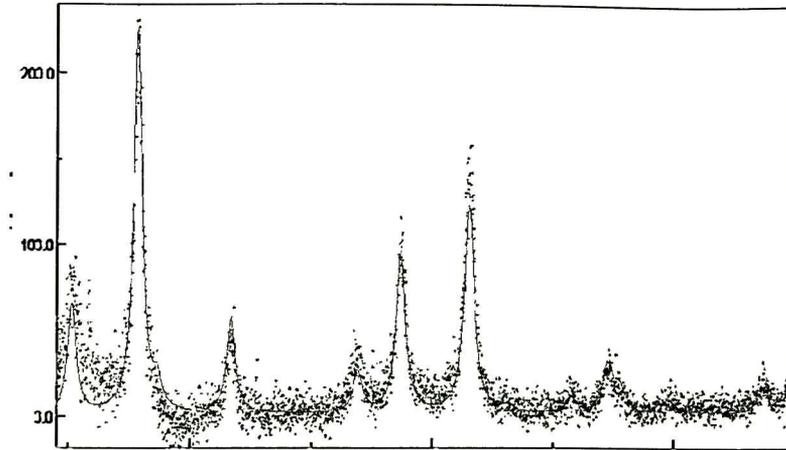


Figura 1.29. Ajuste Rietvel a partir del difractograma de rayos X de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{GOX}$.

En el ajuste se puede observar una muy buena aproximación a lo experimental, el tamaño del cristal de magnetita sigue siendo nanométrica, de 14 nm aproximadamente.

En la Figura 1.30 se presenta el espectro Infra-Rojo de la magnetita, de la GOX y de la magnetita funcionalizada con GOX.

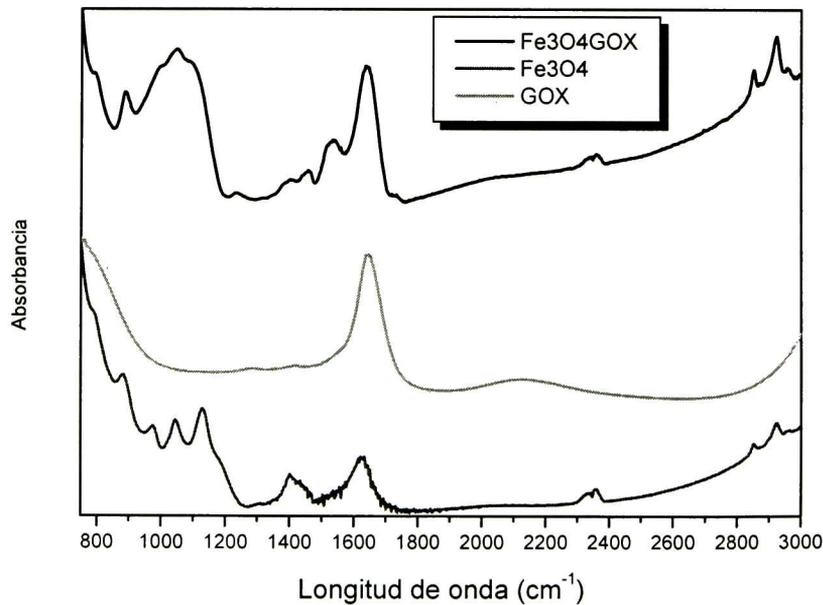


Figura 1.30. Espectro Infra-Rojo de magnetita (a), de GOX (b) y de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{GOX}$ (c).

En esta figura se pueden observar tres espectros obtenidos por la técnica de caracterización Infra-Rojo FTIR de las muestras involucradas en nuestra partícula funcionalizada, esto es, de magnetita (a), de GOX (b) y finalmente de la magnetita funcionalizada con GOX (c). El espectro de la magnetita presenta sus picos característicos y fue medida en polvo con la técnica de KBr al igual que la de Fe_3O_4 – GOX, mientras que la glucosa oxidasa fue medida en líquido.

En 1646 cm^{-1} en (b) y (c) de la Figura 1.30 se observa una banda característica a una amida de la proteína, mientras que en los 1533 aparece una banda que sólo se observa en (c), es atribuible a la proteína,^[12] pero al mismo tiempo nos indica que hubo un cambio en la estructura de nuestro material, asignándolo al enlace que existe entre la magnetita y la GOX.

Las bandas de 1330 a 1480 cm^{-1} son de grupos carboxilatos que se encuentran en la GOX. En 1990 se puede apreciar una banda ancha que se puede asignar a los enlaces C – O de la GOX.

En 1722 cm^{-1} se observa una pequeña banda la cual sólo aparece en el espectro (c) también atribuible al enlace de la magnetita con la GOX. El resto de las bandas son la contribución de la magnetita y de la GOX en formas separadas.

