



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

**“CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y
DIFUSIÓN POR LASER DE NANOPARTÍCULAS DE Fe”**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIAS FISICO MATEMATICAS

PRESENTA:

CLAUDIA BERNARDINA LÓPEZ GUTIÉRREZ

ASESOR: DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

MORELIA, MICH., SEPTIEMBRE DEL 2009

AGRADECIMIENTOS

*Gracias a mi **Madre** quien siempre me ha apoyado en todas mis decisiones y mis sueños. A mi **Padre**, que donde quiera que él esté siempre ha estado conmigo.*

A todos mis primos y primas que estuvieron presentes en mi vida, a quienes considero mis hermanos y de los que he recibido tanto ánimo.

A mis tíos y tías, que siempre han estado pendiente de mí.

A mis amigos y compañeros de escuela.

*A todos mis maestros, en especial a mi asesor, el **Dr. Gerardo Rosas**, por hacer que este trabajo fuera posible e inyectarme el conocimiento necesario para ello.*

A todos los que tuvieron que ver en esta tesis.

*Gracias a **Miguel** por ser ese motorcito que me hace seguir adelante.*

*Gracias a **Dios** por dejarme vivir hasta estos momentos y darme la oportunidad de aprovechar las oportunidades que se me han presentado.*

ÍNDICE

Objetivos	I
Introducción	II
I. Revisión Bibliográfica	
I.1 Nanociencia y Nanotecnología.....	1
I.2 Cristales Nanoparticulados.....	4
I.3 Nanopartículas de Fe (importancia, propiedades usos potenciales).....	5
I.4 La Físico-Química de las Nanopartículas de Fe.....	9
I.5 Métodos de Síntesis.....	11
I.5.1 Métodos de Síntesis Bottom Up.....	11
I.5.1.1 Síntesis química en Solución.....	15
I.5.1.1.1 Procesos sol.....	15
I.5.1.2 Agente reductor.....	18
I.5.1.3 Arresto de partículas.....	18
I.5.1.4 Surfactante.....	19
I.5.2 Métodos de síntesis Top-down; nanopartículas de Fe producidas por molienda de bolas.	19
I.6 Caracterización de las Nanopartículas.....	21
I.6.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	21
I.6.2 Dispersión de luz cuasi elástica (QELS).....	27
I.6.2.1 Dispersión de Luz.....	27
I.6.2.2 Correlación.....	29
I.6.2.3 Ecuaciones básicas.....	30
II. Procedimiento Experimental.	
II.1 Diagrama del Proceso.....	33
II.2 Estrategias a seguir.....	34

II.3 Adquisición de los materiales.....	34
II.4 Preparación de los experimentos: pesado de los polvos, elaboración de las soluciones, arreglo instrumental.....	37
II.5 Experimentos de Síntesis.....	37
II.6 Filtrado de Muestras.....	39
II.7 Caracterización de la Muestras filtradas y sin filtrar mediante el Determinador de Tamaño de Partícula.....	39
II.8 Caracterización de la Muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.....	41
II.9 Recopilación de Datos.....	41
III. Análisis y Discusión de Resultados.....	42
III.1 Tamaño y distribución de tamaño como función de la cantidad de sal empleada.....	44
III.2 Tamaño y distribución de tamaño como función de la relación de agente reductor a cantidad de sal empleada.....	48
III.3 Tamaño y distribución de tamaño como función de la cantidad de PVP.....	51
III.4 Tamaño y distribución de tamaño como función del tiempo de reacción.....	53
III.5 Tamaño y distribución de tamaño como función de la temperatura de reacción.....	57
III.6 Tamaño de partícula observado mediante Microscopia Electrónica de Transmisión.....	58
III.7 Tamaño promedio de partícula más pequeño y fracción observada para las diferentes condiciones experimentales de este trabajo.....	60
IV. Conclusiones.....	62
V. Consultas Bibliográficas.....	64

OBJETIVOS

Objetivo general:

Síntesis y determinación del tamaño y distribución de tamaño de nanopartículas de Fe usando la técnica de reducción Química.

Objetivos específicos:

1. Valoración del método de síntesis empleado, a través de la medición del tamaño y distribución de tamaño de partícula, mediante el uso de una técnica ágil.
2. Validar el uso de la técnica de medición anterior consistente de un equipo comercial basado en el principio de la difracción de un haz láser.
3. Comprobar la presencia de nanopartículas a través del método objetivo de Microscopía Electrónica de Transmisión.

INTRODUCCION

El concepto de Nanotecnología engloba aquellos campos de la ciencia y la técnica en los que se estudian, se obtienen y/o manipulan de manera controlada materiales, sustancias y dispositivos de muy reducidas dimensiones, en general inferiores a la micra, es decir, a escala nanométrica. A este respecto, existe un gran interés por parte de una completa variedad de ramas del conocimiento científico técnico por la importancia de estas sustancias y materiales nanométricos de cara a sus aplicaciones a la sociedad. Ello no sólo está motivado por el hecho de que se consiguen nuevas e importantes propiedades al disminuir la geometría en muchos materiales.

La síntesis de nanoestructuras inorgánicas ha sido de gran interés en la nanociencia en las últimas décadas, debido a las distintas geometrías producidas y sus nuevas propiedades químicas y físicas, efectos combinados y sus aplicaciones en numerosas áreas. Las propiedades de las nanopartículas dependen de: tipo de nanopartícula, tamaño, distancia interparticular, tipo de surfactante empleado, forma de la nanopartícula, etc...

En el presente trabajo se pretende estudiar la teoría a cerca de la nanotecnología, así como las técnicas de síntesis más comúnmente empleadas. Realizar síntesis química y analizar muestras obtenidas para obtener un comportamiento en función de las variables empleadas.

CAPITULO I. Revisión Bibliográfica.

I.1 Nanociencia y Nanotecnología

El pronóstico del desarrollo de la nanotecnología es atrevido, porque habla de máquinas extremadamente pequeñas capaces de construir edificios, detener enfermedades, producir alimentos y desgraciadamente para las guerras del futuro. Lo más escalofriante es que no se trata de algo descabellado: la nanorevolución ya comenzó y en unos 50 años los humanos podrán ver las cosas que en la actualidad son ciencia ficción, como una realidad.

Hace 49 años el físico Richard Feynman, ganador del Premio Nóbel [1], fue invitado a pronunciar un discurso en una institución tecnológica de California. Quizá habría sido otra pieza de oratoria pronunciada por un científico ilustre, pero esta vez no fue así, de hecho, sus reflexiones generaron un eco que cada vez suena con más fuerza.

"Los principios de la física, tal y como yo los entiendo, no niegan la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo... Los problemas de la química y la biología podrían evitarse si desarrollamos nuestra habilidad para ver lo que estamos haciendo, y para hacer cosas al nivel atómico", dijo Feynman en 1959. [1]

Feynman, por cierto, no abundó demasiado en sus reflexiones y de hecho sus palabras no tuvieron demasiada trascendencia hasta comienzos de los ochentas, cuando un estudiante de pregrado del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT), Eric Drexler, insinuó la posibilidad de crear sistemas de ingeniería a nivel molecular. En 1986 lo publicó en un libro con el título de "Los motores de la creación", considerado como un clásico de este nuevo mundo.[1]

Un nanómetro (nm), es la billonésima parte del metro, siendo este el tamaño de una gran molécula. Una nanoestructura se encuentra definida como aquella en la

que al menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm. Las estructuras a nivel nanoescala presentan propiedades únicas, dado que muchas de sus propiedades no pueden ser explicadas de acuerdo a la mecánica clásica, sino que pueden solo ser explicadas por la mecánica cuántica. Lo más interesante de las nanoestructuras es que sus propiedades físicas y químicas son dependientes del tamaño y forma de la misma. Debido a sus efectos cuánticos, las nanoestructuras, poseen propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas superiores a las de los materiales a granel tradicionales. El comportamiento de sus propiedades dependiente del tamaño estimula a producir dispositivos con propiedades particulares avanzadas, tales como alta capacidad electrónica y dispositivos optoelectrónicos empleando nanoestructuras como bloques individuales para edificar el nanomaterial.

Aunque los interesantes efectos a nivel nanoescala han sido reconocidos por largo tiempo, no fue sino hasta el año 1960, que los científicos comenzaron a tomar seriamente esta tarea de investigación. A partir del descubrimiento de los nanotubos en 1991, por lijima [2], se han dedicado significativos esfuerzos a sintetizar las nanoestructuras. Sin embargo, el desenvolvimiento de la investigación a nivel nanoescala se comportó a muy baja velocidad hasta el año 2000 debido a la carencia de instrumentación adecuada para manufacturar y caracterizar tales nanoestructuras. Actualmente existen dos rutas para la nanofabricación. Una es conocida como de arriba hacia abajo (Top-Down); y la otra como, de abajo hacia arriba (Botton-up). Hasta antes de los ochentas la nanofabricación se realizó principalmente usando los métodos top-down los cuales comienzan con el material a granel y lo reducen hasta un nivel nanométrico. Por el contrario, las técnicas bottown-up, parten de átomos individuales para edificar los bloques del nanomaterial.

Una variedad de materiales incluyendo metales, vidrios, polímeros, cerámicos; han sido empleados para producir nanomateriales o nanoestructuras. Basados en el tamaño las nanoestructuras pueden ser agrupadas en cuatro categorías,

nanoestructuras cero-dimensionales (0D), nanoestructuras unidimensionales (1D), dos dimensionales (2D) y nanomateriales (3D). Las esferas, cubos y plaquetas son algunos ejemplos de las posibles morfologías. Las nanopartículas, puntos cuánticos y fullerenos se consideran como nanoestructuras 0D; las nanofibras, nanoalambres, nanocintas, nanocinturones y nanotubos se consideran como nanoestructuras 1D; las nanopelículas son las morfologías típicas para las estructuras 2D; mientras que los materiales a granel con bloques nanométricos edificados, tales como cerámicos de nanograno y nanocompósitos se clasifican como nanomateriales o nanoestructuras 3D.

Además de que las propiedades de los nanomateriales son influyentes del tamaño debido a los efectos cuánticos, éstas también son influyentes del porcentaje de átomos en la superficie con respecto a los átomos en el interior de la nanoestructura. A medida que el tamaño se reduce el porcentaje de átomos en la superficie se incrementa dramáticamente. Esto conlleva a un cambio inesperado de las propiedades, lo cual es parcialmente debido a que las propiedades de la superficie del material dominan sobre las del material a granel [3]. En las propiedades dependientes del tamaño se observa confinamiento cuántico como en semiconductores, resonancia plasmónica en la superficie en los metales nobles y supermagnetismo en materiales magnéticos.

Una de las más valiosas y únicas características de la nanotecnología es su intrínseca interdisciplinariedad: la química, física, biología, ciencia de los materiales, medicina, e ingeniería se encuentran todas involucradas contribuyendo substancialmente en el desarrollo de este campo [3].

Los usos y aplicaciones de la nanotecnología están en general todavía muy limitados, pero para las nanopartículas ya han encontrado muchas aplicaciones industriales en un gran rango de campos: electrónica, optoelectrónica, biomédica, farmacéutica, cosméticos, catalizadores, y áreas de los materiales, incluyendo productos de pulido químico-mecánico, cintas de grabación magnéticas, pantallas

solares, productos automotrices, catalizadores, bioetiquetas, recubrimientos electroconductores y fibras ópticas. Uno de los campos de aplicación más importantes son la mejora de los diagnósticos médicos, descubrimiento de drogas y entrega de la droga especialmente dirigidas a las células de cuerpo. Las nanopartículas se usan extensivamente también en catálisis ya que son sumamente reactivas asegurando una gran área superficial por unidad de volumen. La investigación está muy activa en este sector testificado por un gran número de publicaciones.

II.2 Cristales Nanoparticulados.

Específicamente, las nanopartículas se definen frecuentemente como nanoestructuras con un diámetro de tamaño en el rango aproximado de 10 a 100 nm., aunque algunas de ellas con diámetros superiores despliegan aún el comportamiento exclusivo asociado a ese rango de tamaño. Las nanopartículas son extremadamente pequeñas e inestables que consisten de unos pocos átomos, las cuales pueden generar grandes cantidades de energía. Entre más pequeñas sean su comportamiento es similar al de una molécula. Como resultado de estas dimensiones a nanoescala, las propiedades de los materiales pueden cambiar de las observadas a microescala.

Sus propiedades mecánicas, magnéticas, físicas, químicas, electrónicas, ópticas, catalíticas y magnéticas [4], dependen críticamente del tamaño de partícula, distribución u homogeneidad, estructura, morfología, dispersividad, estabilidad, protección y contaminación generada durante el procesamiento de las mismas.

Las propiedades de las nanopartículas están determinadas también por la fracción de átomos en la superficie a átomos en el interior [5], así como por su orientación cristalográfica [5]. Debido a esto, varios trabajos de investigación han sido realizados sobre los efectos del tamaño de la partícula en sus propiedades [6]. Un ejemplo, es que la temperatura de fusión en los materiales se ve fuertemente dependiente del tamaño de cristal, así las nanopartículas tiene una temperatura de fusión menor a la temperatura de fusión del material a granel [7].

Un rango impresionante de usos y aplicaciones de las nanopartículas, se presenta dada su versatilidad y tunabilidad de sus propiedades. Las propiedades de las pequeñas agrupaciones de átomos en el rango de tamaño de 1–100 nm no sólo dependen del material sino también de su tamaño y forma, además, de las condiciones medioambientales que experimentan sus superficies. Es más, pueden usarse muchos agentes para recubrir su superficie, existiendo una variedad de materiales químicos, para controlar sus propiedades de solubilidad o afinidad química o introducir funcionalidades deseadas, tales como receptores, sitios reactivos, funcionalidades electroactivas o fotoactivas, cadenas de ADN, etc...

II.3 Nanopartículas de Fe (importancia, propiedades, usos potenciales).

El cambio en las propiedades de los materiales a la escala nano está relacionado con la reducción de tamaño, en el caso de nanopartículas metálicas, las cuales al disminuir su tamaño de partícula a la escala de nanómetros, incrementan su relación superficie a volumen. Esto último, junto con la habilidad de producir nanopartículas en diferentes tamaños y formas, las hace potencialmente útiles en catálisis. Por ejemplo, estudios recientes han demostrado que nanopartículas de Fe pueden ser aplicadas, con resultados efectivos como catalizador [8]. Por otro lado la síntesis de nanopartículas magnéticas, como es el caso de las de Fe, ha sido un área de estudio por largo tiempo. Esto debido a las aplicaciones prácticas para tales partículas como lo es el almacenamiento de datos, sensores magnéticos, magnetos permanentes [9], [10]. Otras aplicaciones incluyen ferrofluidos [11], dosificación de fármacos guiados magnéticamente [12], [13]. Sin embargo, la aplicación de nanomateriales para remediación del medio ambiente recientemente ha recibido gran atención.

Entre los diferentes nanomateriales, las nanopartículas de hierro han sido extensivamente estudiadas para remediar diferentes contaminantes tales como lo son iones metálicos y compuestos orgánicos tratados con Cloro [14], [15] Tetracloruro de Carbono [10], así como metaloides como el Arsénico, en donde se confirma que las nanopartículas de hierro y sus productos de corrosión son

materiales convenientes para la remediación de Arsénico en aguas subterráneas [16], [17].

La contaminación del suelo y los mantos acuíferos es cada día más grande y el problema parece que se complicará más en el futuro. En E. U., millones de dólares se han empleado para la limpieza de miles de sitios contaminados, incluyendo superfosas industriales, sitios industriales, minas abandonadas, rellenos sanitarios [18]. El costo promedio de la limpieza de una superfosa oscila entre los 25 millones de dólares. El departamento de energía de E.U. calcula 6.4 billones de metros cúbicos de suelo contaminado, mantos acuíferos, y otros medios ambientales, los cuales tienen una amplia variedad de contaminantes, desde compuestos radiactivos hasta metales y líquidos densos en suspensión no acuosa. Sí para cada uno de estos sitios se requiere de 100 dólares por tonelada o por metro cúbico, para la limpieza del suelo contaminado y/o agua arriba mencionados, es necesaria una cantidad de financiamiento, por sitio limpiado, colosal. Las nanopartículas de hierro representan una alternativa viable para la tecnología de remediación del agua ya que podrían proporcionar una solución rentable a algunos de los problemas medioambientales cuya limpieza es un reto para la investigación en la actualidad en que vivimos.

Las nanopartículas presentan una gran área superficial, consecuentemente su reactividad en la superficie es grande. De igual importancia es que ellas proporcionan una flexibilidad enorme para sus aplicaciones in situ (en el lugar). Las partículas férricas son muy eficaces para la transformación y detoxificación de contaminantes medioambientales comunes, como solventes orgánicos tratados con cloro, pesticidas organo-clorinados, etc... Las nanopartículas de hierro sintetizadas pueden ser modificadas para utilizarse como catalizadores mostrando una mejora en la velocidad y eficiencia en la remediación. A pesar de su diminuto tamaño las nanopartículas pueden ofrecer soluciones de costos potenciales para varios de los retos en los tratamientos de suelo y agua. [19]. Existen dos factores que contribuyen a las capacidades de las nanopartículas como una herramienta

versátil para la remediación son. Un factor es, su tamaño extremadamente pequeño (1–100 nm), en comparación al tamaño típico de las células o bacterias 1 μm (1000 nm). Así las nanopartículas puede ser eficientemente transportadas por un flujo de agua, posteriormente la suspensión nanopartículas-agua puede ser inyectada bajo presión y/o por gravedad hasta el lugar contaminado donde el tratamiento sea necesario. Pueden mantenerse en suspensión por largos periodos de tiempo para establecer una zona de tratamiento *in situ*.

