

00524
188



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"Síntesis, caracterización y aplicación
de nanopartículas de magnetita en
dispersiones coloidales"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA-BIÓLOGA

P R E S E N T A :

DONAJI VELASCO ARIAS



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D.F.

2003.

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en C. María Asunción Castellanos Román.
VOCAL: Dra. Silvia Elena Castillo Blum.
SECRETARIO: Dr. David Díaz.
PRIMER SUPLENTE: Dr. Luis Miguel Trejo Candelas.
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado.

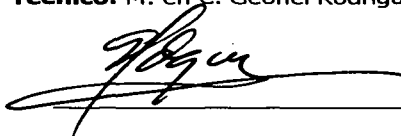
SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor: Dr. David Díaz.



Supervisor Técnico: M. en C. Geonel Rodríguez Gattorno.



Sustentante: Donaji Velasco Arias.



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Velasco Arias

Donaji

FECHA: 7-XI-2003

FIRMA: Donaji Velasco Arias

B

Dedico este trabajo con todo mi cariño a mis padres, Ma. de la Luz Arias Mtz. y Rosendo Velasco Torres†, por apoyarme en todos los aspectos y además por ser siempre un ejemplo de lucha y dedicación.

A mis tíos Ma. Teresa Arias Mtz.†, Manuel Mazza Pérez†, Emma Arias Mtz. y Roberto Ramírez Rojas† por haberme enseñado, corregido y amado como si fuera su hija.

A la UNAM por la oportunidad de superación.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. David Díaz por brindarme su asesoría, su confianza, su apoyo y sus consejos en momentos difíciles, gracias por impulsarme a tener una formación académica.

A Geonel Rodríguez Gattorno por su asesoría y su enorme paciencia; por compartir conmigo momentos especiales ¡Gracias porque sin ti no hubiera podido realizar este trabajo! y por ser un gran amigo.

A la Dra. Patricia Santiago, al Fis. Luis Rendón y a Iván Puentes por el apoyo brindado en la microscopía electrónica..

A K. Mattinson de Malvern Instruments por el apoyo en las mediciones para la determinación de tamaño de partícula a partir de la dispersión dinámica de luz láser.

Al Proyecto DGAPA-UNAM PAPIIT-IN1077 por la beca otorgada y al proyecto CONACYT J36514-E por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

A todos mis maestros de la facultad de química que han compartido todos sus conocimientos; especialmente al Q.F.B. Raúl Garza Velasco.

A mis tías Bertha y Alicia por su apoyo en momentos difíciles.

A mis tíos Ma. Cristina, Felipe y Antonio por que han sido un ejemplo a seguir.

A mis primos Olga, Tavo, Renata y Rocío.

A América por su amistad, sus consejos, apoyo y por su sincera preocupación por mi.

A la Dra. Elsa Ruvinskis y a todos mis compañeros de terapia de grupo por ayudarme a alcanzar mis metas, a resolver mis problemas y por ayudarme a combatir la depresión.

A mis compañeros y amigos Lupita Osorio, Luis A. Ortiz Frade y Baldomero Gómez por todos sus comentarios y sugerencias.

A mis grandes amigas Karina y Verónica por todo su cariño y apoyo en momentos difíciles, pero también por los grandes momentos de alegría.

A Reyna, Rosy y Anita por su enorme ayuda, su amistad y cariño.

A Minerva, Xiomara e Israel por su sincera amistad.

A todos mis amigos del C.H. de la facultad de química por haber aprendido junto con ellos a luchar por una mejor universidad para todos.

A todos aquellos ciudadanos que con el pago de sus contribuciones permiten mantener a la Universidad y dar a la juventud una oportunidad de superación.

A todos ellos y a las otras muchas personas que me han faltado mencionar...

¡Muchas Gracias!