4.4. Magnetita funcionalizada con quitosano

El patrón de difracción de rayos X que se obtuvo es el mostrado en la Figura 1.31. No se pretende observar la presencia de la parte orgánica, pero si el óxido de hierro y corroborar la fase de magnetita y su tamaño de cristal.

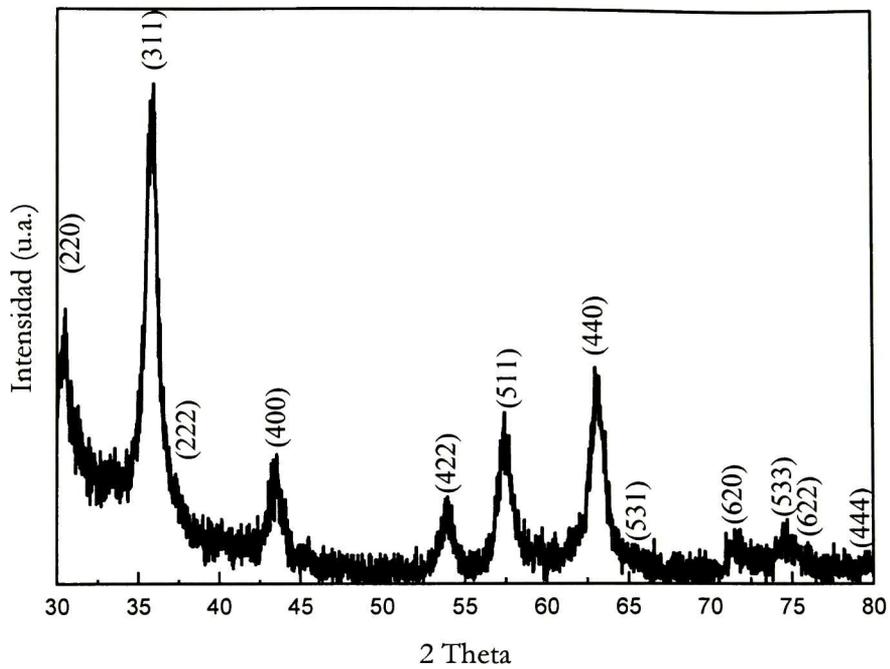


Figura 1.31. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de magnetita funcionalizada con quitosano.

Se realizó el ajuste Rietveld al patrón de difracción de rayos X y se encontró que efectivamente se tiene la presencia de magnetita únicamente, con tamaño de cristal de 13 nm. El ajuste se puede observar en la Figura 1.32.

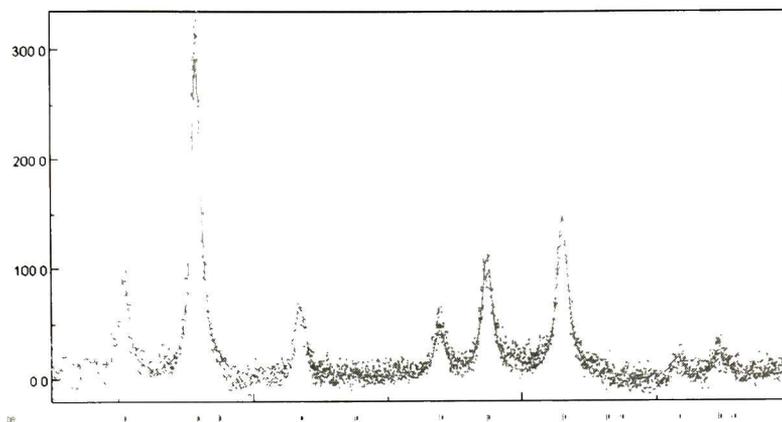


Figura 1.32. Ajuste Rietvel del patrón de difracción de rayos X de la muestra de magnetita funcionalizada con quitosano.

Se obtuvo el espectro infra-rojo FTIR de la muestra de magnetita y de la magnetita funcionalizada con quitosano para poder comparar estos espectros con el espectro del quitosano obtenida de la bibliografía ^[27] y así poder observar los cambios que sufren al funcionalizarse (Figura 1.33). La contribución del quitosano en la magnetita se observa en los 625 y 1030 cm^{-1} y precisamente es atribuida a la unión de las nanopartículas de magnetita con el quitosano.