Otro factor de suma importancia es que proveen una enorme flexibilidad para aplicaciones del tratamiento *ex situ*. Por ejemplo, son fácilmente dispersadas en suspensión reaccionando para el tratamiento de suelos, sedimentos, y desechos sólidos. Alternativamente, pueden ser ancladas en una matriz sólida tal como carbón activado y/o zeolita para enriquecer el tratamiento de agua, agua de desecho o corriente de gases de desecho. La inyección directa de nanopartículas al sub-suelo, ya sea bajo alimentación por gravedad o condiciones presurizadas, ha mostrado que puede transformar los compuestos orgánicos clorinados eficazmente [20]. La tecnología se mantiene como una gran promesa para inmovilizar metales pesados. Existe diferente literatura [21] en donde se provee los resultados de los estudios de laboratorio realizados y estudios a nivel de campo de partículas de hierro utilizadas para la remediación del medio ambiente. Similarmente, la síntesis y caracterización estructural de nanopartículas de hierro ha sido estudiada ampliamente [4].

En años recientes se ha incrementado el interés hacia las nanopartículas de Fe, debido a que estas presentan una serie de propiedades que resultan benéficas para una amplia gama de aplicaciones, dadas sus características específicas, gran área superficial, así como su naturaleza magnética. Entre sus múltiples aplicaciones destacan: el almacenamiento de datos, sensores y fluidos magnéticos [22], como catalizador [8], en remediación de sitios contaminados (suelos, basureros, desechos radiactivos, etc.) y diferente tipo de aguas residuales

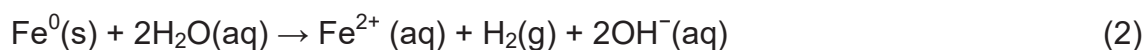
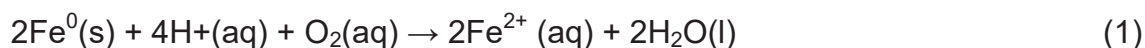
y contaminadas [5] y biomedicina, En esta última se advierten diferentes aplicaciones dentro del cuerpo humano (sensores, inhibidores de virus, bacterias, elementos de transporte, dosificación del fármaco y otros).

Las características magnéticas de los nanomateriales son de un enorme interés debido a que este tipo de materiales confieren nuevas propiedades. Aunque el magnetismo en Fe se ha utilizado extensamente en las últimas 4 décadas, en la última de estas se ha dado mucho auge a la producción de nanopartículas de materiales magnéticos. Las propiedades de las nanopartículas son claramente diferentes de las que le corresponden a los materiales micro y macro. Esto es debido a la mayor interacción átomo-átomo y por lo tanto a los efectos cuánticos. En esta escala de tamaño, la morfología y el tamaño de la nanopartícula, tienen una muy importante influencia en las propiedades.

Particularmente las nanopartículas basadas en hierro tienen la ventaja de ser de bajo costo y presentan propiedades magnéticas inusuales, de tal forma que estas prometen para múltiples aplicaciones. Partículas de hierro de diferentes tamaños, han sido sintetizadas a través de una variedad de métodos de síntesis. Estos métodos pueden ser clasificados en Físicos, Químicos y Fisicoquímicos. Entre los primeros encontramos, la molienda de bolas, la aleación por explosión, la ablación por Laser, etc... Entre los químicos pueden involucrar reacciones químicas en fase sólida, líquida y gas, tales como: sol-gel, reacciones de co-precipitación simultánea, electrodeposición, organometálicos, etc... Fisicoquímicos entre estos encontramos, la depositación química de vapor, Plasma de microondas, etc. En todos estos métodos se han logrado obtener nanopartículas de tamaño por debajo de los 100 nm.

I.4 La Físico-Química de las Nanopartículas de Fe.

Fierro metálico o hierro de valencia cero es un agente reductor moderado, el cual puede reaccionar con el oxígeno disuelto y en alguna magnitud con el agua:



Estas ecuaciones son las reacciones clásicas de la corrosión electroquímica, por las cuales el hierro se oxida por la exposición del oxígeno del agua. Las reacciones pueden ser aceleradas o inhibidas manipulando la química de la solución y/o la composición del sólido (metal). Desde antes de los 90's la química de la corrosión del hierro ha sido puesta en actividad productiva, en el tratamiento de químicos tóxicos y peligrosos gracias a las investigaciones de Gillham and Co-Worker [23-25] y muchos otros. La química ambiental de Fe ha sido extensivamente documentada [26]. Contaminantes tales como el Tetracloroetano (C_2Cl_4), un solvente común, puede fácilmente aceptar los electrones de la oxidación del hierro y puede ser reducido a etano de acuerdo con la siguiente estequiometría:

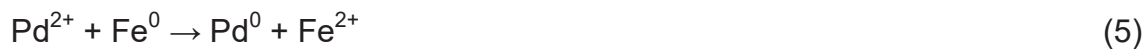


Aplicaciones medioambientales de Fe han sido muy aceptadas por muchos usuarios y agencias regulatorias, dados los evidentes bajos costos y la ausencia de alguna toxicidad conocida inducida por el uso del Fe. El uso en la forma de camas empaquetadas de reacción y barreras permeables reactivas ha sido ampliamente reportada (EPA, 2003c). Desde 1966 se han desarrollado métodos químicos para obtener nanopartículas de Fe, sin embargo algunas investigaciones se han destacado en el campo. (19,20) (Wang & Zhang, 1997; Zhang et al., 1998). Típicamente las nanopartículas de Fe pueden ser preparadas usando al agente reductor clave Borohidruro de Sodio. Por ejemplo, NaBH_4 (0.2 M) se adiciona a una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 M) (aproximadamente 1:1 en volumen). El ión férrico es reducido por el Borohidruro de acuerdo a la siguiente reacción [27]:



Se puede notar que el agente reductor es necesario en exceso para acelerar la síntesis de la reacción y asegurar el crecimiento uniforme de los cristales de hierro. La síntesis a muy bajas concentraciones y el uso de hierro ferroso ha también sido realizada exitosamente. Otros métodos de síntesis pueden generar un sol de Fe [28].

Nanopartículas de Fe-Pd son preparadas por un proceso de sumergimiento de partículas de Fe en una solución de etanol conteniendo 1 wt% de acetato de paladio ($[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$). Esto provoca la reducción y subsiguiente depositación de Pd en la superficie del hierro [20]:



Métodos similares han sido utilizados para preparar una diversidad de nanopartículas bimetálicas base hierro Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni, Fe/Co, Fe/Cu (Xu & Zhang, 2000).

Es bien reconocido el uso potencial de las nanopartículas de Fe en remediación, sin embargo, la química coloidal de estas partículas es tal que ellas tienden a aglomerarse y se adhieren a la superficie del suelo lo cual es un problema. Trabajos del grupo Mallouk's en la Universidad del Estado de Pensilvania han investigado nanopartículas de carbón usadas como soporte en partículas de hierro mono y bi-metálicas (por ejemplo, Fe/Ni, [29]). El carbón consiste de plaquetas de 50-200nm de diámetro, hendedura que es más pequeña que el tamaño de todos los suelos. Las plaquetas son inicialmente aniónicas por la reacción de su superficie con una sal de diazonio de ácido benzenosulfónico el mismo proceso para dispersar el carbón en los toners. Existe la hipótesis de que la sal de diazonio de ácido benzenosulfónico, reacciona primeramente con los filos de las hojas de la plaqueta y que las nanopartículas de metal se encuentran en los planos basales del carbón. El material resultante puede formar una suspensión permanente en agua y puede ser usada de esta forma durante la síntesis estándar del Borohidruro de sodio de nanopartículas de metal de valencia cero.

La microestructura de las partículas soporte/metal es pertinente para su reacción con muchos contaminantes orgánicos hidrófobos que se conoce, absorben fuertemente en los materiales del carbono. En forma similar, los poli-electrolitos solubles en agua tales como el ácido del poli (acrílico) (PAA) se ha usado como soportes de las nanopartículas. El dramático enriquecimiento de la permeabilidad fue observado con nanopartículas soportadas en PAA usadas para suelos y arenas [30].

Aunado a esto recientes investigaciones han mostrado que las nanopartículas de Fe son efectivos agentes reductores y catalizadores para una amplia variedad de contaminantes comunes incluyendo compuestos orgánicos clorinados y iones metálicos [31]. También, evidencia indica que estos materiales han sido exitosamente utilizados en la transformación de muchos contaminantes incluyendo aniones, (NO^{-3} , $\text{Cr}_2\text{O}_2^{-7}$), metales pesados (Ni^{2+} , Hg^{2+}), y radionucleantes (UO_2^{2+}).

I.5 Métodos de Síntesis.

La síntesis de nanopartículas con características como las anteriormente mencionadas ha sido un campo de interés de estudio durante mucho tiempo debido a los usos prácticos que se perciben de ellas [22, 32]. Para la síntesis de tales partículas, han sido empleados varios métodos como se ilustra en la tabla I.1. en donde además se muestran las ventajas y desventajas de cada método.

I.5.1 Métodos de Síntesis Bottom Up

En la actualidad las nanopartículas de Fe han sido sintetizadas empleando una variedad de métodos químicos y fisicoquímicos (Tabla I.2 [32]), no obstante muy pocas investigaciones han explorado la fabricación de nanopartículas de Fe empleando reducción química.

Rutas de proceso	
Top- down	Bottom-up
Molienda de alta energía Condensación de fase vapor. Ablación láser. Sputtering.	Síntesis química. Micelas normales e inversas Sol-gel. Deposición de vapor químico.

Tabla I.1 Clasificación de las rutas de proceso.

Método de síntesis	Material sintetizado	Ventajas	Desventajas
	Nanoestructurado		
Condensación de vapor químico.	Metales: Fe, Cu, Co Óxidos metálicos: MgO, TiO ₂ Carburos: Carburo de tungsteno Nitruros: Fe/N, Fe ₃ N.	La composición puede ser seleccionada, Se pueden preparar diferentes tipos de nanopartículas. Distribución de tamaños estrecha. Alta pureza	Baja producción. Dificultad para controlar tamaño y distribución de tamaños de partícula.
Descarga de arco.	Carburos metálicos, nanotubos de carbón	Alta calidad en la estructura de	El proceso tiene una producción

	fullerenos.	nanotubos de carbón	limitada.
Plasma.	Compuestos intermetálicos, metales y aleaciones tales como: Mg, Ni, Cu, Ag, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe ₃ Al	Producción de partículas muy finas	Altos costos para la producción
Ablación Laser.	Nanotubos, carburos de hierro.	Proceso limpio, la distribución de tamaño de partícula es controlable.	Baja producción de partículas, alto consumo de energía, no viable económicamente.
Micro emulsión.	Nanopartículas metálicas: Cd, Ag, Cu, Co, Pt, Rh, Pd, Ir, Ni, Fe. Óxidos metálicos: ZrO ₂ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ Sulfatos metálicos: BaSO ₄ . Aleaciones FeNi Nanopartículas de Au recubiertas de Fe	Método simple, nanopartículas uniformes y de tamaño controlable	Costoso, surfactant fijado por adsorción en la superficie de nanoparticles, separación y retiro de algunos solventes de los productos [6], producción baja de la producción, uso de una cantidad grande de los líquidos [10].
Hidrotermal.	Oxido de Hierro, CoFe ₂ O ₄ , zirconia, TiO ₂	Se obtienen formas y tamaños deseados,	Dificultad de controlar el proceso y

		homogeneidad en tamaño, forma y composición, distribución de tamaños estrecha.	reproducir experimentos.
Sol-Gel	Óxidos metálicos: TiO ₂ , CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ Nanocompuestos: Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	Excelente control en la composición, homogeneidad del producto.	Altos costos de producción.
Sonoquímica.	Nanopartículas de hierro, óxidos metálicos, nanopartículas aleadas.	Método simple, fácil control en el tamaño de partícula.	Concentraciones muy pequeñas de nanopartículas preparadas, Aglomeración de partículas.
Microbial.	Nanopartículas metálicas (Co, Cr, Ni)	Selectividad y precisión para la formación de nanopartículas, estrecha distribución de tamaños.	Muy poco conocimiento
Molienda de Bolas	Nanopartículas intermetálicas	Formación de aleaciones a baja temperatura, método simple y eficiente.	Tiempos prolongados de molienda, contaminación de los polvos, dependiendo del material usado en el contenedor.

Tabla I.2. Varias técnicas para la síntesis de materiales nanoestructurados [32].

I.5.1.1 Síntesis química en solución.

Estos métodos tienen la habilidad de manipular átomos y moléculas en el estado líquido, por lo cual es una herramienta poderosa para la síntesis de nuevos nanomateriales, la difusión entre los átomos se ve más favorecida. Ejemplos de métodos de síntesis química:

- a) Procesos sol
- b) Micelas normales e inversas.
- c) Precipitación.

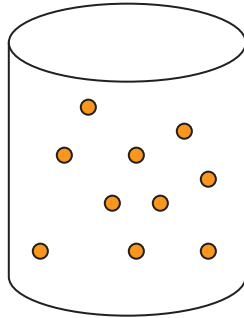
I.5.1.1.1 Procesos sol

La reducción de sales metálicas de elementos de transición es el método más viejo, fácil y ampliamente usado para la preparación de nanopartículas de metal, películas, recubrimientos, nanorodillos y diferentes formas nanocristalinas. En este proceso se forma un sol, que es un coloide, el que consiste de partículas sólidas dispersas en un líquido. Un coloide es una dispersión de partículas de una sustancia (fase dispersa) a través de otra sustancia o solución (fase continua). El crecimiento químico de materiales de tamaño nanométrico inevitablemente involucra procesos de precipitación de la fase sólida de una solución. El proceso de precipitación básicamente consiste de un paso de nucleación seguido de pasos de crecimiento de partículas (figura I.2).

Generalmente hay tres tipos de procesos de nucleación y crecimiento de partículas:

- a) Nucleación homogénea.
- b) Heterogénea.
- c) Secundaria.

Proceso de Precipitación



Proceso de Crecimiento

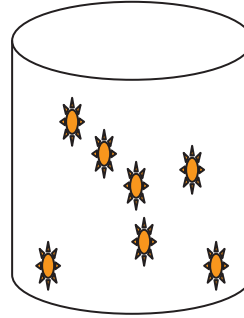


Figura I.2. Formación del Coloide

La nucleación homogénea ocurre en ausencia de una interfase sólida, por la combinación de moléculas del soluto para producir núcleos. La nucleación homogénea ocurre debido a la fuerza impulsora de la termodinámica porque la solución sobresaturada no es estable en energía. El cambio de la energía libre, ΔG , es la suma de la energía libre debido a la formación de un nuevo volumen y de la energía libre debido a la nueva superficie creada. Para las partículas esféricas:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (6)$$

Donde:

V : es el volumen molecular de la especie precipitada

r : es el radio de los núcleos,

k_B : constante de Boltzmann,

T : la temperatura,

S : es la relación de saturación, y

γ : es la energía libre superficial por unidad de área.

Esta energía libre es la energía de activación necesaria para la nucleación. En los núcleos mayores a un tamaño crítico se disminuirá su energía libre por el crecimiento y formarán núcleos estables que finalmente formarán nanopartículas.

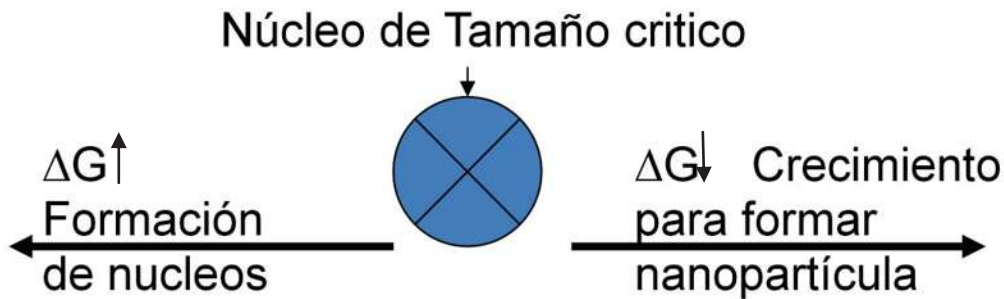


Figura I.3. Energía necesaria para la nucleación y crecimiento de la nanopartículas.