ABREVIATURAS

A = absorbancia

Å = angstroms (10^{-10} m)

DMSO = dimetilsulfóxido

2-ethex = ion 2-etilhexanoato ($C_8H_{15}O_2^-$)

eV = electron volts

fcc = face centered cubic (cúbico centrado en las caras)

hcp = hexagonal close packing (empaquetamiento hexagonal compacto)

HOMO = highest occupied molecular orbital (último orbital molecular ocupado)

HR-TEM = High Resolution Transmission Electron Microscopy (microscopía de transmisión electrónica de gran resolución)

LUMO = Lowest unoccupied molecular orbital (primer orbital molecular desocupado)

λ = longitud de onda

nm = nanómetros (10^{-9} m)

NO_x = óxidos de nitrógeno

r = radio

S/V = relación superficie/volumen

TEM = Transmission Electron Microscopy (Microscopía de transmisión electrónica)

TOM = Teoría de Orbitales Moleculares

UV-vis = ultravioleta-visible

□ = vacancias de Fe³⁺

D = Debyes

MB = Magnetones de Bohr

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1. ÓXIDOS DE HIERRO.....	4
2.1.1. Los óxidos de hierro en el medio ambiente.....	4
2.1.2. Tipos de óxidos y oxohidróxidos.....	5
2.1.3. Características generales.....	6
2.1.4. Interconversión de los óxidos de hierro.....	10
2.2. PROPIEDADES CONDUCTORAS DE LOS SEMICONDUCTORES MACROCRISTALINOS.....	11
2.3. NANOPARTÍCULAS.....	12
2.3.1. Sistemas nanoestructurados.....	12
2.3.2. Propiedades de las nanopartículas.....	13
2.3.2.1. Propiedades electrónicas.....	14
2.3.2.2. Características de la superficie.....	16
2.3.3. Producción de nanopartículas y métodos tradicionales de síntesis de dispersiones coloidales de magnetita.....	17
2.4. AGENTES MODIFICADORES DE SUPERFICIE.....	20
2.4.1. Citrato de sodio.....	20
2.4.2. Tensoactivos.....	21
2.4.3. Dendrimeros.....	22
2.5. DMSO (Dimetil sulfóxido).....	23
2.6. ÓXIDO NÍTRICO.....	25
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS	29
4. PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1. MATERIAL DE VIDRIO.....	31
4.2. REACTIVOS.....	31
4.3. EQUIPOS.....	32
4.4. METODOLOGÍA.....	33
4.4.1. Preparación de las dispersiones coloidales.....	33
4.4.1.1. Nanopartículas desnudas.....	33
4.4.1.2. Nanopartículas recubiertas con citratos.....	34
4.4.1.3. Nanopartículas recubiertas con 2-etilhexanoato.....	34
4.4.1.4. Nanopartículas recubiertas con dendrimeros PAMAM generación 2.5.....	34
4.4.1.5. Espectros de absorción de las sales.....	35
4.4.1.6. Espectros de emisión de las sales.....	35
4.4.2. Síntesis de NO.....	37
4.4.3. Interacción entre las dispersiones coloidales de Fe ₃ O ₄ y NO.....	38

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	39
5.1. SÍNTESIS DE DISPERSIONES COLOIDALES DE MAGNETITA.....	39
5.1.1. Dispersiones coloidales sin utilizar modificador de superficie (dispersión coloidal de nanopartículas desnudas).....	39
5.1.1.1. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible.....	41
5.1.1.2. Espectros de emisión UV-visible.....	43
5.1.1.3. Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas desnudas.....	47
5.1.1.4. Determinación de tamaños de partícula.....	49
5.1.2. Síntesis de nanopartículas modificadas con citratos.....	51
5.1.2.1. Espectros de absorción electrónica en la región UV- visible.....	51
5.1.1.3. Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas modificadas con citratos.....	53
5.1.3. Síntesis de nanopartículas modificadas con 2-etilhexanoato (ethex).....	55
5.1.3.1. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible.....	55
5.1.3.3. Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas modificadas con ethex.....	57
5.1.3.4. Determinación de la distribución de tamaños de partícula.....	58
5.1.4. Síntesis de nanopartículas modificadas con dendrímeros PAMAM generación 2.5.....	59
5.1.4.1. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible.....	59
5.1.4.2. Espectros de emisión en la región UV-visible.....	61
5.1.4.3. Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas modificadas con dendrímeros PAMAM generación 2.5.....	65
5.2. CAMBIOS ESPECTRALES DEBIDOS A LA INTERACCIÓN ENTRE LA DISPERSIÓN COLOIDAL DE NANOPARTÍCULAS DESNUDAS Y EL NO.....	67
6. CONCLUSIONES	73
7. REFERENCIAS	75
8. ANEXOS	79
ANEXO 1 Tipos de semiconductores.....	79
A.1.1. Semiconductores tipo n.....	79
A.1.2. Semiconductores tipo p.....	80
ANEXO 2 Determinación del tamaño de partícula.....	82
A.2.1. Dispersión dinámica de la Luz.....	82
A.2.1. Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución.....	84
ÍNDICE DE FIGURAS	86
ÍNDICE DE TABLAS	89