²⁷ J Pharm Pharmaceut Sci (www.ualberta.ca/~cspss) 5(3):205-212, 2002, "Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods"

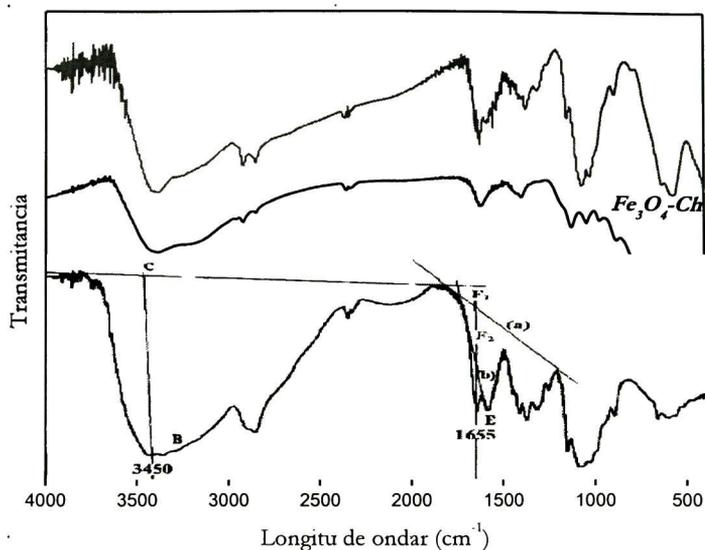


Figura 1.33. Espectro infra-rojo del quitosano,^[27] de la muestra de magnetita y de la magnetita funcionalizada con quitosano.

4.5. Sulfuro de cadmio

En esta sección se presentan los resultados del sulfuro de cadmio obtenidos con las técnicas de caracterización utilizadas en este material.

4.5.1. Composición y tamaño de cristal

El espectro de difracción correspondiente al CdS se presenta en la Figura 1.34.

Los picos de este espectro corresponden a dos fases de CdS; la Greenockita y la Hawleyita con un tamaño de partícula de 3.54 nm presente al 49% en volumen y de 5.16 nm al 51% respectivamente. Esto fue ajustado de igual manera con el método Rietveld del programa de computación MAUD y se presenta en la Figura 1.35.

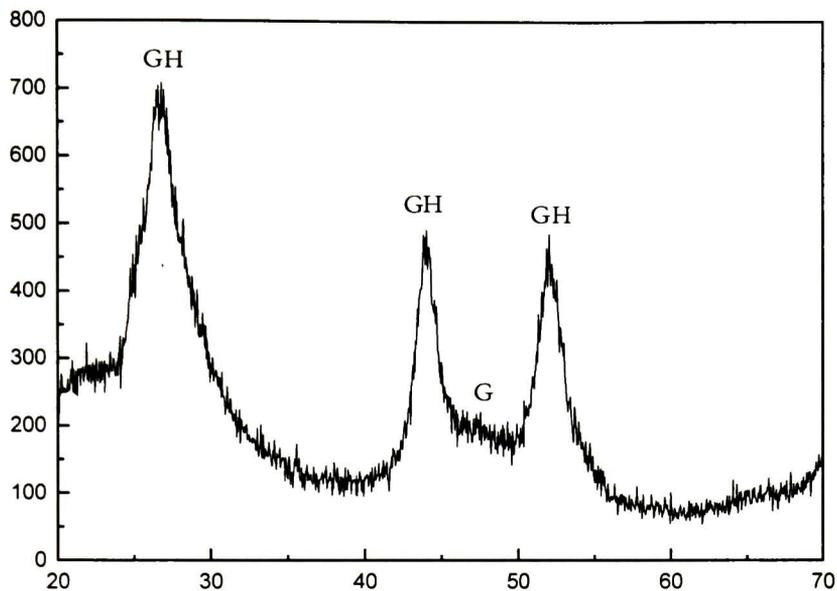


Figura 1.34. Espectro de difracción de rayos X marcado con G los picos que corresponden a la greenockita y con H a la hawleyita.

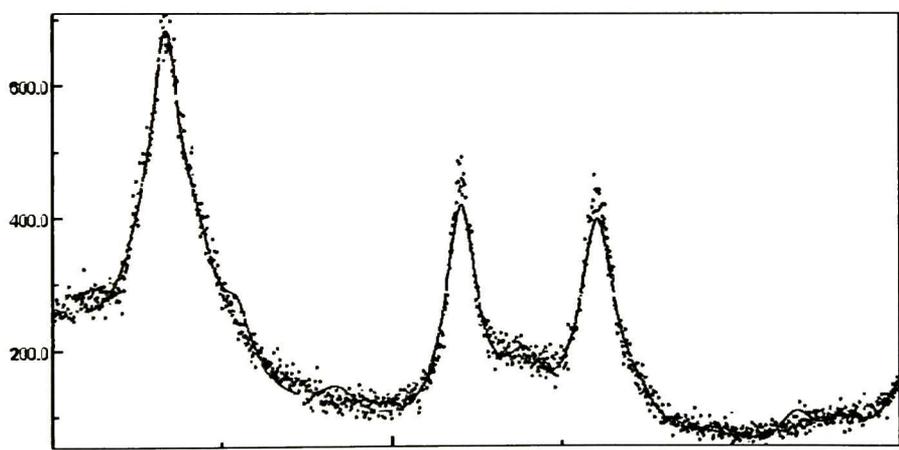


Figura 1.35. Ajuste por el método Rietveld del espectro de difracción de rayos X de la muestra con la presencia de CdS.