El tamaño crítico r^* de los núcleos puede ser obtenido fijando el $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$.

$$r^* = \frac{2V_\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (7)$$

Para un valor dado de la relación de saturación (S), todas las partículas con $r > r^*$ podrán crecer y las partículas con un $r < r^*$ se disolverán. De la ecuación, tenemos que a mayores relaciones de saturación S, el tamaño del núcleo crítico será más pequeño a r^* . Partículas uniformes de tamaño se lograrán si se utilizan tiempos cortos de nucleación, suficientes para la reacción y generación de nanopartículas, seguidos por un proceso corto de crecimiento de las mismas. En esta etapa si las partículas están por debajo de un tamaño crítico crecen más rápidamente que las que se encuentran por arriba de él, esto es debido a la energía libre de su fuerza impulsora, que es mayor para las partículas más pequeñas que para las partículas más grandes, después de la nucleación.

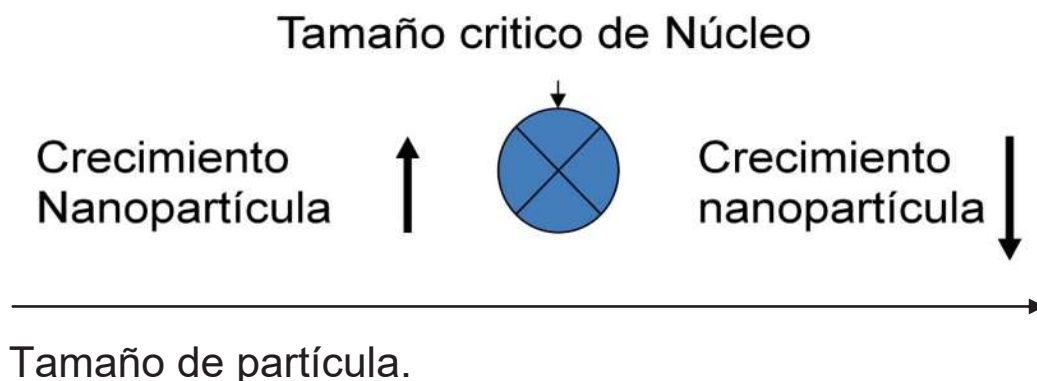


Figura I.4. Crecimiento de la partícula después del tamaño crítico del núcleo.

I.5.1.2 Agente reductor

Una especie que reduce otra especie; por si misma se oxida.

Sal + agente reductor → Metal⁰ (Red) + subproducto (Oxi)

Algunos agentes reductores son:

- Acido fórmico
- Borohidruro
- Hidrosulfito de sodio
- Hidracinas, etc.
- Formato de sodio

I.5.1.3 Arresto de partículas

Las nanopartículas son pequeñas y no son termodinámicamente estables. Para finalmente producir nanopartículas estables, estas deben ser arrestadas durante la reacción ya sea por la adición de reactivos que protejan su superficie tales como los ligantes orgánicos o un material inorgánico que las rodee, o por el

reemplazamiento de ellas en un medio ambiente como una matriz inorgánica o *polimérica*.

Las dispersiones de las nanopartículas son estables si la interacción entre los grupos que las rodean y el solvente es favorable, previendo una barrera energética para contrarrestar las atracciones de van der Waals y magnéticas (cuando se trata de materiales magnéticos) entre las nanopartículas.

Para ayudar al arresto de estas nanopartículas, diferentes solventes son también utilizados los cuales cambian la solubilidad o la velocidad de la reacción.

I.5.1.4 Surfactante

Un surfactante es cualquier sustancia que baja la superficie o tensión interfacial del medio en el cual esta disuelto, que no necesariamente debe de ser totalmente soluble.

I.5.2 Métodos de síntesis Top-down; nanopartículas de Fe producidas por molienda de bolas.

Uno de los procesos de nanofabricación de mayor importancia industrial es la molienda de bolas de alta energía, también conocida como aleación o atrición mecánica. Los materiales en forma de polvos, (usualmente metales o recientemente cerámicos y polímeros) originalmente con un gran tamaño de cristal son pulverizados mecánicamente en tambores rotatorios usando bolas endurecidas de acero, carburo de tungsteno u otro material, comúnmente bajo condiciones atmosféricas controladas para prevenir reacciones indeseadas como la oxidación. Durante la molienda la deformación plástica repetitiva, puede causar una gran reducción en el tamaño de cristal. Esto se manifiesta por la presencia en imágenes de alta resolución (microscopia electrónica) de una gran variedad de defectos cristalinos, tales como: dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento e incremento en las fronteras de grano dentro de las partículas de polvo. Diferentes componentes pueden ser mecánicamente molidos o aleados por soldadura en frío

para producir materiales nanoestructurados. Las microestructuras y fases producidas de esta forma pueden frecuentemente ser termodinámicamente metaestables. La técnica puede ser operada a gran escala, de aquí el interés industrial. Generalmente, cualquier forma de deformación mecánica, bajo condiciones de desgaste y altas velocidades de generación de esfuerzos, conllevan a la formación de nanoestructuras, de aquí que durante el proceso, la energía este siendo continuamente bombeada a la estructura cristalina para generar defectos de red. La severa deformación plástica que ocurre durante el maquinado, rolado en frío, estirado o tensado, deformación cíclica o deslizamiento por desgaste ha sido reportada también que forma materiales nanoestructurados.

En ese sentido esta técnica presenta las siguientes ventajas: uso de polvo elemental, bajas temperaturas y presiones del proceso, atmósfera de control, y la posibilidad de obtener materiales en escalas nanométricas como nanocristales, nanopartículas, nanotubos, etc. También es posible producir cambios estructurales y reacciones químicas a la temperatura ambiente abarcando una mezcla compleja de fractura, alta velocidad de deformación plástica, molido, mezclado íntimo, choque térmico, etc., debido a que los cambios estructurales y reacciones químicas son inducidos por energía mecánica en vez que por energía térmica.

La producción de nanopartículas metálicas de Fe por molienda de bolas, puede hacer más factible económicamente el proceso de remediación del agua y de suelos. Previamente, se ha logrado producir nanopartículas de Fe por estos métodos mecánicos, sin embargo, el método de procesamiento debe aumentar la eficiencia del proceso dado que solo una pequeña fracción de los polvos es convertida a tamaños del orden nanométrico. Aproximadamente el 15 % de las partículas se encuentran en un tamaño menor a 100 nm., aunque, fue encontrado que una fracción menor al 2 % puede alcanzar un tamaño promedio de entre 2 y 4 nm. Así este procesamiento económico de materiales avanzados (molienda de bolas), el cual se constituye como el más representativo de la categoría Top-Down, puede ser una vía alternativa competente enfrente de los métodos químicos en la fabricación de nanopartículas de Fe. En este caso, se utilizaría un

procesamiento continuo de MM, en donde, se estaría cargando metal a diferentes tiempos y por otro lado, se estarían colectando las nanopartículas producidas al cabo de un tiempo mediante campos magnéticos.

Las partículas obtenidas se muestran en la Fig. I.5, en donde las imágenes por MET sugieren que bajo las condiciones de molienda en las que se llevo a cabo la molienda, las nanopartículas de Fe fueron producidas exitosamente.

I.6 Caracterización de las Nanopartículas

I.6.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

El Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM) ha evolucionado durante muchos años como un instrumento muy sofisticado que ha encontrado la aplicación en varias disciplinas científicas.

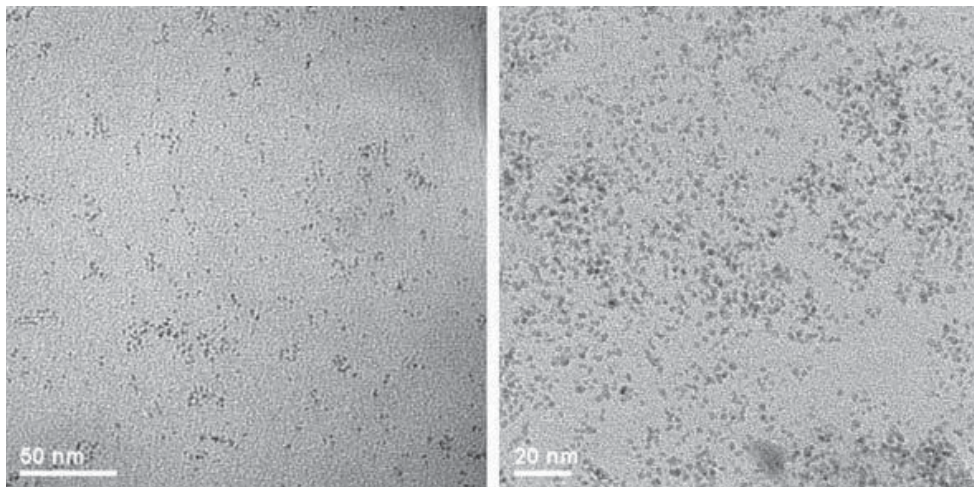


Fig. I.5. Imágenes de MET, de partículas de Fe a diferentes tiempos de exposición. a) 4 s y b) 10 s.

Dado que, el TEM tiene una habilidad incomparable proporcionando información estructural y química al nivel de dimensiones atómicas, se ha desarrollado como una herramienta indispensable para científicos que están interesados en entender las propiedades de los materiales nanoestructurados y en la manipulación de su comportamiento. La resolución del microscopio óptico está restringida por su

longitud de onda correspondiente al espectro de la luz visible, por lo tanto, es imposible observar la resolución atómica. Por el contrario, un electrón rápido tiene una longitud de onda mucho menor de 1 Å (donde 1 Å = 1 x 10⁻¹⁰ m), por lo que una enorme mejora en la resolución puede ser obtenida, al menos en principio, usando un haz de rápidos electrones para formar la imagen.

Una adecuada combinación de lentes electromagnéticas, enfocan el haz de electrones hacia el objeto proporcionando una imagen ampliada alrededor de un millón de veces. De esta forma los detalles del objeto a nivel nanoescala pueden claramente ser definidos en la pantalla fluorescente o en el medio de registro.

La formación de la imagen en el TEM es más complicada en la práctica que en el caso del microscopio óptico. Grandes campos magnéticos son necesarios para enfocar el haz de electrones hacia la muestra, esto causa que los electrones viajen en forma de espiral a través del campo magnético de la lente. Además, una restricción mayor del microscopio es el resultado de las aberraciones inevitables alrededor de las lentes electromagnéticas. Principalmente, debido al compromiso entre los efectos de difracción de pequeño-ángulo y de alto ángulo. La aberración esférica entonces, limita la resolución, que puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$d = A C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (8)$$

Donde C_s es el coeficiente de la aberración esférica de la lente objetiva, λ es la longitud de onda del electrón, y A es una constante con un rango de valor entre 0.43 a 0.7 dependiendo del tipo de imagen (coherente, incoherente, o contraste de fase).

Los valores de d típicamente andan en el rango de aproximadamente 3.0 Å hasta 1.0 Å conforme las energías del electrón aumentan de 100 a 1250 keV. Un TEM moderno que opera a 200 o 300 keV, tiene un límite de resolución por debajo de 2.0 Å que es comparable al espacio entre los átomos. Pueden resolverse

columnas individuales de átomos en el material cristalino que sin embargo, deben, orientarse para que el haz de electrones incidente se alinee a lo largo de algún eje de zona cristalográfico de la muestra.

En el modo normal que opera el TEM llamado contraste por difracción, sólo un fragmento de esos electrones, atravesando la muestra se usa para formar la imagen final magnificada. La mayoría de los haces dispersados (o difractados) no pasan para formar la imagen ya que se coloca una pequeña apertura localizada en el plano focal de la lente objetiva. Esta abertura sirve para determinar el contraste de la imagen. Para el caso de muestras cristalinas, el patrón de difracción (PDE) es usado para conocer la orientación del espécimen relativo a la dirección del haz electrónico incidente, el cual puede satisfacer una fuerte condición de difracción. Muchos defectos cristalinos o estructurales tiene una apariencia altamente característica bajo condiciones de contraste por difracción. Los espacios y ángulos entre los planos de la red del cristal también pueden determinarse si el EDP se calibra primero usando un material conocido. Además, la disponibilidad de un substrato cristalino como apoyo puede proveer un método conveniente para la orientación de la muestra durante la observación. Cuando las condiciones para formar la imagen en el microscopio se encuentran bien ajustadas (foco de las lentes, astigmatismo de la imagen, alineación del haz electrónico incidente), es posible interpretar las imágenes de contraste de fase en términos del potencial del cristal proyectado previniendo que el espesor del espécimen no sea demasiado grande (menor a 10 nm preferentemente). De hecho, pueden resolverse las columnas atómicas individuales separadamente en muchos materiales cristalinos inorgánicos que usan las últimas generaciones de instrumentos de alta resolución (HREM). Altas dosis electrónicas por unidad de área, típicamente de 500-2000 electrones por Å^2 , se requieren para registrar tales imágenes, lo cual significa que los especímenes estudiados por alta resolución deben ser relativamente resistentes a los efectos de irradiación por electrones.

Es imposible examinar muchos materiales orgánicos y polímeros directamente bajo condiciones intensas de iluminación del haz.

La formación de la imagen en el microscopio electrónico ocurre en dos etapas. Los electrones del haz incidente interactúan con el espécimen, bajo dispersión ya sea inelástica o elástica. La función de onda emergente de la superficie pasa a través de la lente objetiva y las lentes adicionales la magnifican hasta formar la imagen final. Los electrones que son dispersados elásticamente principalmente contribuyen a la formación de la imagen de alta resolución. Note que los electrones dispersados inelásticamente pueden proveer información importante acerca de la composición de la muestra vía la técnica de espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS). Mientras que los electrones dispersados a ángulos muy grandes pueden ser usados para la formación de imágenes de contraste Z (ADF= campo oscuro anular) imágenes de microscopía electrónica de barrido por transmisión.

La función de onda del electrón a la salida de la superficie del espécimen debe ser transferida a la pantalla final o medio de registro. Este proceso está determinado primordialmente por las propiedades de las lentes objetivas. El efecto de estas lentes puede ser convenientemente entendido al referirnos al término función de transferencia de contraste de fase (PCTF por sus siglas en inglés), Hanszen (23). La forma básica de la PCTF es independiente del espécimen y del microscopio, curvas universales describen las características de esta función de transferencia en todas las lentes objetivas. Los microscopios electrónicos con diferentes lentes objetivas, u operados a diferentes energías electrónicas son fáciles de comparar usando factores de escalamiento. La figura I.6 muestra las gráficas de PCTFs para un desenfoque óptimo de las lentes objetivas de un típico TEM con 400 Kv. Las dos curvas corresponden a: (a) iluminación electrónica incidente coherente y (b) parcialmente coherente. Es importante notar que la PCTF tiene una naturaleza oscilatoria lo cual significa que electrones dispersados en diferentes ángulos sufren inversiones de fase. Estas oscilaciones en la fase causarán detalles de contraste raros en la imagen final que pueden ser interpretados erróneamente. La PCTF es también dependiente del enfoque, lo que significa que cambiando el enfoque otros cambios ocurrirán afectando de igual modo la apariencia de la

imagen. Por lo tanto, muchos detalles obtenidos en las micrografías pueden no interpretarse bien a menos que el desenfoque se conozca correctamente. También note que el haz electrónico incidente es idealmente coherente, con la consideración de que se comporta como una onda plana monocromática y prácticamente se presenta una pérdida de resultados en la coherencia por el corrector focal (coherencia temporal) y la divergencia de un haz finito (coherencia espacial). Estos efectos de coherencia parcial son convenientemente representados por funciones que causan oscilaciones o vibraciones de la PCTF a grandes ángulos de dispersión. Por lo tanto, la información del espécimen dispersado a altas frecuencias espaciales equivalentes a altas resoluciones se pierde. Estos efectos incoherentes son ilustrados por la marca (b) en la función PCTF, donde debe puede ser notado que las posiciones originales, (cero) no son afectadas por desdoblamientos. Finalmente, note que la información adicional del espécimen puede ser mejorada a través del uso de un cañón electrónico altamente coherente como es el de emisión de campo.

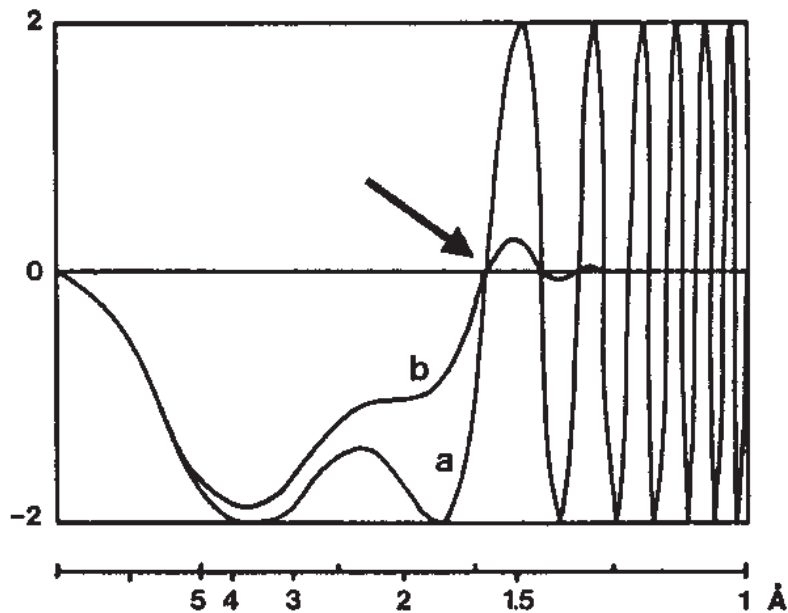


Figura I.6. Función de transferencia de contraste de fase para imágenes de alta resolución a un desenfoque óptimo para lentes objetivas de 400 Kv ($Cs^{1/4}$ 1.0 nm): (a) iluminación coherente; y (b) iluminación parcialmente coherente, con un ancho focal de 8 nm y un haz incidente de convergencia de 0.5 mrad. Las flechas indican el límite de resolución interpretable.