1. INTRODUCCIÓN

Debido a que los materiales formados por cúmulos de átomos o moléculas que se encuentran en el orden de los nanómetros exhiben propiedades diferentes a las de los materiales con la misma composición química pero con dimensiones macroscópicas, se ha generado un gran interés en el estudio de sus propiedades físicas y químicas. Como consecuencia se ha logrado un gran desarrollo en el campo de estos materiales que se ve reflejado en diversas aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia.

En el caso de los materiales semiconductores, la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción cambia con el tamaño de la partícula, a medida que éste disminuye, la diferencia de energía se hace más grande. Esta propiedad en especial de las partículas semiconductoras cuando se disminuye su tamaño, ha sido estudiada para diseñar nuevos materiales para su aplicación en electrónica.

De igual manera, las propiedades catalíticas de estas partículas están siendo estudiadas para ser usadas en síntesis orgánica y en procesos de control de emisiones contaminantes del ambiente.

Algunos materiales semiconductores que han despertado gran interés, son los óxidos de hierro, que constituyen 15 diferentes fases, entre las cuales destacan la magnetita y la maghemita debido a sus propiedades magnéticas y catalíticas.

El presente trabajo de tesis está constituido de ocho capítulos, comenzando con esta parte introductoria.

En el segundo capítulo se exponen los antecedentes los cuales se han organizado en seis secciones de la siguiente manera:

La primera sección hace una revisión general de los óxidos de hierro y sus características generales. En la segunda división se exponen las propiedades conductoras de materiales macrocristalinos, en especial de los semiconductores. El tercer apartado presenta un resumen de nanopartículas, sus propiedades electrónicas y de superficie así como los métodos de preparación a través de la formación de dispersiones coloidales. En la cuarta sección se resumen las características de los estabilizadores empleados en el trabajo de tesis. Citratos, 2-etilhexanoato y dendrímeros PAMAM. Es en la quinta división donde se describen las propiedades del DMSO, que es el disolvente empleado en este trabajo, para la síntesis de nanopartículas de magnetita en dispersión coloidal. En el sexto y último apartado de este capítulo se presentan los diferentes NO_x y especialmente se hace una revisión de las propiedades físicas y químicas del NO.

En el capítulo tres se hace el planteamiento del problema y de los objetivos entre los que destaca la generación de un nuevo método original y sencillo que permita la obtención de nanopartículas de magnetita en dispersiones coloidales cuasi-monodispersas y con un tamaño menor a los 10 nm.

Debido a que ha sido ampliamente documentada la interacción del NO y el hierro en sistemas biológicos es importante determinar si ocurre la interacción entre éste y los iones Fe(III) y Fe(II) ubicados en la superficie de las nanopartículas; con el propósito de encontrar una forma eficiente, de bajo costo y limpia para controlar las emisiones del NO, el cuál es considerado como un contaminante primario ya que es el precursor de los demás NO_x atmosféricos que contribuyen con la formación de ozono (O₃), lluvia ácida y smog que afectan de manera considerable el medio ambiente.

La parte experimental está detallada en el capítulo cuatro donde no sólo se describen los materiales, reactivos y equipos sino también los métodos de síntesis de las dispersiones coloidales de nanopartículas utilizando DMSO como disolvente. Se presentan de igual forma los espectros de absorción y emisión de las sales de partida. Al final de este capítulo se explica cómo se llevó a cabo la síntesis del NO y se presenta el esquema del aparato utilizado en donde se hizo interaccionar a las dispersiones coloidales de nanopartículas con el NO.