En este espectro se pueden localizar los picos característicos de las dos fases del CdS, sin embargo, en este ajuste se observa una variación en la diferencia de lo experimental y el ajuste realizado, por lo cual es necesario corroborarlo con otras técnicas de caracterización.

4.5.2. Fluorescencia

Los espectros de fluorescencia se presentan en la Figura 1.36, donde se puede observar que el CdS fluoresce en el verde y casi llega al amarillo (a diferentes longitudes de onda), se sigue midiendo a diferentes tiempos y se observa que la banda presenta un corrimiento hacia mayores longitudes de onda, hasta no obtener cambios significativos al paso del tiempo. Esta banda es atribuida a la presencia de CdS.^{[28],[29],[30],[31]} El pico más alto está localizado en 541 nm del primer espectro, medido al tiempo cero, con un hombro a los 577 nm. Finalmente, la banda obtenida se localiza corrida a la derecha con respecto a la anterior, a los 644 nm. Este corrimiento de la banda es atribuido al crecimiento de la partícula, ya que el tamaño de la partícula decrece al aumentar el ancho de la banda prohibida,^[29] esto es, el tamaño de la partícula es proporcional a la longitud de onda.

En 673 nm se observa un pico ocasionado por el láser utilizado, el cual se considera un error del sistema de medición.

²⁸ G. Hota, Shikha Jain, Kartic C. Khilar, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 232 (2004) 119-127.

²⁹ Hanying Zhao, Elliot P. Douglas, Benjamin S. Harrison, Kirk S. Schanze, *Langmuir*, 17 (26), 8428, 2001.

³⁰ Tong Ni, Dattatri K. Nagesha, Juvencio Robles, Nicholas F. Materer, Stefan Mussig, Nicholas A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (15), 3980 -3992, 2002

³¹ Siao-Wei Yeh and Kung-Hwa Wei, Ya-Sen Sun, U-Ser Jeng, and Keng S. Liang, *Macromolecules*, 36 (21), 7903 -7907, 2003.

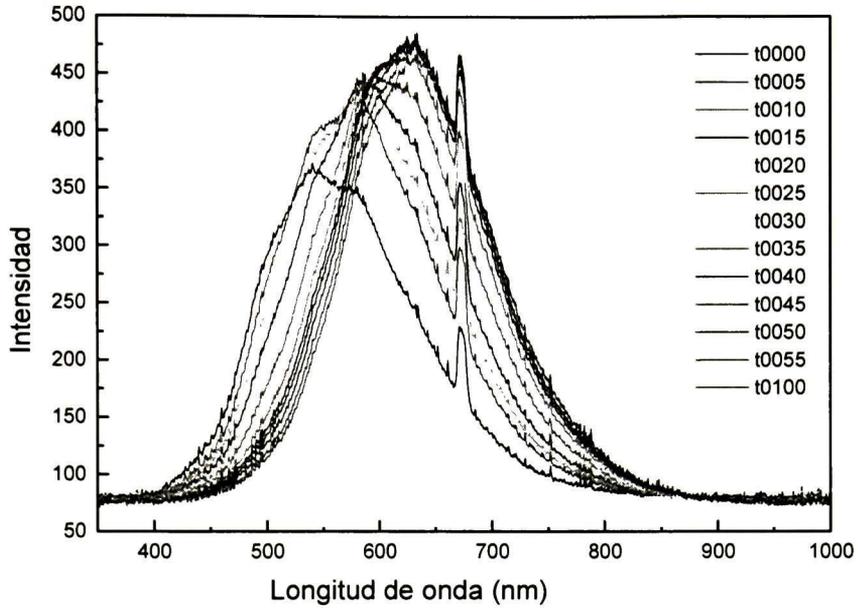


Figura 1.36. Espectro de fluorescencia de CdS a diferentes tiempos; 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 y 60 minutos.

El espectro obtenido deja de sufrir cambios significativos una hora después de haber obtenido la solución final, por lo cual se presentan las mediciones realizadas a mayores lapsos de tiempo (Figura 1.37).