La resolución de la imagen interpretada, la cual algunas veces se conoce como la resolución estructural o puntual, se define solamente en la condición óptima del foco de la PCTF, donde ésta tiene la mayor banda posible de frecuencias espaciales sin una fase inversa. El correspondiente primer cruce de la curva con el cero, como se encuentra indicado por la flecha en Figura I.6-1, da la resolución interpretable. Los valores de C_s se incrementan ligeramente a altas energías electrónicas. Sin embargo, debido a la reducción en 1 un mejoramiento en la resolución teórica es obtenido. Las resoluciones interpretables típicas se encuentran en el rango de 2.5 a 1.3 Å, para voltajes de aceleración de 200 Kv y 1000 kv.

HREMs intermedios de tensión, que operan en el rango 200 a 400 kV, se han generalizado debido a estas consideraciones. Un valor de aproximadamente 15% suele tomarse como resolución de corte, ya que este nivel se considera como el mínimo aceptable para el procesamiento de imágenes de resolución requerida (27). Este límite puede extenderse mucho más allá de la interpretación de la resolución 200 o 300 kV HREMs FEG equipado con una fuente de electrones.

Alternativamente, las modulaciones de fase causada por el PCTF pueden ser eliminadas por el procesamiento de imagen, cuando los valores de desenfoque y C_s se conocen suficientemente bien. Un mejoramiento en la resolución de la imagen puede ser lograda, como lo demuestran los estudios pioneros de Coene (28), que fueron capaces de resolver las columnas de átomos de oxígeno en un superconductor de alta temperatura por primera vez mediante un enfoque basado en la reconstrucción de las serie focales. La expresión de las franjas de resolución se refiere al mejor espaciado que se puede obtener como resultado de la interferencia entre dos o más haces difractados. En este caso, la estabilidad instrumental de un HREM es crítica, así como la liberación del microscopio a factores externos adversos, tales como ruido acústico, vibraciones mecánicas y campos magnéticos.

La resolución de red es considerada como un importante factor de mérito para la comparación del rendimiento del microscopio, pero la interpretación instrumental y los límites de resolución están, hoy en día considerándose más relevantes. Se debe tomar en cuenta que el margen de espaciamento de red, por lo general, no contiene ninguna información útil acerca de las estructuras atómicas locales. La interferencia puede difractar haces que comparativamente muestra grandes áreas, y los patrones de franjas pueden ser grabados en importantes condiciones de desenfoque cuando hay muchas oscilaciones de la PCTF.

I.6.2 Dispersión de luz cuasi elástica (QELS)

I.6.2.1 Dispersión de Luz

De las muchas técnicas disponibles para la determinación del tamaño de partícula, la técnica por medio de la dispersión de la luz ofrece muchas ventajas: rapidez, versatilidad, cantidad de muestra mínima, no destructiva, y el tiempo de medición es independiente de la densidad de partículas. Para tamaños sub-micrónicos a veces se constituye como la única técnica viable.

Dispersión de Luz por partículas.

Rayleigh, explicó los fundamentos de la dispersión de luz que habían sido establecidos por Strutt. La luz puede ser tratada como una onda electromagnética. La forma del campo electromagnético induce oscilaciones de los electrones en una partícula. Estos cambios oscilantes forman la fuente de la luz dispersada. A lo largo de muchos años las características de la luz dispersada se han utilizado para determinar tamaños de partículas. Estos incluyen:

Cambios en la intensidad promedio como función del ángulo y ángulos

- Cambios en la polarización.
- Cambios en la longitud de onda.
- Cambios en las fluctuaciones en la intensidad promedio.

Este último fenómeno es la base para la Dispersión de Luz Cuasi-elástica (QELS), la técnica empleada en el Determinador de Tamaño de Partícula actual (DPT) y que surge de la siguiente manera: imagine un detector de luz fija en algún ángulo con respecto a la dirección del haz de luz incidente y a una distancia del volumen dispersado que contiene un gran número de partículas.

La luz dispersada de cada partícula se dirige al detector. A partir de que las pequeñas partículas se mueven al azar en el líquido, estas se consideran en movimiento Browniano difuso, la distancia que, las ondas dispersadas viajan hacia el detector varía como función del tiempo.

Ondas electromagnéticas, como las ondas del agua y del sonido, exhiben efectos de interferencia. Las ondas dispersas pueden interferir constructiva o destructivamente en función de las distancias recorridas hacia el detector. El resultado es un promedio de la intensidad con las fluctuaciones superpuestas. La figura I.8 ilustra esto.

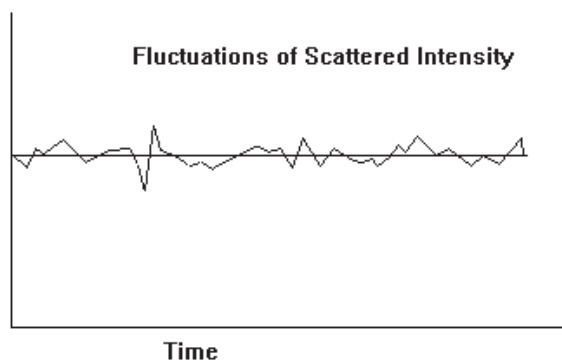


Figura I.8 Fluctuaciones alrededor de la intensidad dispersada promedio

El tiempo de decaimiento de las fluctuaciones se relaciona con las constantes de difusión y por lo tanto, al tamaño de las partículas. Las pequeñas partículas moviéndose rápidamente causan un decaimiento en la fluctuación más rápido en comparación a las partículas que se mueven más lentamente. Los tiempos de decaimiento de estas fluctuaciones pueden ser determinados ya sea en el dominio de frecuencia (usando un analizador del espectro) o en el dominio del tiempo

(usando un correlacionador). El correlacionador generalmente ofrece el medio más eficiente para este tipo de medición.

I.6.2.2 Correlación

El concepto de correlación es familiar para la mayoría de la gente. Si dos variables o dos las señales son altamente correlacionados entonces un cambio en uno puede ser usado para predecir, con confianza, el cambio en el otro. Matemáticamente, la correlación se define como el promedio de los productos de las dos cantidades. La autocorrelación es sólo el promedio del producto de la variable con una versión retardada de la misma. En QELS en el tiempo total para el cual una medición se realiza se divide en pequeños intervalos de tiempos llamados tiempos de decaimiento. Estos intervalos son pequeños comparados con el tiempo tomado para una fluctuación típica de relajación al tiempo promedio. La intensidad de la luz dispersada en cada uno de estos intervalos, está representada por el número de pulsos eléctricos registrados durante cada tiempo de decaimiento fluctuando alrededor del valor medio. La función de intensidad de autocorrelación está formada por el promedio de los productos de las intensidades en estos pequeños intervalos de tiempo, como una función del tiempo entre los intervalos (tiempos de decaimiento). Una computadora controla automáticamente el aumento de la función que incluye los tiempos de decaimiento seleccionados, la duración del experimento, la información pertinente se despliega, el análisis de los datos y la impresión de los resultados.

El DTP actual tiene varias ventajas sobre los sistemas convencionales QELS:

- Los intervalos de tiempo de decaimiento no son linealmente espaciados (en el modo estándar). Esto permite un muestreo de amplias distribuciones.
- Un algoritmo elimina señales afectadas por el polvo.
- Un llenado unimodal se estandariza para una distribución de tamaño considerada logarítmica que es normal. Esta sencilla distribución es la más comúnmente

utilizada en el tamaño de partícula. Un software de distribución de tamaño multimodal e independiente también es una opción a utilizar.

- Se cuenta con una repetición automática de mediciones con promedios estadísticos.
- El software está basado en Windows, lo cual facilita el uso de las interfaces gráficas

I.6.2.3 Ecuaciones básicas

Como se describe anteriormente, el movimiento aleatorio de pequeñas partículas en un líquido produce fluctuaciones en el tiempo de la intensidad de la luz dispersada. La fluctuación de la señal es procesada por la formación de la función de autocorrelación, $C(t)$, t es el tiempo de decaimiento. Cuando t aumenta la correlación se pierde, y la función se aproxima al término de ruido instrumental contante B . Para tiempos cortos la correlación es alta. Entre estos dos límites, la función decae exponencialmente para una suspensión monodispersa, partículas globulares y está dada por:

$$C(t) = A e^{-2\Gamma t} + B \quad (9)$$

donde A es una constante óptica determinada por el diseño del instrumento, y Γ está relacionado con la relajación de las fluctuaciones y está dada por:

$$\Gamma = D q^2 \quad [\text{rad} / \text{seg}] \quad (10)$$

El valor de q se calcula a partir de la dispersión ángulo θ (por ejemplo, 90°), la longitud de onda de la luz del láser λ_0 (por ejemplo, 0.635 micras) y el índice de refracción n (por ejemplo, 1.33) de la suspensión de líquido. La ecuación que relaciona estas cantidades es:

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda_0} 2 \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (11)$$

El coeficiente de difusión traslacional, D , es la principal cantidad medida por el DTP. Es una propiedad interesante inherente de las partículas y macromoléculas. QELS se ha convertido en la técnica preferida para la medición de los coeficientes de difusión de partículas de tamaño sub-micrónico. No te que no se hace ninguna consideración la forma de la partícula para obtener D por tanto considerando de manera general una forma globular hasta que la forma de la partícula tenga una relación de aspecto El tamaño de las partículas está relacionado con la D de formas simples común como una esfera, elipsoide, cilindro de la bobina y al azar. De estos, el esférico supuesto es más útil en el mayor número de casos. Para una esfera,

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta(t)d} \quad [\text{cm}^2/\text{seg}] \quad (12)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann (1.38054×10^{-16} ergios / deg), T es la temperatura en ° K, $\eta(t)$ (en centímetros equilibrio) es la viscosidad del líquido en el cual la partícula se está moviendo, y d es el diámetro de las partículas. Esta ecuación asume que las partículas se mueven independientemente unas de otras.

En resumen, la determinación del tamaño de las partículas se compone de:

- Medición de la función de autocorrelación.
- Colocación de la función de medir la ecuación (9) para determinar Γ .
- Cálculo de D de la ecuación (10) dados n , θ , y Γ .
- Cálculo de las partículas de diámetro d de la ecuación (12) dados T y η .

El MAS OPCION hace las mediciones, se adapta a la función, calcula D y d automáticamente. La medida la función de autocorrelación es más compleja que la ecuación (9).

Vale la pena repetir que las piezas más importantes de la información obtenida en PCS multimodal utilizando cualquier distribución del tamaño de análisis son las posiciones de los picos y la proporción de las áreas de los picos. La anchura de

los picos, sin embargo, no son especialmente fiable. Se reducirá, por lo general, cada vez con mayor experimento de duración, hasta un límite alcanzado.

El examen se basa en la idea de que no se hacen suposiciones acerca de la distribución. Si se dispone de información previa y, a continuación, la instalación de la ACF puede producir en mayor resolución.

CAPITULO II Procedimiento Experimental.

II.1 Diagrama del Proceso.

El diagrama II.1 ilustra el procedimiento experimental seguido en este trabajo, para la síntesis y caracterización de las soluciones conteniendo partículas de Fe.

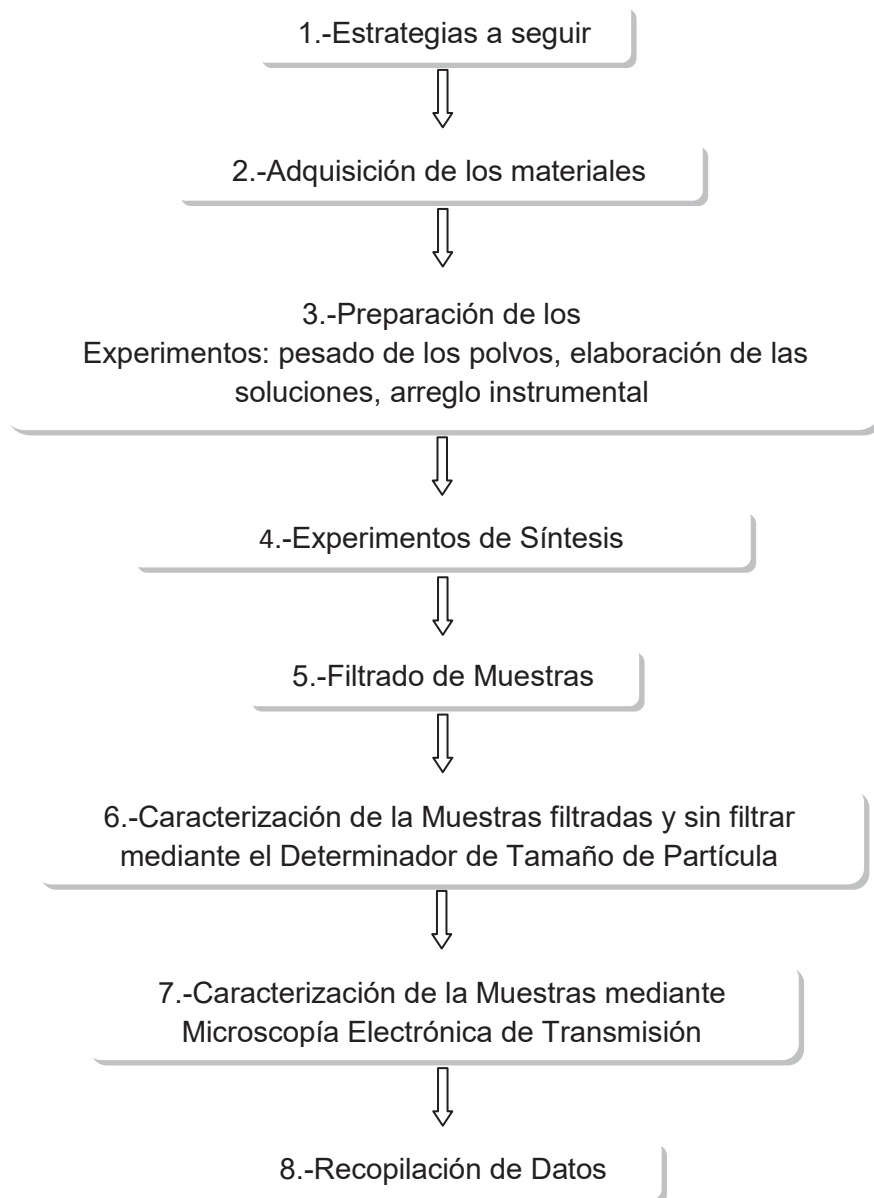


Figura II.1 Diagrama de los pasos experimentales

A continuación se describen las diferentes etapas experimentales realizadas en el presente trabajo:

II.2 Estrategias a seguir

En el presente paso se discutió cuáles serían las reacciones candidatas para obtener las nanopartículas de Hierro de acuerdo a la revisión de la literatura. En este proceso químico llamado (Sol o precipitación) se utiliza una sal del metal a reducir para la obtención de las nanopartículas, un agente reductor, un surfactante y un medio transportador de iones. Entre las sales de metal, para el Hierro, candidatas a estudiar se encontraron Pentacarbonilo de Hierro (FeCOOH), Dicloruro de Hierro (FeCl_2) y Dicloruro de Hierro Tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). De igual forma en la literatura es muy mencionado que el Tetraboruro de Sodio (NaBH_4) se constituye como el agente reductor más empleado para producir todo tipo de nanopartículas. Este agente reductor ha sido comúnmente empleado disuelto en soluciones de metanol (CH_3OH). Por otro lado, el agente surfactante Polivinilpirrolidona (PVP) fue utilizado para evitar una aglomeración del producto. En este trabajo, dos sales fueron utilizadas para producir nanopartículas de Fe las cuales fueron el Dicloruro de Hierro (FeCl_2) y el Dicloruro de Hierro Tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) disueltos igualmente en metanol.

En esta parte fueron diseñados también los experimentos a seguir, la tabla II.4-1 resume las diferentes variables empleadas.

II.3 Adquisición de los materiales

La tabla II.3-1 indica los datos de adquisición y pureza de cada sustancia empleada. Junto con éstas fueron adquiridos los instrumentos de vidriería necesarios para efectuar los experimentos, así como los materiales de laboratorio necesarios. La tabla II.3-2 muestra las características de este instrumental.

Los matraces de tres bocas, se constituyeron como los contenedores en donde fue efectuada la reacción. Los refrigerantes fueron usados para el reflujo de vapores que podrían escapar al sistema de reacción. Los termómetros se

utilizaron para medir los cambios de temperatura durante la reacción o bien el control de la temperatura al realizar la reacción bajo estas condiciones.