El análisis de resultados se hace en el capítulo cinco en donde se presentan los espectros de absorción y en algunos casos de emisión de las dispersiones coloidales. La caracterización de las dispersiones coloidales se realizó mediante espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Visible y por HR-TEM. En los casos en que fue posible se determinó la distribución de tamaños de partícula.

Para finalizar este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la interacción de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y el NO, al emplear la espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-vis.

Por último, en el capítulo seis se presentan las conclusiones de este trabajo. Adicionalmente, esta tesis incluye las referencias bibliográficas consultadas y que constituyen el capítulo siete y dos anexos que conforman el capítulo ocho. En los anexos se reseñan los tipos de semiconductores (tipo p y n) y la determinación de tamaños de partícula a través de la dispersión dinámica de la luz y microscopía de transmisión electrónica de gran resolución.

2. ANTECEDENTES

2.1. Óxidos de Hierro.

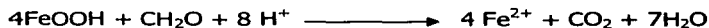
2.1.1. Los óxidos de hierro en la naturaleza

Los óxidos de hierro se encuentran ampliamente distribuidos en el medio ambiente. En las rocas, lagos, ríos y en los fondos de los mares, los cuales pueden ser responsables de su color rojizo, juegan un papel importante en los ecosistemas debido a sus propiedades. En tierras y sedimentos regulan la concentración de nutrientes para las plantas como son los fosfatos y algunos metales pesados. Son el producto de la corrosión del hierro, el cuál es el cuarto elemento más abundante en la litósfera, donde se encuentra en forma de silicatos de Fe(II), que en presencia de oxígeno y agua son descompuestos por oxidación e hidrólisis:



Los óxidos de hierro (III) son poco solubles en agua, la formación de Fe^{3+} a partir de sus óxidos se da sólo en condiciones fuertemente ácidas.

El catión metálico de los óxidos de hierro (III) puede ser removido por algunos microorganismos que llevan a cabo su reducción bajo condiciones anaeróbicas.



La precipitación, disolución y reprecipitación de los diferentes óxidos de hierro en el medio ambiente dependen predominantemente de factores como son el pH, la temperatura y la actividad del agua. Por esta razón, los diferentes óxidos de hierro son indicadores del tipo de ambiente en el cuál fueron formados. ¹

La goetita y la hematita son termodinámicamente más estables bajo condiciones aeróbicas, por esta misma razón son los más abundantes en los suelos y sedimentos. Otros óxidos de hierro también se encuentran en la naturaleza a pesar de ser termodinámicamente menos estables, debido a que la cinética de formación de las fases más estables es muy lenta. ¹

2.1.2. Tipos de Óxidos y Oxohidróxidos

Existen alrededor de 15 tipos de fases de óxidos, oxohidróxidos e hidróxidos conocidas, de las cuales las más importantes debido a sus aplicaciones se encuentran en la tabla 2.1. ¹

Tabla 2.1. Oxohidróxidos y óxidos de hierro más importantes.

Oxohidróxidos		Óxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
α -FeOOH	Goetita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihidrita
β -FeOOH	Akaganeita	α - Fe_2O_3	Hematita
β -FeOOH	Lepidocrocita	γ - Fe_2O_3	Maghemita
γ -FeOOH	Feroxita	Fe_3O_4	Magnetita

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.3. Características Generales

La unidad estructural básica de los óxidos de hierro es un octaedro, en el que cada átomo de Fe se encuentra rodeado de 6 oxígenos.