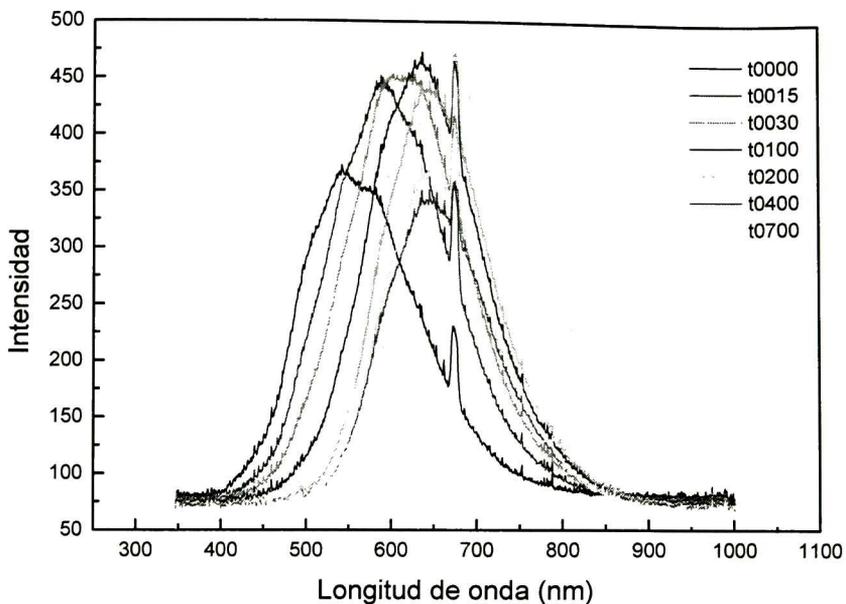


Figura 1.37. Comparativo del espectro de fluorescencia de CdS en el tiempo 0, 15, 30, 60, 120, 240 y 420 minutos.

Se observa como la banda de los 0 minutos de reposo contiene dos hombros aproximadamente en 500 y 580 nm que van desapareciendo con el tiempo. Esto se atribuye a que el tamaño de partícula va homogeneizándose como se ve en el espectro medido a las 7 horas de reposo.

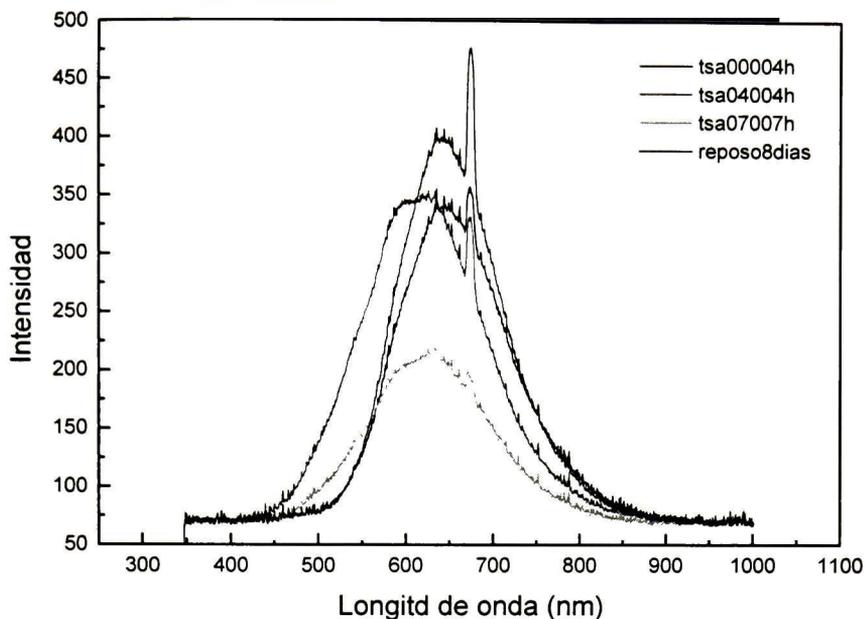


Figura 1.38. Espectros de fluorescencia de CdS al tiempo 0, después de agitarse 4 horas y 7 horas, finalmente con un reposo de 8 días.

Al observar el espectro de fluorescencia de la solución de CdS a diferentes tiempos de agitación como se presenta en la Figura 1.38, se observa que la agitación impide el crecimiento de partícula tan rápidamente con relación a las muestras que se encuentra en reposo, tendiendo finalmente a un tamaño de partícula más uniforme como se puede observar en la Figura 1.39.