EXPERIMENTO	CANTIDAD DE SAL (gr) EN 50ml DE METANOL	CANTIDAD DE PVP (mg)	NaBH ₄ (mg)	INTENSIDAD DE AGITACION	TIEMPO
1	.052 (FeCl ₃ .4H ₂ O)	150 (6 ml)	40 (40 ml)	4	15 min
2	.0625 (FeCl ₃ .4H ₂ O)	150 (6 ml)	40 (40 ml)	4	15 min
3	.052 (FeCl ₃ .4H ₂ O)	200 (6 ml)	80 (80 ml)	4	30 min
4	.052 (FeCl ₃ .4H ₂ O)	200 (6 ml)	80 (80 ml)	4	1 hrs
5	.0625 (FeCl ₂)	200 (6 ml)	40 (40 ml)	4	15 hrs
6	.058 (FeCl ₂)	200 (6 ml)	20 (20 ml)	4	20 min
7	.058 (FeCl ₂)	200 (6 ml)	20 (20 ml)	4	25 min
8	.053 (FeCl ₂)	200 (6 ml)	40 (40 ml)	4	15 hrs
9	6 mg (FeCl ₂)	150 (50 ml)	25 (25 ml)	5	20 min
10	.052 (FeCl ₃ .4H ₂ O)	150 (50 ml)	20 (20 ml)	5	20 min
11	6 mg (FeCl ₂)	150 (50 ml)	20 (20 ml)	5	20 min
12	.052 (FeCl ₃ .4H ₂ O)	150 (50 ml)	40(40 ml)	5	20 min
13 c/Temp. (60-65)°C	.0625 (FeCl ₂)	150 (6 ml)	40 (40 ml)	5	20 min
14 c/Temp. (30-35)°C	.0625 (FeCl ₂)	150 (6 ml)	40 (40 ml)	5	20 min

Tabla II.1 Composición cuantitativa de los reactivos y condiciones de reacción

SUSTANCIAS	PUREZA
1. FeCl ₂ -4H ₂ O	(99.99%)
2. FeCl ₂	(98%)
3. NaBH ₄	(99%)
4. PVP (Polyvinylpyrrolidone)	
5. Alcohol Metílico	(99.8%)
6. Agua	

Tabla II.2 Sustancias y pureza empleadas

EQUIPO
Vaso de precipitados de 100 ml
Pipeta de 10 ml
Agitador
Espátula
Balanza Analítica marca OHAUS
Matraz de Bola con Tres Bocas y Fondo plano
Tapones
Agitador Magnético
Parrilla de Agitación Magnética marca IKA
Dosificador
Refrigerante
Contenedores
Papel Filtro de 1.6 µm de porosidad
Termómetro marca HANNA Instruments

Tabla II.3 Materiales empleados y sus características

Los dosificadores se emplearon para controlar el flujo del agente reductor al sistema de reacción. Una parrilla de calentamiento con agitación magnética fue empleada para la continua agitación del sistema de reacción y el control de la temperatura del experimento.

II.4 Preparación de los experimentos: pesado de los polvos, elaboración de las soluciones, arreglo instrumental.

Para el pesado de los Polvos, se empleó una balanza analítica la cual es mostrada en la Figura II.2. La Tabla II.1 (mostrada en el párrafo anterior) presenta las proporciones utilizadas para cada experimento, ya sea de sal metálica, proporción con respecto al agente reductor, volumen de agente reductor empleado y cantidad de surfactante. La Figura II.4-2 ilustra la configuración del arreglo instrumental empleado indicando los diferentes componentes del mismo y algunos detalles que muestran el funcionamiento



Figura II.2 Balanza analítica empleada

II.5 Experimentos de Síntesis.

Una vez pesada la sal metálica ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2), ésta fue disuelta en 50 ml de metanol, posteriormente dentro del contenedor de reacción se vaciaron esta solución y el agente surfactante disuelto en metanol, de acuerdo a la tabla II.1.

Este sistema estuvo bajo agitación magnética por 10 min para homogenizar las especies en solución, en este momento, fue regulada la temperatura para el caso de los experimentos en donde fue empleada.



Figura II.3 Arreglo instrumental utilizado para la producción de nanopartículas

Posteriormente fue dosificado el agente reductor iniciando así la reacción, una coloración amarilla progresiva fue obteniéndose a medida que el tiempo fue incrementándose, como indicativo de que la reacción fue procediendo. La figura II.4 muestra ese cambio de coloración observado antes y después de la reacción.



Figura II.4. Del lado derecho se observa la solución de las sustancias antes de la reacción y a la izquierda después de la reacción.

II.6 Filtrado de Muestras.

Al cabo del tiempo de experimento determinado previamente, los productos fueron filtrados en una porción y ambas soluciones (filtrada y no filtrada) fueron caracterizadas. El papel filtro utilizado fue el que se muestra en la tabla II.3 y este proceso fue utilizado para eliminar residuos de la reacción. En la figura II.5 se muestra una imagen de este proceso.



Figura II.5 Filtrado de las soluciones.

II.7 Caracterización de las muestras filtradas y sin filtrar mediante el Determinador de Tamaño de Partícula (DTP).

Para la caracterización de las muestras se utilizó el equipo 90Plus/BI-MAS de la marca Brookhaven (DTP) instalado en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH.

Para el proceso del análisis fue necesario realizar una preparación de cada una de las muestras, para las cuales se utilizaron celdas especiales para este tipo de análisis. En esta celda se agregó una porción de Metanol y sólo unas cuantas gotas de la sustancia obtenida de las diferentes reacciones ya sean filtradas o sin filtrar fueron empleadas para la determinación. Las mediciones se realizaron por triplicado y se realizó un análisis estadístico de los datos para obtener el promedio de tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula. La figura II.6 se muestra una fotografía del equipo empleado.



Figura II.6 DTP de la marca Brookhaven con el que se hizo el análisis de tamaño de partícula.

La figura II.7 ilustra en detalle la posición de la celda de medición la cual estará sujeta a la incidencia de un rayo láser difractado como función del diferente tamaño de las partículas en suspensión. Para lograr que las partículas se encuentren bien dispersas, es sumamente importante dos cosas; en primer lugar las partículas deben ser finas en tamaño y contar con un número limitado de ellas en la solución, es decir, encontrarse bien dispersas, para esta tarea es necesario utilizar un equipo de ultrasonido.



Figura II.7 Celda contenedora de la muestra preparada colocada en el DTP para su análisis.

II.8 Caracterización de la Muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

La caracterización objetiva de las nanopartículas fue realizada empleando un Microscopio electrónico de trasmisión FEI Tecnai F20, el cual trabaja a un voltaje de 200 KeV, y cuenta con un filamento de emisión de campo. La muestra fue preparada directamente vaciada en una rejilla de cobre con soporte de carbón amorfo. Las técnicas utilizadas fueron campo claro, alta resolución y análisis químico puntual por EDS.

II.9 Recopilación de Datos

La recopilación de datos se basó en las gráficas obtenidas del DTP, las cuales fueron analizadas para observar gráficamente su comportamiento, como función de las diferentes variables empleadas en cada uno de los experimentos realizados (Tabla II.1), las cuales, se discutirán en el capítulo III.

CAPITULO III. Análisis y Discusión de Resultados.

En este momento se debe hacer alusión a los principales objetivos a los que se dirige este trabajo, como se menciona en la sección correspondiente, el propósito del mismo es validar tanto la técnica de síntesis empleada para la producción de nanopartículas, como validar la técnica de medición de tamaño de las partículas, siendo ésta última básicamente estrenada en esta investigación, además, estaremos apoyados por la técnica de microscopía de transmisión, que servirá como testigo objetivo de la presencia de nanopartículas después de los experimentos aquí realizados. La validación de ambas cosas se basará en el análisis arrojado en cuanto a la distribución de tamaño y tamaños promedios por distribución obtenidos. Cabe mencionar, que la síntesis de nanopartículas se apoya en el tipo de aplicaciones a las que éstas se pretenden dirigir, de esta forma la síntesis puede ser muy ordenada, en donde se depende, de la homogeneidad del tamaño de partícula o que presenten una distribución estrecha de tamaños. En este sentido las aplicaciones van principalmente al área electrónica, aquí la técnica de síntesis deberá optimizarse para lograrlo. Por el contrario, existe la posibilidad de que las aplicaciones de las nanopartículas no requieran de arreglos ordenados ni exista un compromiso con la homogeneidad en el tamaño, es decir, estas sean empleadas al azar, que es justo el enfoque de este trabajo. De esta forma, los resultados que a continuación se mencionan no requieren hasta aquí de una gran exigencia o demanda en cuanto al tamaño de la partícula obtenido, precisión del tamaño de partícula o distribución de tamaños estrecha, aunque mientras más pequeño y más homogéneo, más interesante. Esto puede entenderse a partir de que esta investigación, es el inicio de un camino largo que deberá recorrerse para su dominio. El trabajo también aguarda la expectativa de si la técnica de medición de estas partículas mediante este concepto puede convertirse en una técnica de medición instantánea confiable, lo cual sería de una

invaluable ayuda, dado que para incursionar en esta técnica de investigación se requiere de muchos experimentos de laboratorio. Aunado a que siendo estas partículas extremadamente pequeñas, se requieren de nuevas técnicas factibles, rápidas para lograr los objetivos, dado que la técnica de microscopía de transmisión es lenta, cara y estadísticamente incierta.

Por otro lado, los resultados aquí obtenidos son presentados en varias secciones, cada una conteniendo un bloque de resultados por variable utilizada, es decir, modificando una variable y manteniendo constante las demás, obviamente, con la finalidad de analizar si esta variable representa alguna influencia en el tamaño y distribución de tamaño obtenido después de cada experimento. Dentro de cada sección también se presentan los resultados para las condiciones experimentales de muestras filtradas y sin filtrar, que corresponden a las mismas variables de esa sección.

Como posteriormente se notará, cada gráfica generada por el Determinador de Tamaño de Partícula (DTP), el comportamiento de la distribución de tamaños de partícula, fue bi o trimodal, esto es, existe una amplia distribución de tamaños de las partículas obtenidas después de la reacción. Así, el tamaño se encuentra que oscila desde unos cuantos nanómetros hasta cantidades que el equipo ya no puede registrar, dado que éste es sensible únicamente desde 2 nm hasta 3 micras de tamaño. Los datos que rebasan este límite no pueden ser tomados en cuenta y se manejan en general como superiores a una micra. Dentro cada distribución obtenida cuando esta sea bi o trimodal, se valoran los tamaños promedios de cada distribución, obtenidos a partir de las frecuencias de partículas y tamaños aproximados de las mismas. De igual manera, se toman en cuenta los tamaños promedio en general de las partículas por experimento, sin excluir los que rebasan el límite superior.

A partir de los datos originales y para darnos una idea de la información generada, los datos fueron clasificados primeramente en dos bloques; el primero de ellos

corresponde a la relación existente entre la cantidad de partículas mayores a 500 nm. con respecto a la cantidad de partículas por debajo de este tamaño. Es decir, todas las partículas por arriba de 500 nm. no guardan interés en el presente trabajo, por dos razones; una, las partículas de hierro presentan aplicaciones a partir de aproximadamente este tamaño así, en este tamaño, comienza el interés de las mismas, y dos, se desea conocer la precisión de la medición instrumental igualmente partiendo de dicho tamaño y hacia abajo, debido a que otro tipo de partículas también manifiestan su uso aproximadamente desde este valor.

El segundo bloque de manejo de datos emplea ahora la relación existente entre la cantidad de partículas por debajo de los 100 nm y entre el rango de 100 a 500 nm, esto se debe a que interesan aquellas condiciones experimentales para las cuales se obtiene, la mayor cantidad de partículas por debajo de los 100 nm, ya que este tipo de partículas, llamadas nanométricas, guardan un especial interés debido al confinamiento cuántico.

Sin embargo, el mayor interés sobre las partículas de hierro se encuentra cuando éstas se presentan en tamaños nanométricos, así se discute sobre las condiciones experimentales cuyos resultados contengan la mayor fracción de tamaños promedio de partícula por debajo de dicho valor. Entendiendo que los mejores resultados son los que se obtienen para aquellas condiciones experimentales en donde existe fracción mayor de tamaños por debajo de 100 nm. y además, en donde los tamaños de partícula promedio por debajo de este valor sean los más pequeños.

III. 1 Tamaño y distribución de tamaño como función de la cantidad de sal empleada.

En esta sección se presentan los resultados de tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula, correspondientes a las muestras en las cuales se varía la

sal metálica empleada, es decir, el dicloruro de hierro tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ó el dicloruro de hierro simple (FeCl_2).

Puede notarse que en este tipo de muestras se mantiene constante; la cantidad de agente reductor (NaBH_4 , 0.77), la cantidad de surfactante (PVP, 2.9), el tiempo de reacción (TR 15 min), y la intensidad de agitación (IA,4).

La figura III.1 ilustra las relaciones de partículas obtenidas por debajo de 250 nm para 52 y 62.5 mg/ml de sal empleada, en las condiciones antes y después del filtrado. Esta condición de filtrado al igual como se explicó en la parte correspondiente al desarrollo experimental, fue utilizada para eliminar posibles aglomerados de partícula relativamente grandes. Cabe mencionar que estos gráficos se obtuvieron de los datos originales emitidos directamente por el DTP.

En primer lugar, como puede observarse, independientemente de las condiciones experimentales impuestas, los tamaños de partícula obtenidos se encuentran claramente por debajo de los 250 nm. lo cual es un buen resultado. Además, en ambas composiciones utilizadas, la condición de filtrado disminuye aun más el tamaño de partícula.

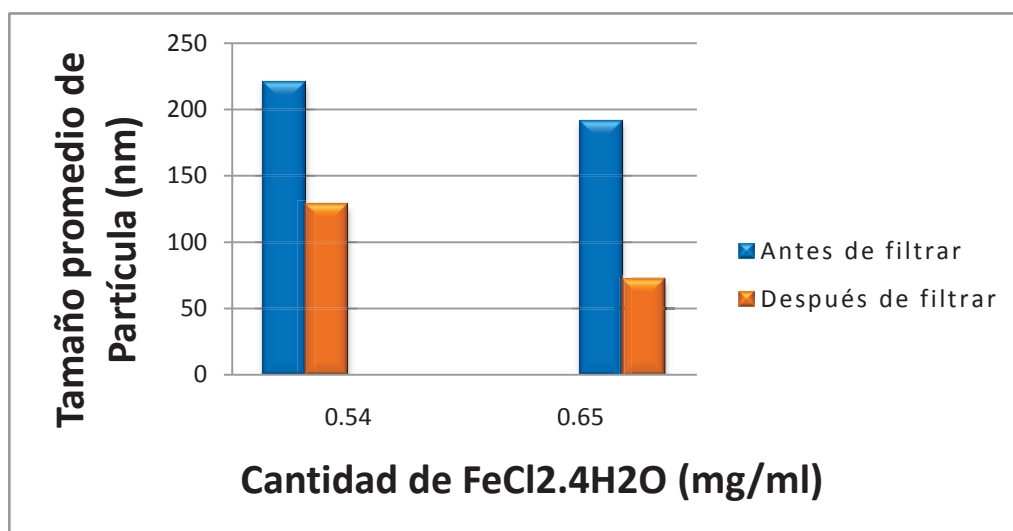


Figura III.1 Histogramas obtenidos como función de la cantidad de sal metálica utilizada y la condición experimental de filtrado.

Estos resultados sugieren varias cosas; la primera, a pesar de utilizar el desaglomerante, PVP, las partículas metálicas se aglomeran, lo que sugiere que poco PVP fue utilizado; por otro lado, este resultado también se podría asociar a una gran cantidad de desaglomerante utilizado, el cual se estaría acumulando alrededor de las partículas metálicas; finalmente, otra posibilidad sería que igualmente a mayores cantidades de PVP empleado, partículas grandes del mismo se formen y contribuyan al incremento en el tamaño.

En lo que respecta al tamaño promedio de partícula puede notarse que en general este disminuye cuando es agregada mayor cantidad de sal metálica, e igualmente, para la condición de filtrado. El primero de estos resultados puede ser razonable, desde el punto de vista de que la cantidad de agente reductor empleado, es bastante suficiente para reducir toda la cantidad de sal empleada, por lo tanto, la energía total del sistema se emplea en la generación de partículas, en vez, del crecimiento de las mismas generándose así mayor cantidad de partículas con un tamaño promedio menor. En cuanto a las condiciones de filtrado, se entiende que se presenta una aglomeración de las especies aún utilizando el PVP, ya que el tamaño promedio de partícula disminuye después de esta condición, lo cual podría ser aclarado cuando se presenten los resultados como función del PVP empleado.

La figura III.2, muestra la distribución de tamaños promedio de partículas, en donde se recalca sobretodo, los porcentajes de partículas de tamaño promedio por debajo de los 100 nm., como ya antes fue mencionado este tamaño de partícula tecnológica y científicamente se ha adoptado como el “tamaño nanométrico”, dado que las partículas en este rango de tamaño tienen propiedades dependientes del confinamiento cuántico y sus propiedades cambian como función de este rango de tamaño.

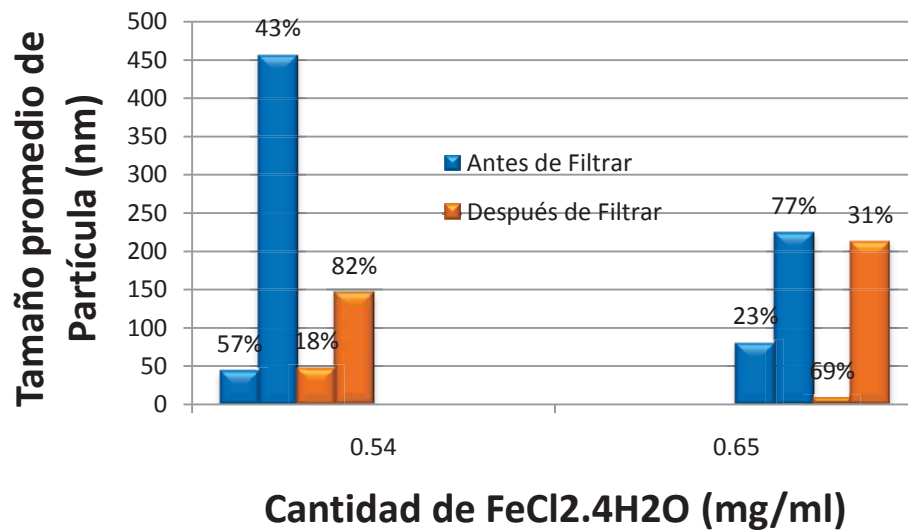


Figura III.2 Histogramas obtenidos como función de la cantidad de sal metálica utilizada denotando la cantidad de partículas generadas por debajo de 100 nm y la condición experimental de filtrado.

De esta figura, logramos observar que para la composición de 0.54 mg/ml empleados, se presenta un 57 % de partículas de tamaño promedio igual a 43 nm. mientras que un 43%, presenta un tamaño promedio aproximado de 456 nm. En los experimentos referentes a 0.65 mg/ml de sal, se observa que en general el tamaño promedio de las partículas disminuye con respecto al anterior, de esta forma el 23 % tiene un promedio de 80 nm y el 77 % de 224 nm. La condición de filtrado ayudó, en la disminución de los rangos de tamaño, por ejemplo, para la primera concentración de sal empleada fueron 18 % de partículas de 47 nm y 82 % de partículas de 146, disminuyendo de igual forma, para cuando se usa la segunda concentración de sal ya que hasta un 69 % tiene un promedio de 8 nm, mientras que solo el 31 % cuenta con un promedio de 212 nm. Por consiguiente, las condiciones de mayor cantidad de sal empleada, son favorables para lograr un porcentaje de partículas cuyo tamaño promedio se acerca mucho al tamaño promedio de partícula considerada como puntos cuánticos (4nm).

III. 2 Tamaño y distribución de tamaño como función de la relación de agente reductor a cantidad de sal empleada.

La figura III.3 muestra los resultados obtenidos para cuando se varía la relación de agente reductor empleado a la cantidad de sal, para el compuesto tetrahidratado, manteniendo constante la cantidad de PVP (1.5 mg/ml) y el tiempo de reacción (30 min). Como puede observarse en la medida que esta relación se incrementa el tamaño promedio de las partículas disminuye. Particularmente hablando, para cuando ésta relación es menor, el 57 % de las partículas tienen un tamaño promedio de 43 nm. y el 43% un tamaño de 456 nm. al aumentar la cantidad relativa de agente reductor se aprecia que solo el 2 % presenta tamaños de 6 nm y el 98% de 136 nm. Sin embargo, estos resultados sugieren que con el incremento en la cantidad de agente reductor la energía interna del sistema se va hacia el proceso de reducción de las partículas y no al proceso de crecimiento de las mismas, estos resultados coinciden con los obtenidos en la sección anterior, en donde se apreció que el tamaño de las partículas disminuye cuando una mayor cantidad de agente reductor es empleado.

Los resultados obtenidos para la sal simple (FeCl_2), difieren de los de la sal compuesta, en este caso la figura III.4, ilustra el tamaño de partícula, donde puede ser identificado que una fracción importante de las partículas (53%) presentan tamaños promedio por encima de 500 nm, mientras que el resto (43 %) de las partículas tienen un tamaño promedio cerca de los 100 nm. Estos resultados podrían indicar que para esta sal es más difícil reducir el hierro en comparación con la sal tetrahidratada, esto se aprecia desde que esa relación de sal empleada fue mayor para este caso, o bien otra deducción sería que la cantidad de agente desaglomerante fue insuficiente. Sin embargo, cabe mencionar que la cantidad de PVP empleado fue mayor aquí que en el caso de la sal anterior, lo cual puede ser un factor dominante por el que las partículas se aglomeran y en todo caso la velocidad de reducción de las mismas fue mayor que en la sal tetrahidratada.

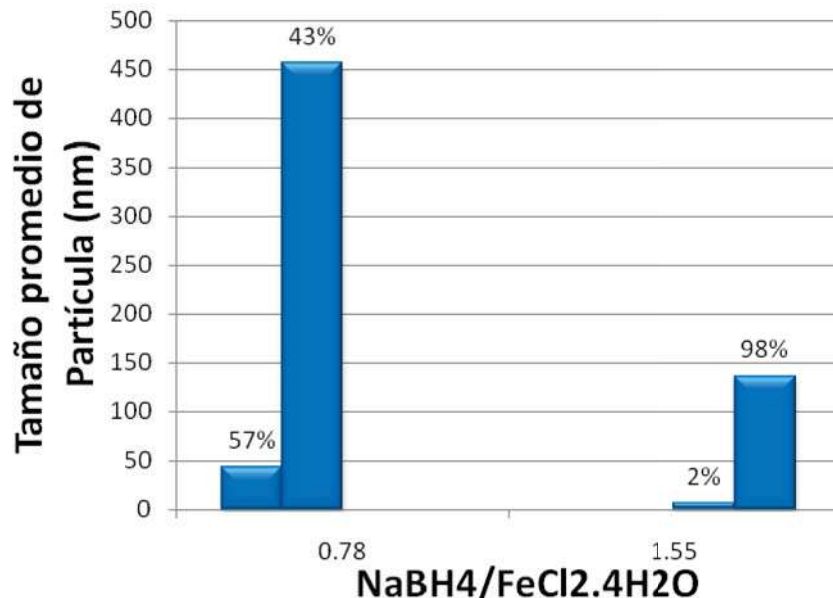


Figura III.3 Histogramas obtenidos como función de la cantidad de sal metálica utilizada denotando la cantidad de partículas generadas por debajo de 100 nm y la condición experimental de filtrado.

La figura III.5 muestra los resultados de las distribuciones promedio de aquellas partículas que se encuentran por debajo de 500 nm. En esta gráfica, logramos observar que un 29 % de las partículas presentan tamaños equivalentes a los puntos cuánticos, hasta el momento este es el mejor resultado obtenido en cuanto a la cantidad de partículas con tamaños promedio más pequeños, esto confirma la teoría de que el agente desaglomerante empleado aquí pudo, por otro lado, dada la gran fracción de partículas con tamaños grandes observada, ser insuficiente para dispersar a la gran cantidad de partículas pequeñas reducidas, lo cual nos lleva a dar la conclusión de que fue más fácil reducir a la sal simple que a la sal compuesta.

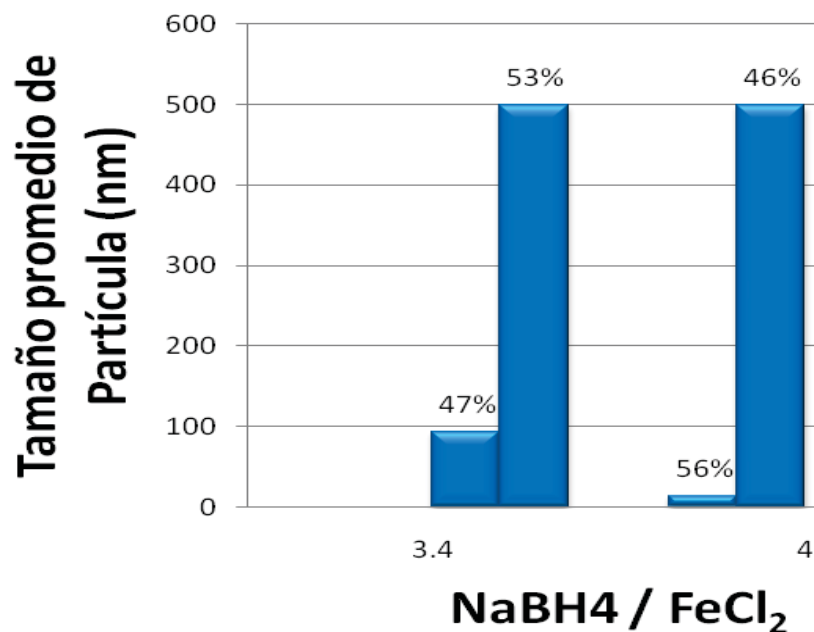


Figura III.4. Distribución de tamaños de partícula como función de la cantidad de agente reductor empleada a la sal simple.

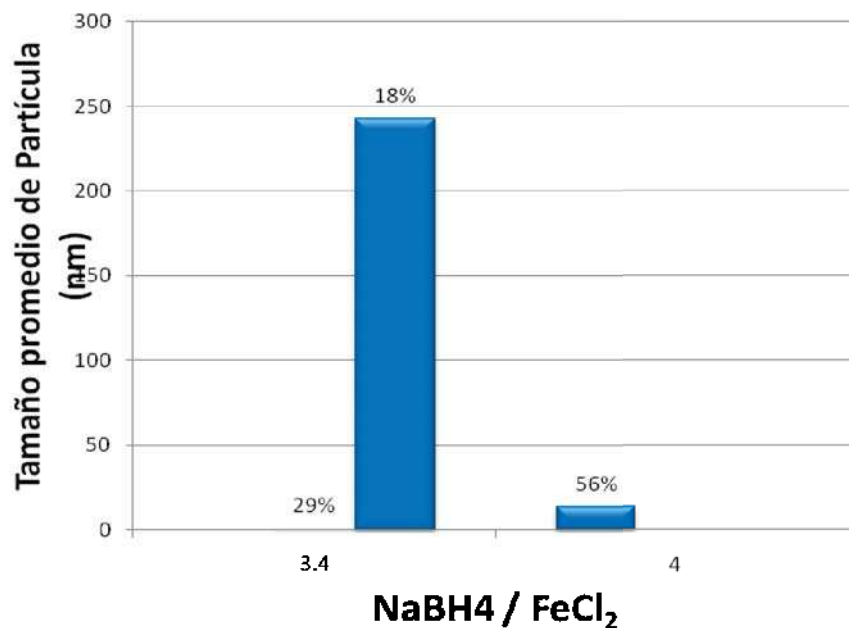


Figura III.5. Distribución de tamaños de partícula como función de la cantidad de agente reductor empleada a la sal simple de partículas que se encuentran por debajo de los 500nm.

Por otro lado, también se observa que con el incremento en la relación de agente reductor a la sal empleada, el tamaño promedio de las partículas disminuye aún más siendo que un 56 % de las mismas presentan un tamaño promedio de 20 nm. lo cual confirma definitivamente que la sal simple se reduce más fácilmente que la sal compuesta.

III. 3 Tamaño y distribución de tamaño como función de la cantidad de PVP.

La figura III.6 muestra la variación y distribución de tamaño de partícula como función de la cantidad de PVP empleada. Los datos que se mantuvieron constantes para estas condiciones fueron; la relación $\text{NaBH}_4/\text{FeCl}_2$ (0.7) y tiempo de reacción (15 min.). De esta gráfica se puede notar que a medida que la concentración de agente reductor se incrementa, el tamaño promedio de las partículas también se incrementa. De esta gráfica se observa que hacia contenidos mayores de PVP empleado un 51 % de las partículas son de aproximadamente 115 nm., y solo un 49 % son de arriba de 500 nm. mientras que hacia menores contenidos el 100 % de partículas tienen un diámetro promedio igual a 160 nm. estos resultados en global indican que el tamaño promedio de las partículas crece con la cantidad de desaglomerante.

La grafica III. 7, muestra los resultados obtenidos de la gráfica anterior (III.6), de cuyos datos se encuentran por debajo de los 500nm haciendo énfasis en aquellas que se encuentren en el rango nanométrico. Como puede observarse solo el 9% de las partículas son nanométricas, mientras que un 91 % tienen tamaños promedio de 380 nm. Por otro lado, se grafica también la distribución de partículas por debajo de los 500 nm que presentan rangos nanométricos, puede observarse que de ese 51 % de partículas por debajo de 500 nm presentada en la figura anterior (III.6), el 16 % de las partículas tienen una diámetro promedio igual a 45 nm, mientras que el 84 % presentan un diámetro promedio de 135 nm. aún así como se mencionó el tamaño promedio general de partícula como función del PVP empleado crece.

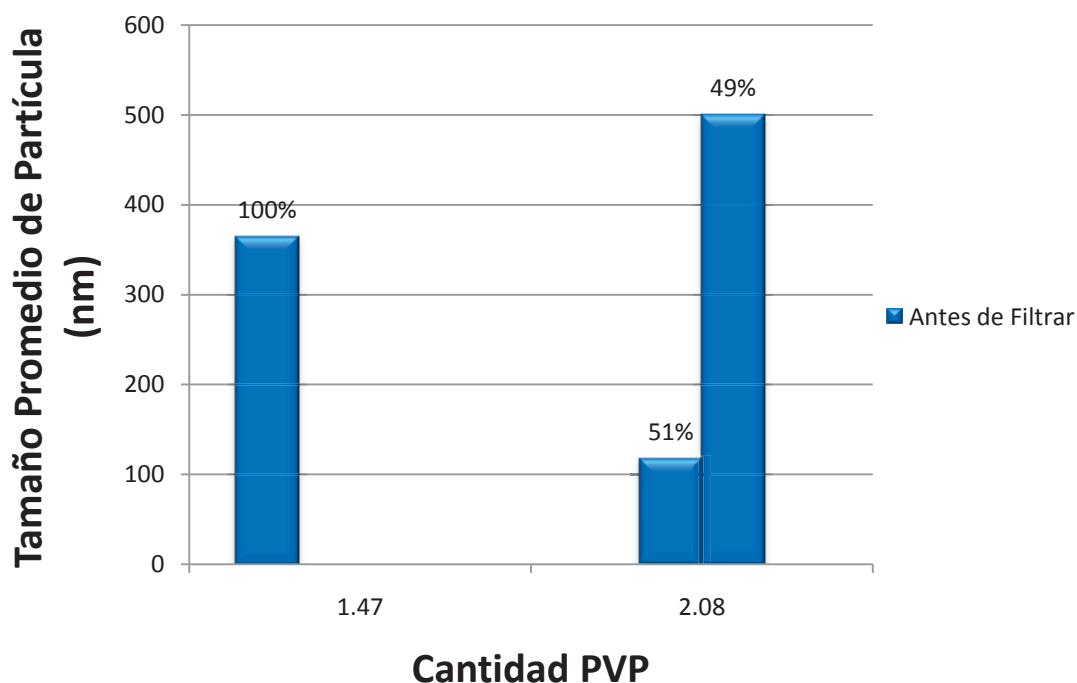


Figura III.6. Gráficas obtenidas como función del PVP empleado en la sal simple, lo que se mantuvo constante fue la relación $\text{NaBH}_4/\text{FeCl}_2$ que fue de 0.7 y el tiempo de reacción que fue de 15 hrs. Estas son las de 500nm.

Estos resultados pueden ser debidos a que la cantidad 2.08 de PVP empleada resulta excesiva, generando aglomerados de partículas cubiertas de PVP o precipitación de partículas grandes formadas de este desaglomerante. en teoría la cantidad de PVP empleada tendría que ser idónea para enclaustrar a las partículas y no generar cúmulos mayores. En este sentido estos resultados coinciden en los obtenidos con la cantidad de sal en donde se menciona que a mayor cantidad de PVP las partículas tenderían a crecer, resultado que es confirmado en los presentes experimentos. Ahora este crecimiento de las partículas en sí no se refiere a las metálicas, sino al recubrimiento que las

envuelve el cual es de PVP, cuando existe un exceso de desaglomerante pues se presenta un recubrimiento excesivo que redonda en un crecimiento de la partícula inclusive si existe un gran exceso del material pues se presenta una precipitación del recubrimiento el cual puede también contribuir al crecimiento del tamaño de partículas.

III. 4 Tamaño y distribución de tamaño como función del tiempo de reacción.

El tiempo de reacción quedo definido como el momento desde que la primera gota de agente reductor es administrada al sistema y hasta que se detuvo por completo el experimento es decir, se detiene la alimentación de reactivos y la agitación al sistema.