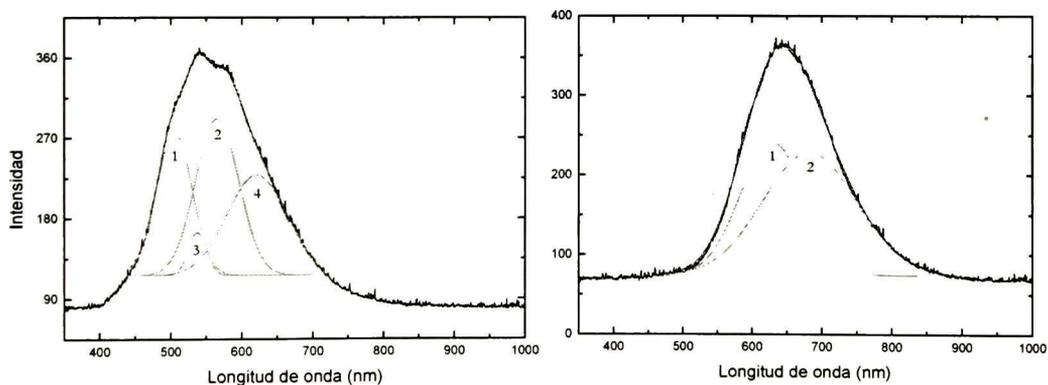


Figura 1.39. Deconvolución de la solución de CdS obtenida al tiempo 0 y después de 7 horas de reposo.

En la Figura 1.39 se presenta la deconvolución realizada en el espectro de fluorescencia al tiempo cero y después de 8 días de reposo. Se puede observar claramente como va uniformizándose el tamaño de partícula.

4.5.3. Forma y aglomeración del sulfuro de cadmio

Las imágenes que se obtuvieron del TEM son las siguientes (Figura 1.40):

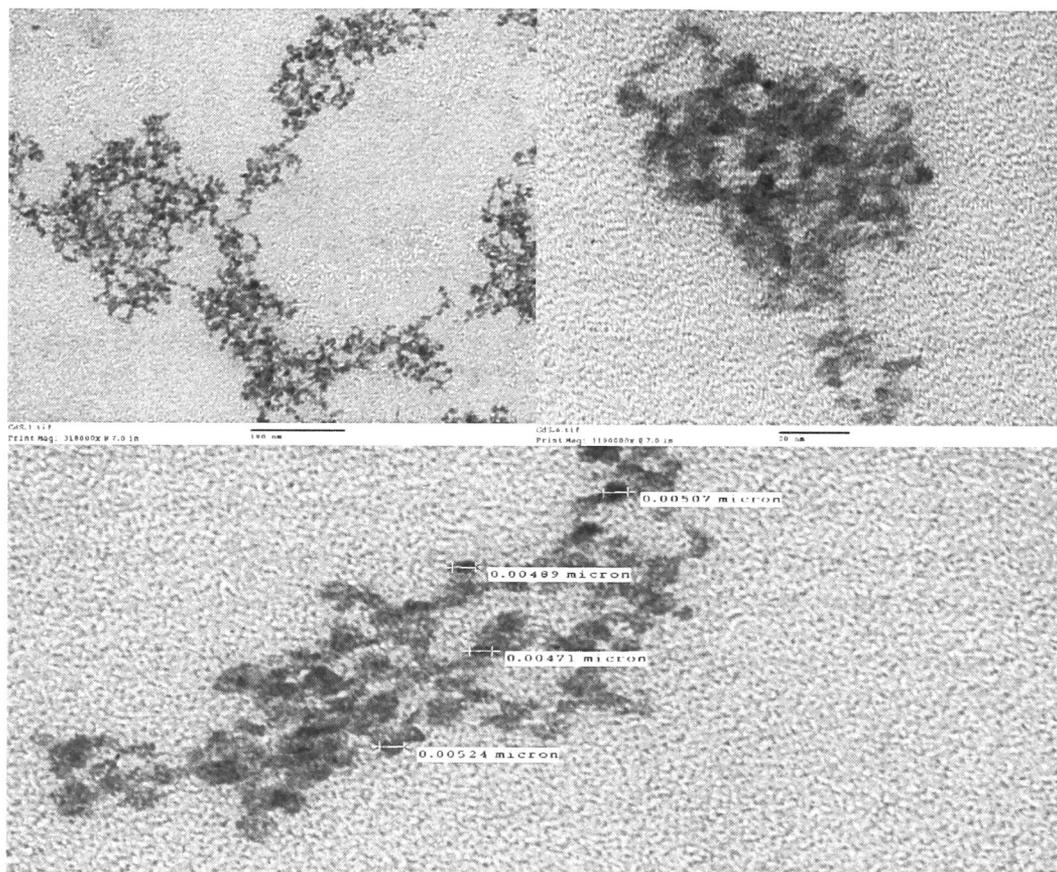


Figura 1.40. Micrografías de TEM de CdS.