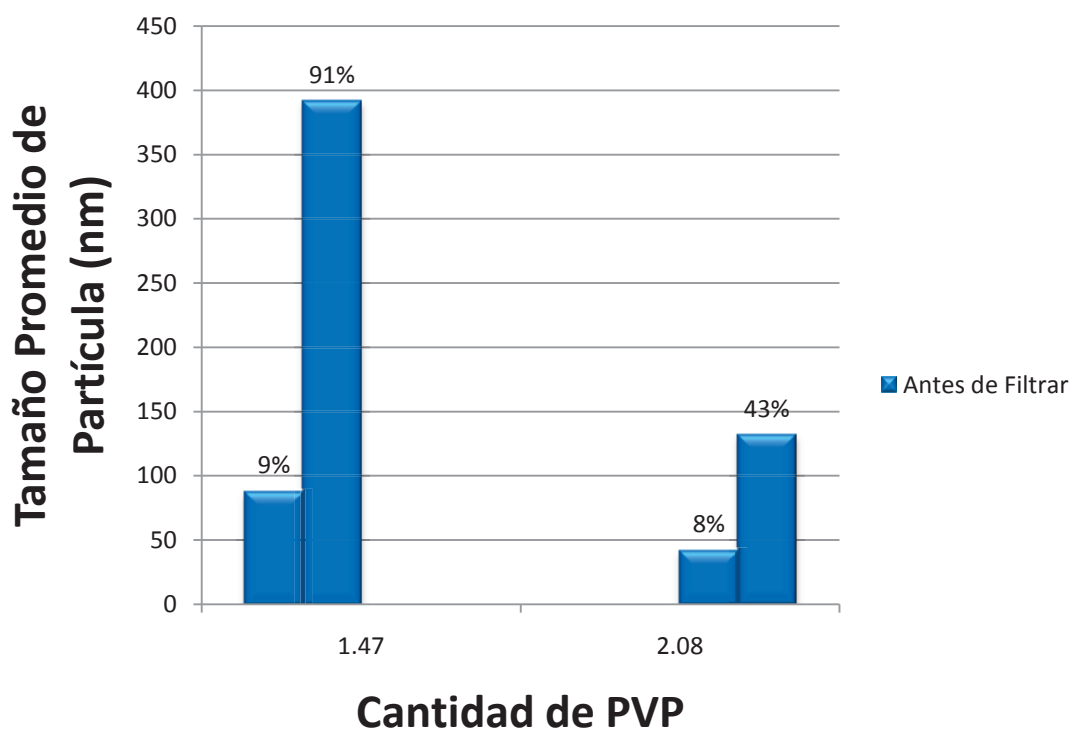


Figura III.7. Estas gráficas corresponden al FeCl_2 simple para aquellas distribuciones menores de 500 nm.

La gráfica mostrada en la figura III.6, muestra los resultados obtenidos de tamaño y distribución de tamaño para el caso en donde fue variado el tiempo de reacción. En este caso permaneció constante; la cantidad de agente reductor (0.26 mg/ml), la cantidad de sal metálica empleada (0.76 FeCl₂ mg/ml), al igual que la cantidad de PVP (2.63 mg/ml), y el tiempo de reacción varió en 20 y 25 minutos.

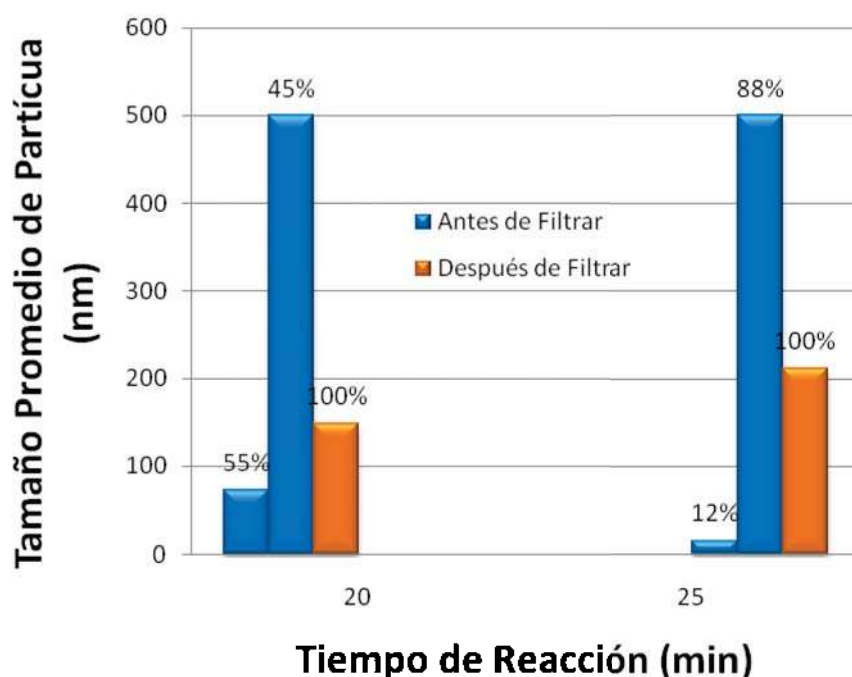


Figura III.6 Distribución de tamaños de partícula como función del tiempo de reacción.

Cuando el tiempo de reacción es incrementado hasta 25 min., el tamaño de partícula promedio crece en general tanto para las condiciones antes y después del filtrado. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio para la condición después de filtrado, se encuentra ahora por arriba de los 200 nm.

La figura III. 7, corresponde a la distribución de tamaños de partícula de la gráfica anterior, que se encuentran por debajo de 500 nm, en esta figura, podemos observar que para 20 min. contamos con una distribución en donde el 13 % de las

partículas cuentan con un tamaño pequeño de 15 nm, mientras el 87 % de partículas por debajo de 500 nm tienen un tamaño promedio de 82 nm, cuando el tiempo de reacción se incrementa se observa que las partículas tienen un tamaño de 15 nm.

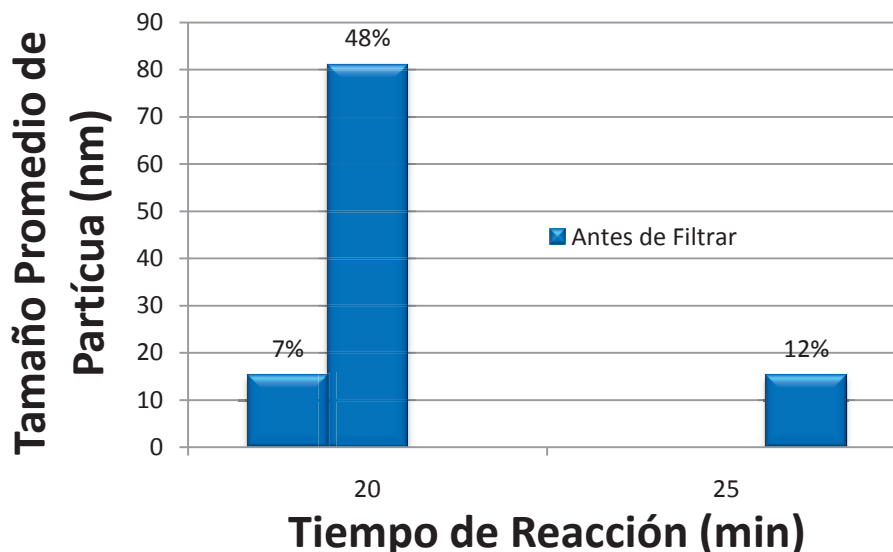


Figura III.7 Distribución de tamaños menores a 500 nm. como función del tiempo de reacción.

Estos resultados sugieren que en la medida que el tiempo de reacción se incrementa se permite que haya más difusión de los átomos hacia las agrupaciones de átomos iniciales creciendo indefinidamente hasta que la reacción sea detenida, estos resultados confirman que el proceso de reducción de las partículas procede conforme el tiempo avanza, siendo esto muy importante para validar el proceso de reducción química aquí utilizado, sin embargo, es claro que obtener partículas monodispersas, es decir con tamaños de partícula homogéneos, resulta difícil al menos con las condiciones experimentales empleadas en este trabajo.

La grafica mostrada en la figura III.8, confirma aún más el proceso de reducción de las partículas, esta figura corresponde a los resultados obtenidos para cuando es utilizada la sal compuesta. Como puede notarse, en la medida que el tiempo de reacción se incrementa el incremento natural del tamaño promedio de las partículas se incrementa, como fue mencionado en el párrafo anterior, esto es los más razonable de nuestros resultados de los que se puede obtener, que a medida que la reacción avanza el proceso de reducción se incrementa haciendo crecer a las partículas de tamaño hasta que la reacción sea detenida.

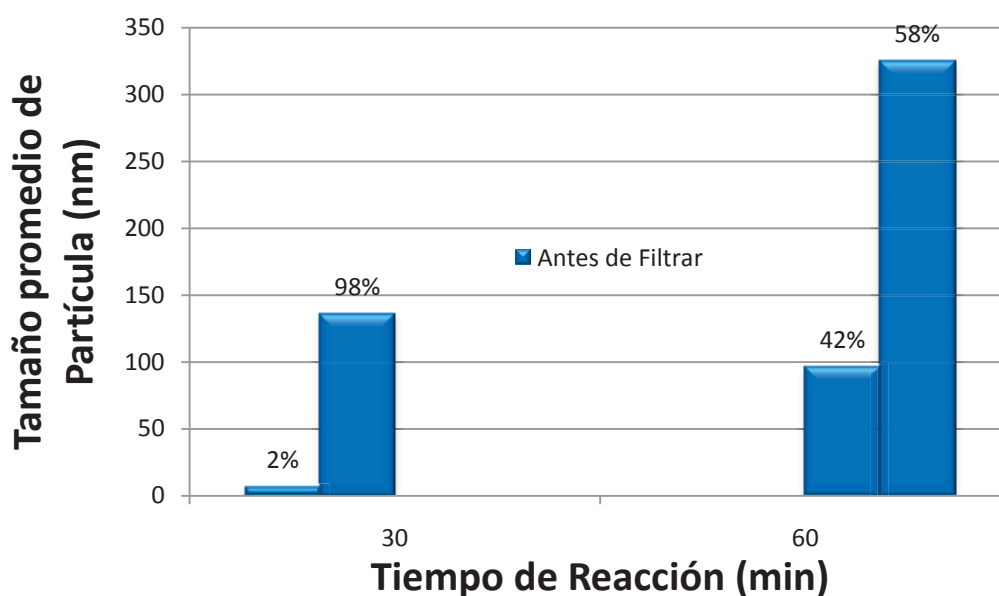


Figura III.8 FeCl₂ complicado

Estos resultados sugieren que a medida que el proceso de reducción crece las partículas se alimentan de más átomos de Fe reducidos, haciendo crecer los núcleos ya existentes. Estos resultados son consistentes con las teorías de crecimiento de partículas [33].

III. 5 Tamaño y distribución de tamaño como función de la temperatura de reacción.

La figura III.9, muestra ahora los resultados obtenidos como función de la temperatura empleada. Estos resultados corresponden a las condiciones experimentales siguientes; cantidad de agente reductor (0.26 mg/ml), cantidad de sal metálica empleada (0.76 FeCl₂ mg/ml), cantidad de PVP (2.63 mg/ml), tiempo de reacción 20 y la temperatura varió en 38 y 63 °C. Primeramente debe ser observado de esta gráfica que para esta cantidad de FeCl₂ empleada la mayoría de las partículas presentaron tamaños por debajo de los 500 nm

Los resultados de esta gráfica indican que independientemente de las condiciones de filtrado o no filtrado el tamaño promedio de las partículas crece con el incremento en la temperatura. Por ejemplo, las partículas a la temperatura de 38°C y antes del filtrado muestran un tamaño promedio de 195 nm y después del filtrado un tamaño de 120 nm. empero, cuando se incrementa la temperatura hasta 63°C, solo el 57% de las partículas se encuentra en un promedio de menos de 100 nm mientras que un 43% de las partículas tienen tamaños promedio superiores a los 500 nm.

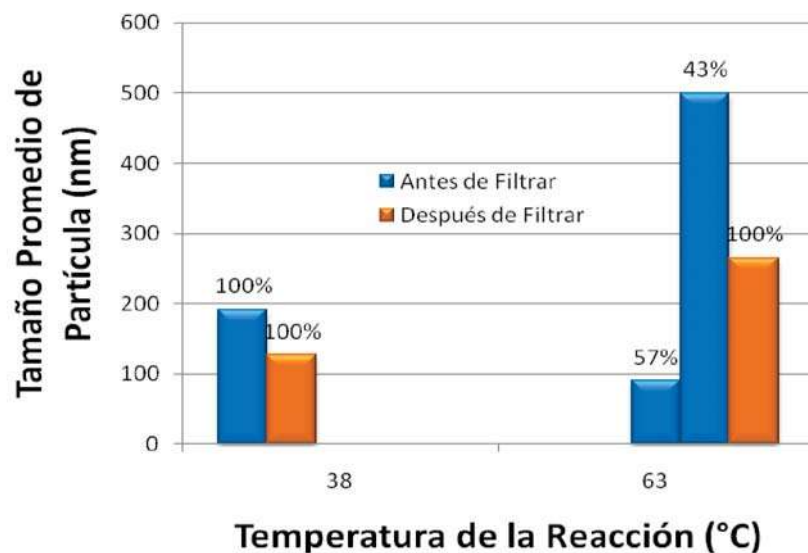


Figura III.9 Fecl2 simple

En la condición de filtrado las partículas grandes se eliminan y se presenta que el 100 % de las mismas cuentan con tamaños por abajo de los 300 nm. sin embargo,

este tamaño, en la condición de filtrado, es mayor para esta temperatura que para la temperatura menor.

Incrementar la temperatura del sistema ayuda definitivamente en que la reacción de precipitación de las partículas o de reducción de las mismas se favorezca (), sin embargo, si esta reacción está procediendo tal y como se ha comprobado de los resultados mostrados en las secciones anteriores, entonces tiene un efecto inverso en el tamaño de partícula, esto se debe a que se incrementa la difusión de los átomos hacia los sitios de nucleación incrementando por lo tanto, la agrupación y el tamaño de las mismas. Esta justamente es la razón de que un buen porcentaje de las partículas se encuentre fuera del tamaño de interés en este trabajo.

III. 6 Tamaño de partícula observado mediante Microscopia Electrónica de Transmisión.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión en la condición de alta resolución es una técnica única para la determinación objetiva de la presencia de las partículas fabricadas, sin embargo, como se ha mencionado es una técnica que es lenta, cara y estadísticamente complicada de resolver, por lo que aspectos como los tamaños promedio y distribuciones promedio son difíciles de obtener de manera certera y global, por otro lado, sería muy complicado lograr la observación de las 60 muestras que fueron realizadas, ya que el análisis es lento. Ahora mediante la técnica de MET, bien alguna muestra puede ser observada directamente para comprobar los tamaños de partícula obtenidos, y así confirmar tanto la técnica de síntesis como la técnica de medición.

La figura III. 12a, muestra una imagen obtenida por la técnica de campo claro correspondiente a la muestra con 0.54 gramos de sal férrica hidratada, en donde se pueden observar zonas oscuras de contraste con geometría esférica, estas contraste se deriva de la presencia de pequeños cúmulos de átomos de un

tamaño promedio equivalente a 10 nm. con un distribución no homogénea de tamaño, el análisis químico de esta zona indica la presencia de Fe, con lo cual queda confirmado que el método de reducción empleado genera nanopartículas y las mediciones realizadas por la técnica de DTP, puede realizar la medición en forma casi continua. Las figuras III.12 b-e, corresponden a diferentes imágenes de microscopía de alta resolución en donde se observan detalladamente los planos atómicos de las nanopartículas de Fe obtenidas mediante reducción química.

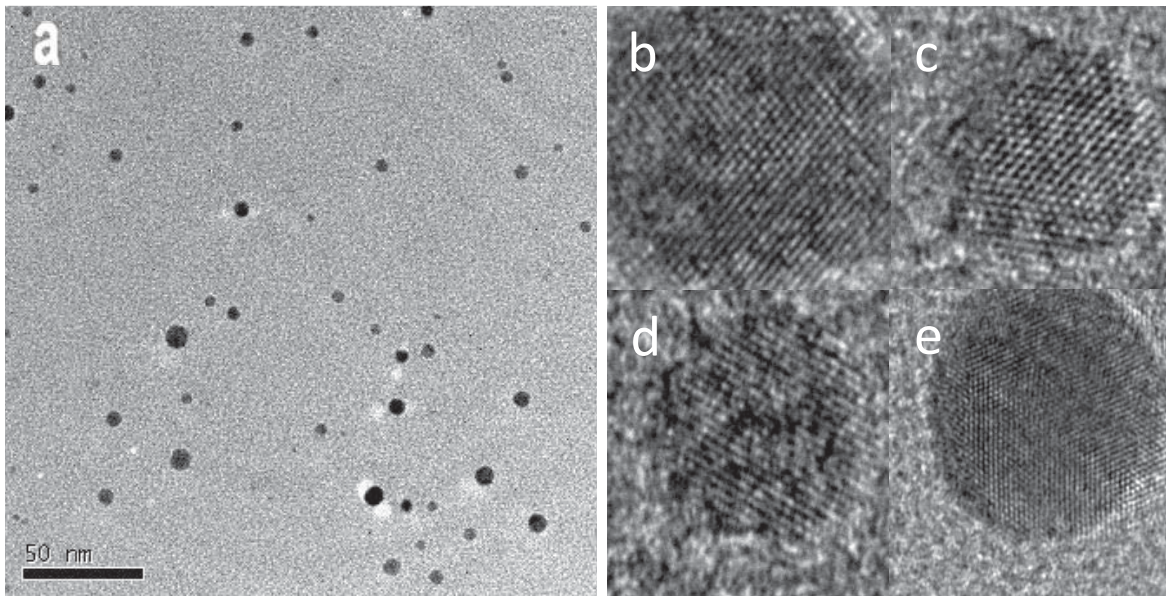


Figura III.12 Nanopartículas de Fe de diferentes tamaños observadas mediante microscopía electrónica de trasmisión.