Con esta técnica de caracterización corroboramos el tamaño de la partícula que se obtuvo con el método Rietveld a partir del difractómetro de rayos X. Se encontró que el diámetro de la partícula es de aproximadamente 5 nm y se consideran de forma esférica, también se puede

observar que presenta un grado de aglomeración, sin embargo la solución coloidal se mantuvo muy estable.

CAPITULO 5. Conclusiones

- Nanopartículas de magnetita fueron obtenidas con el método de preparación de hidrólisis forzada. Este método es sencillo, económico, rápido y se realizó a temperatura ambiente. (La descripción del método se describe en la sección 1.2).
- El tamaño de cristal de la magnetita obtenido fue de 15 nm aproximadamente. (La síntesis de magnetita se muestra en la sección 3.2 y el análisis de resultados en la sección 4.1).
- La magnetita estabilizada presenta partículas con tamaños alrededor de los 100 nm. (La síntesis se localiza en la sección 3.4 y el análisis de los resultados en la sección 4.1.6).
- La biofuncionalización de las nanopartículas de magnetita se realizó tanto con glucosa oxidasa como con quitosano. La unión de la magnetita con la glucosa oxidasa se manifestó en los espectros IR en pequeñas bandas a los 1533 y 1722 cm^{-1} Mientras que la contribución del quitosano en la magnetita está en los 625 y 1030 cm^{-1} . (El desarrollo de su preparación está en las secciones 3.5 y 3.6 y su validación en las secciones 4.3 y 4.4).
- Nanopartículas de sulfuro de cadmio fueron obtenidas por co-precipitación química, un método de preparación sencillo, económico, rápido y se llevó a cabo a temperatura ambiente. (Sección 3.7).
- Los diámetros de las nanopartículas de sulfuro de cadmio fueron menores a 5 nm. (La síntesis y validación se muestran en las secciones 3.7 y 4.5 respectivamente).
- El seguimiento espectroscópico de la fluorescencia en las partículas de sulfuro de cadmio permitió determinar el crecimiento de las partículas con respecto al aumento del tiempo de reacción. (El análisis se desarrolla en la sección 4.5.2).
- El programa MINTEQA fue utilizado para conocer las especies presentes en una solución bajo ciertos parámetros de formación, como el pH, la temperatura y concentración de componentes. Éste resultó ser una herramienta muy útil que permitió:
 - ✓ Determinar la factibilidad de las reacciones.
 - ✓ Predecir el proceso de la reacción.

- ✓ Conocer la solubilidad de los precursores.
- ✓ Prever como los parámetros de formación afectan al resultado.
- ✓ Establecer las variables idóneas para la síntesis.

(En el CAPITULO 2 se presentan los modelos de equilibrio de especies obtenidos, así como una breve descripción del programa y sus fundamentos).

- El área de estudio es muy amplia. Es posible desarrollar un sinnúmero de procesos con principios semejantes para sintetizar una muy amplia gama de nanopartículas. También las posibilidades de funcionalización son numerosas. Un área aún sin resolver es el desarrollo de procesos sencillos y no tóxicos que conlleven a la monodispersión de las partículas magnéticas. Existe una gran diversidad de aplicaciones potenciales.

CAPITULO 6. Perspectivas

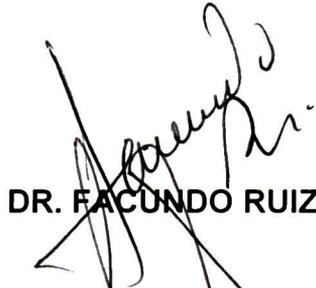
- Estudiar el comportamiento de las nanopartículas funcionalizadas con respecto al tiempo.
- Hacer pruebas de toxicidad con las nanopartículas funcionalizadas.
- Eventualmente realizar pruebas bactericidas sin son requeridas.
- Funcionalizar las nanopartículas de CdS.
- Realizar un análisis cinético de la agregación de partículas de sulfuro de cadmio.
- Explotar otros compuestos para la funcionalización.
- Explorar otros sistemas.