III. 7 Tamaño promedio de partícula más pequeño y fracción observada para las diferentes condiciones experimentales de este trabajo.

La figura III. 13 muestra en el orden de las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, el tamaño mínimo obtenido para cada condición y su correspondiente porcentaje de partículas, de esta forma, se puede señalar que, el tamaño más pequeño obtenido (10 nm), corresponde a las condiciones experimentales de cuando fue utilizada la mayor cantidad de relación de agente reductor a sal, siendo este, sin embargo, de un solo 2 % del porcentaje total de partículas con otros tamaños promedios. En seguida puede observarse que un 12 % de partículas tuvieron un tamaño promedio de 14 nm correspondiente a las condiciones cuando se utilizó un tiempo de reacción mínimo. Posteriormente se observa que un 57 % de partículas tuvieron un tamaño promedio de 43 nm para cuando el contenido de sal corresponde al valor mínimo utilizado. De esta forma este constituye el dato más importante obtenido, ya que es este un porcentaje superior al 50 % y los tamaños de partícula relativamente no son muy grandes, situación que deberá ser considerada para futuras investigaciones al respecto. También es importante recalcar que cuando es utilizada mayor temperatura de reacción el tamaño de las partículas aunque es grande (90 nm) también se tiene un buen porcentaje de ellas en el rango nanométrico (57 %), siendo este resultado interesante también para los propósitos de este trabajo.

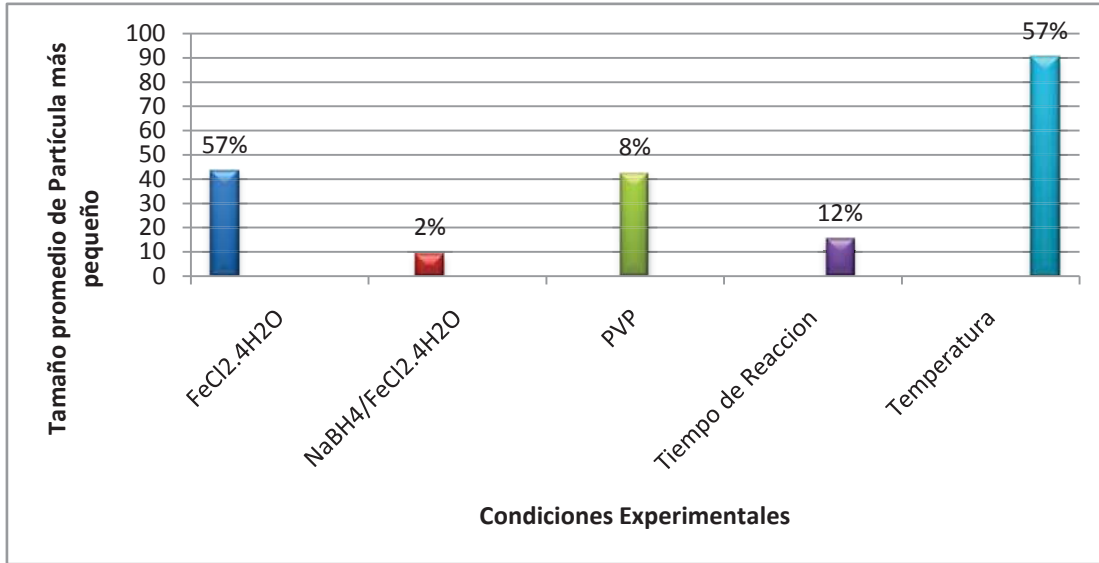


Figura III.13 Gráfica de las fracciones del promedio más pequeño obtenido como función de las condiciones experimentales

Capítulo IV. Conclusiones

En base a los estudios realizados referentes a la síntesis química y caracterización de nanopartículas de hierro, se puede concluir que:

- a) El comportamiento de la variación del tamaño y la distribución de tamaños observados de los datos experimentales aquí medidos y analizados sugiere la presencia de nanopartículas de Hierro.
- b) De esta forma se confirma la obtención de partículas de orden nanométrico fabricadas por el método de reducción química usando sal de cloruro de hierro y tetraborato de sodio como agente reductor.
- c) Las mediciones realizadas mediante el Determinador de Tamaño de Partícula fueron exitosas al grado de medir tamaños en el rango nanométrico, consolidándose ésta como una técnica, rápida, relativamente económica y muy estadística de la medición de tamaños y distribución de tamaños finos de partícula, sobre todo para los fines de la realización futura de estudios donde se involucre la síntesis química de otro tipo de composición.
- d) El mayor porcentaje de partículas en el rango de interés nanotecnológico (menores a 100 nm) es obtenido para cuando las condiciones experimentales fueron una pequeña cantidad de sal y el incremento de la temperatura hasta 60 °C, en donde el tamaño promedio de esta fracción fue igual a 44 y 90 nm. respectivamente.
- e) El tamaño promedio de partícula más pequeño obtenido fue igual a 10 nm, y se obtuvo para cuando las variables de experimentación correspondieron a la mayor relación de agente reductor a sal empleada cuyo porcentaje de partículas con ese tamaño fue de 2 %.

- f) La presencia de nanopartículas en las muestras fue confirmada mediante la observación directa de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución.
- g) Los rangos de tamaño obtenidos presentaron principalmente una distribución de tamaño bimodal, lo cual es parcialmente un resultado no deseado, sin embargo, la experiencia de este trabajo, permite tomar en cuenta variaciones en las variables experimentales, para ajustar los resultados y mejorar el tamaño y la distribución de tamaño.

CAPITULO V. Consultas Bibliográficas

1. K.J. Klabunde. "Nanoscale Materials In Chemistry". Cap 1. 2001.
2. M. Sherif El-Eskandarany. "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials". Cap 1. 2001.
3. Yury Gogotsi. "Nanomaterials Handbook". Taylor and Francis . Cap 2. 2006.
4. Carl. C Koch. "Structural nanocrystalline materials an overview". 2007.
5. H.J. Hannink. "Nanostructure Control of Materials". 2006.
6. Carl. C. Koch. "Top-Down Synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods". 2003.
7. Jorge E. Muñoz Janeth Cervantes Rodrigo Esparza Gerardo Rosas. "Iron nanoparticles produced by high-energy ball milling". 2007.
8. V. M. Chakka, B. Altuncevahir, Z. Q. Jin, Y. Li, and J. P. Liua_ "Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling". 2006.
9. H. Moumeni, S. Alleg, J.M. Greneche "Formation of ball-milled Fe–Mo nanostructured powders". 2006.
10. J. Joardar a, S.K. Pabi b, B.S. Murty. "Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying". 2006.

11. Xiaoyin Cheng, Yifang Ouyang, Hongwei Shi, Xiaping Zhong, Yong Du, Xiaoming Tao. "Nano-amorphous (FeAl)_{1-x}Zr_x alloys prepared by mechanical alloying". 2006.
12. B.F.O. Costa, G. Le Caer, J.M. Loureiro, V.S. Amaral, "Mechanically induced phase transformations of the sigma phase of nanograined and of coarse-grained near-equiatomic FeCr alloys". 2006.
13. R. Hamzaouia, O. Elkedim, E. Gaffet, J.M. Greneche "Structure, magnetic and Mossbauer studies of mechanically alloyed Fe–20 wt.% Ni powders". 2006.
14. Wei Lu, Lei Yang, Biao Yan, Wen-hai Huang, Bin Lu, "Nanocrystalline Fe₈₄Nb₇B₉ alloys prepared by mechanical alloying and ultra-high-pressure consolidation". 2005.
15. J. Degmova, I. Toth, J. Bednarcik, P. Kollar "The influence of ball-milling on structural and magnetic properties of Co-based powders". 2005.
16. S.L. Chen*, W. Liu, D.Y. Geng, X.G. Zhao, Z.D. Zhang. "Decomposition of B₄C and magnetic properties of Nd–Fe–(B,C) alloys synthesized by mechanical alloying" 2005.
17. J.F. Valderruten, G. A. Pérez Alcázar "Effect of the ball mass to sample mass relation in the magnetic and structural properties of Fe_{0.6}Mn_{0.1}Al_{0.3} alloys prepared by mechanical alloying" 2004.
18. Takuya Tsuzuki, Paul G. Mc Cormick. "Mechanochemical synthesis of nanoparticles." 2004.

19. K. Brzozka, B. Gorka, M. Gawronski, T. Szumiata “Examination of phases in milled Fe-Ni alloys by Mossbauer Spectrometry”, 2004.
20. Yanping Shen, Huey Hoon Hng*, Joo Tien Oh. “Formation kinetics of Ni–15% Fe–5% Mo during ball milling”. 2004.
21. W. Wang, J. Dai, J. Tang, D.-T. Jiang, Y. Chen, J. Fang, J. He, W. Zhou, S. and L. Spinu “Magnetic Properties of Fe-Doped Rutile”. 2003.
22. Jong-Keun Ha, Kwon-Koo Cho, Ki-Won Kim, Tae-Hyun Nam, Hyo-Jun Ahn, Gyu-Bong Cho. “Consideration of Fe Nanoparticles and Nanowires Synthesized by Chemical Vapor Condensation Process” 2007.
23. Taek-Soo Kim, Wei Sun, Chul-Jin Choi and Byong-Taek Lee. “Microstructure of Fe Nanoparticles Fabricated by Chemical Vapor Condensation.” 2003.
24. Chul-Jin Choi, Byoung-Kee Kim, Oleg Tolochko and Li-Da. “Preparation and characterization of magnetic Fe, Fe/C, and Fe/N nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation process.” 2003.
25. Hunnian He, Naiqin Zhao*, Chunsheng Shi, Xiwen Du, Jiajun Li, “TEM studies of the initial stage growth and morphologies of bamboo-shaped carbon nanotubes synthesized by CVD”. 2006.
26. (26) Lakshminarayana Rao, Naveen Krishna Reddy, Sylvain Coulombe, Jean-Luc Meunier and Richard J. Muñoz, “Carbon nanotubes as nanoparticles collector”. 2006.
27. Z. Kucerova, L. Zajickova, O. Jasek, M. Elias., “Carbon nanotubes synthesized by plasma enhanced CVD: preparation for measurements of their electrical properties”. 2006

28. Keigo Suzuki, Kazunori Kijima, "Effect of oxygen injection on synthesizing barium titanate nanoparticles by plasma chemical vapor deposition". 2006.
29. G.J.C. Carpenter and Z.S. Wronski. "The characterization of nanostructured CVD Ni powders using transmission electron microscopy". 2004.
30. Motoaki Adachi¹, Shigeki Tsukui¹ and Kikuo Okuyama, "Nanoparticle formation mechanism in CVD reactor with ionization of source vapor". 2003.
31. Hua Fang,* Chun-yang Ma, Tai-li Wan, Mei Zhang, and Wei-hai Shi, "Fabrication of Monodisperse Magnetic Fe₃O₄-SiO₂ Nanocomposites with Core-Shell Structures". 2006.
32. Kai Liu, Sung-Jin Cho, Susan M. Kauzlarich, J. C. Idrobo, Joseph E. Davies, Justin, Olamit, N. D. Browning, Ahmed M. Shahin, Gary J. Long, and Fernande Grandjean. "Fe-Core/Au-Shell Nanoparticles: Growth Mechanisms, Oxidation and Aging Effects". 2006.
33. Enio Lima Jr., Valderes Dragoa, Joao Cardoso de Lima, Paulo Fernando Papaleo Fichtnerb, "Nanocrystalline Fe_xNi_{1-x} (x≤0.65) alloys formed by chemical synthesis". 2005.
34. Martin Schulz-Dobrick, K. Vijaya Sarathy, and Martin Jansen. "Surfactant-Free Synthesis and Functionalization of Gold Nanoparticles". 2005.
35. Daniele Gozzi, Alessandro Latini, Gustavo Capannelli, Fabio Canepa, Myrta Napoletano, Maria Roberta Cimberle, Matteo Tropeano, "Synthesis and magnetic characterization of Ni nanoparticles and Ni nanoparticles in multiwalled carbon nanotubes". 2005.

36. (36) Xiaoming Sun and Yadong Li. "Ag-C Core/Shell Structured Nanoparticles: Controlled Synthesis, Characterization, and Assembly", 2005.
37. Raksha Sharma¹, Subhalakshmi Lamba and S Annapoorni, "Magnetic properties of polypyrrole-coated iron oxide nanoparticles". 2005
38. Hsin-Yu Lin¹, Yu-Wen Chen¹ and Wei-Jye Wang, "Preparation of nanosized iron oxide and its application in low temperature CO oxidation". 2005.
39. Z. L. Liu, Y. J. Liu, K. L. Yao, Z. H. Ding, J. Tao, and X. Wang, "Synthesis and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles". 2002
40. Sung-Tag Oh, Seok Namkung, Jai-Sung Lee, "Synthesis and magnetic properties of a Fe-Ni alloy dispersed Al₂O₃ nanocomposite powder prepared by a chemical method". 2002.
41. C. Jager, hmutschke, f. huisken, "Iron-carbon nanoparticles prepared by CO₂ laser pyrolysis of toluene and iron pentacarbonyl". 2006.
42. Yuanqing He, Yudhisthira Sahoo, Shumin Wang, Hong Luo, Paras N. Prasad and Mark T. Swihart, "Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles". 2006.
43. Le Caër, P. Delcroix, S. Bégin-Colin and T. Ziller "High-Energy Ball-Milling of Alloys and Compounds", 2002.
44. C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling". 2001.
45. A. Tavakoli, M. Sohrabi*, and A. Kargari. "A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds". 2007

46. Muhammad E. Fayed, Lambert Otten. "Handbook of powder Science & Technology" second edition. Cap. 12. 1997.
47. T. seto,, K. koga, H. akinaga, "Laser synthesis and magnetic properties of monodispersed core-shell nanoparticles". 2004.
48. Devinder Mahajan, Philipp Gütllich and Ulrich Stumm. "The role of nano-sized iron particles in slurry phase Fischer-Tropsch synthesis". 2003.
49. Wei-xian Zhang, "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview". 2003.
50. Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes", 2005.
51. Savka I. Stoeva, B. L. V. Prasad, Sitharaman Uma, Peter K. Stoimenov, Vladimir Zaikovski, Christopher M. Sorensen, and Kenneth J. Klabunde, "Face-Centered Cubic and Hexagonal Closed-Packed Nanocrystal Superlattices of Gold Nanoparticles Prepared by Different Methods". 2003.
52. M. Wautelet, J.P. Dauchot and M. Hecq, "Size effects on the phase diagrams of nanoparticles of various shapes". 2003.
53. Jørgen Møller Jørgensen, Kurt Erlacher, Jan Skov Pedersen, and Kurt Vesterager Gothelf, "Preparation Temperature Dependence of Size and Polydispersity of Alkylthiol Monolayer Protected Gold Clusters", 2005.
54. J. A. López Pérez and M. A. López Quintela, J. Mira* and J. Rivas, S. W. Charles. "Advances in the Preparation of Magnetic Nanoparticles by the Microemulsion Method". 1997.
55. Lowry GV, Johnson KM (2004). "Congener-Specific Dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and Nanoscale Zerovalent Iron in a Water/Methanol Solution". Environ Sci Technol 38 (19):5208-5216.

56. Jamest. Nurmi. "Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics." Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 1221-1230.
57. SUSHIL RAJ KANEL. "Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron". Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 1291-1298.
58. SUSHIL RAJ KANEL, "Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material". Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 2045-2050
59. Manuel Arruebo, Rodrigo Fernández-Pacheco, M. Ricardo Ibarra, and Jesús Santamaría "Magnetic nanoparticles for drug delivery". Nanotoday. JUNE 2007 | VOLUME 2 | NUMBER 3.
60. Karen Butter. "Iron(oxide) ferrofluids: synthesis, structure and catalysis". 2003.
61. You Qiang*, Jiji Antony, Amit Sharma, "Iron/iron oxide core-shell nanoclusters for biomedical applications" Journal of Nanoparticle Research (2006)
62. Ponder et al., 2000; 2001; Schrick et al., 2002
63. Ponder y Co., 2000; 2001; Schrick y Co 2002
64. Lien, 2000; Lien & Zhang, 1999, 2001; Zhang et al., 1998