CAPITULO 7. Bibliografía

- [1] Salata OV, "Applications of nanoparticles in biology and medicine", Journal of Nanobiotechnology 2004, 2:3.
- [2] Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J., "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.
- [3] WHITTEN, Kennet, GAILEY, Kennet D., DAVIS, Raymond, (1980), Química General, McGraw-Hill.
- [4] Alain C. Pierre, "Introduction to sol-gel processing", Kluwer academic publishers, 1998.
- [5] KLIMOV, Victor I. (2004). Semiconductor and Metal Nanocrystals, Synthesis an Electronic an Optical Properties. Marcel Dekker, Inc.
- [6] Wenzhong Wang, Igor Germanenko, M. Samy El-Shall, "Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CdS, ZnS, and CdxZn1-xS", Chem. Mater. 2002, 14, 3028-3033.
- [7] Donald R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, Ed. 3, International Thomson Editores, 2003.
- [8] V. A. Fonoberov, E. P. Pokatilov, "Exciton states and optical transitions in colloidal CdS quantum dots: Shape and dielectric mismatch effects", Physical Review B 66, 085310, 2002.
- [9] Yu, Lo, Yeung, Tam, Tsang, "nano-Engineering of magnetic particles for biocatalysis and bioseparation", NSTI-Nanotech, Vol. 1, 2006.
- [10] Herrera, Rodríguez, Torres-Lugo, Rinaldi, "Functionalization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles for cancer treatment", NSTI-Nanotech, Vol. 2, 2006.
- [11] Jain, Morales, Sahoo, Leslie-Pelecky, Labhasetwar, "Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents", Molecular Pharmaceutics, Vol. 2, No. 3, 194-205, 2005.
- [12] Kouassi Gilles K., Irudayaraj Joseph, McCarty Gregory, "Activity of glucose oxidase functionalized onto magnetic nanoparticles", BioMagnetic Research and Technology 2005, 3:1.
- [13] Shufeng Si, Chunhui Li, Xun Wang, Dapeng Yu, Qing Peng, Yadong Li, "Magnetic Monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles", Crystal Growth & Design, 2005, Vol 5, No. 2, 391-393.
- [14] Kyoungja Woo, Jangwon Hong, Sungmoon Choi, Hae-Weon Lee, Jae-Pyoung Ahn, Chul Sung Kim, San Won Lee, Chem. Mater., 16, (2004) 2814.
- [15] Kenneth S. Suslick, Mingming Fang, Taeghwan Hyeon, "Sonochemical synthesis of iron colloids", J. Am. Chem. Soc. 118, 11960-11961, 1996.

- [16] Jerry D. Allison, David S. Brown, Kevin J. Novo-Gradac, "MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Versión 3.0 user's manual", 1991, Environmental research laboratory office of research and development U.S. environmental protection agency Athens, Georgia 30605.
- [17] Ragone David V., "Thermodynamics of Materials", Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [18] DeHoff, Robert, "Thermodynamics in Materials Science", Ed. 2, Taylor & Francis, 2006.
- [19] Gregory R. Choppin, Bernard Jaffe, Química ciencia de la material, la energía y el cambio, Publicaciones Cultural, S. A., México, D.F., 1969.
- [20] Journal of Magnetism and Magnetic Materials 293 (2005) 328–333.
- [21] Synowiecki J., Al-Khateeb N., Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 43(2):145–171 (2003).
- [22] P. J. Flanders, "An alternating-gradient magnetometer (invited)", J. Appl. Phys. 63 (8), Apr 1988.
- [23] Murillo Vallejo, Rogelio, 2001, Tesis en el Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM.
- [24] Xin Gao, M. Kerry Yu, Kin Y. Tam, Shik Chi Tsang, "Colloidal stable silica encapsulated nano-magnetic composite as a novel bio-catalyst carrier", Chem. Commun, 2003, 2998-2999.
- [25] B.Olle, L. Bromberg, T.A. Hatton, D. I. C. Wang, "Enhancement of Oxygen Transfer in Fermentation by Use of Functionalized Magnetic Nanoparticles", NSTI-Nanotech 2006, ISBN 0-9767985-6-5 Vol. 1, 2006.
- [26] Kyung Kim D., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M., Chem. Mater., 15, (2003) 1617.
- [27] J Pharm Pharmaceut Sci (www.ualberta.ca/~csps) 5(3):205-212, 2002, "Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods"
- [28] G. Hota, Shikha Jain, Kartic C. Khilar, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 232 (2004) 119-127.
- [29] Hanying Zhao, Elliot P. Douglas, Benjamin S. Harrison, Kirk S. Schanze, Langmuir, 17 (26), 8428, 2001.
- [30] Tong Ni, Dattatri K. Nagesha, Juvencio Robles, Nicholas F. Materer, Stefan Mussig, Nicholas A. Kotov, J. Am. Chem. Soc., 124 (15), 3980 -3992, 2002
- [31] Siao-Wei Yeh and Kung-Hwa Wei, Ya-Sen Sun, U-Ser Jeng, and Keng S. Liang, Macromolecules, 36 (21), 7903 -7907, 2003.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. MARTHA EUGENIA COMPEÁN JASSO TITULADA: "SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO Y CADMIO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 28 DIAS DEL MES DE JULIO DEL AÑO 2008.



DR. FACUNDO RUIZ



DR. ALBERTO HERRERA GÓMEZ



DR. JOSÉ REFUGIO MARTÍNEZ MENDOZA



DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN



DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006899