La disposición de los átomos de oxígeno y de los iones hidroxilo genera una estructura hexagonal compacta (hcp) como en el caso de la goetita y la hematita. Para la lepidocrocita, maghemita y magnetita se tiene una estructura cúbica centrada en la caras (fcc).¹

La hematita (Figura 2.1) está constituida por capas de FeO_6 octaédrico las cuales están conectadas por bordes y caras empacadas perpendicularmente en la dirección c. Dos terceras partes de los intersticios octaédricos están ocupados por iones Fe^{3+} . Una ligera distorsión de los octaedros, provoca que éstos compartan sus caras causando un desplazamiento irregular de los iones Fe^{3+} . La distorsión y la ausencia de puentes de hidrógeno son responsables de la gran densidad cuyo valor es de 5.26 g/cm^3 .¹

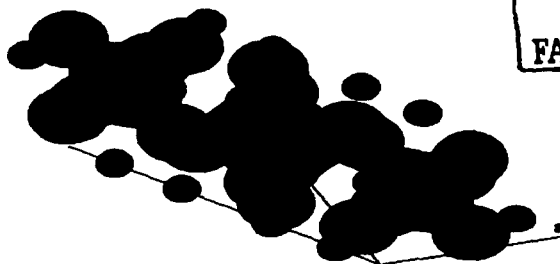


Figura 2.1 Arreglo cristalino de la Hematita.

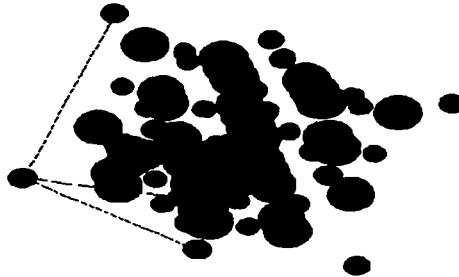


oxígeno



Iones de Fe^{3+} .

La magnetita (Figura 2.2) tiene una estructura cúbica centrada en la cara (fcc). Los átomos de Fe^{3+} ocupan los intersticios tetraédricos, los que pueden ser parcialmente reemplazados por otros cationes trivalentes del mismo tamaño como por ejemplo: Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} y V^{3+} . Otros cationes como Ni^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{4+} y Cu^{2+} también pueden incorporarse a la estructura del óxido. ¹



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.2 Arreglo cristalino de la Magnetita.

● oxígeno ● Iones Fe^{3+} ● Iones Fe^{2+}

En su estructura cúbica una tercera parte de los intersticios totales se encuentran coordinados con oxígeno en forma tetraédrica y dos terceras partes lo están en forma octaédrica. La magnetita tiene una estructura conocida como espinela inversa, en donde las posiciones tetraédricas están completamente ocupadas por iones Fe^{3+} , las posiciones octaédricas se encuentran totalmente ocupadas por cantidades iguales de Fe^{3+} y Fe^{2+} . Su densidad es igual a 4.87g/cm^3 , ¹ su entalpía estándar de formación es igual a -1016.1 kJ/mol^2 , el pKps es 43.3-44 y manifiesta un comportamiento ferrimagnético. Es un semiconductor del tipo n, pero también puede ser del tipo p (ver anexo 1). Posee una pequeña energía de brecha prohibida (0.1 eV). Tiene la resistividad más baja de cualquiera de los óxidos metálicos (aproximadamente $5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$)

una propiedad atribuida al rápido intercambio de los electrones entre Fe^{2+} y Fe^{3+} , ubicados en los intersticios octaédricos. ¹

En el caso de la maghemita (Figura 2.3) únicamente 5/6 de las posiciones disponibles totales se encuentran ocupadas por Fe^{3+} , el resto se encuentran vacantes □ dando lugar a óxidos no estequiométricos tales como $\text{Fe}_{2.67} \text{O}_{3.33}$ o O_4 . Visto de esta manera a la maghemita puede considerársele como una magnetita completamente oxidada. La oxidación se lleva a cabo a través de la expulsión del 11% de Fe, a partir de la estructura con lo cual se crean las vacantes ³.

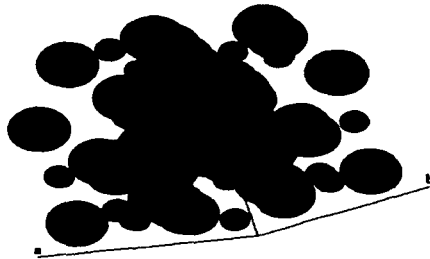


Figura 2.3 Arreglo cristalino de la maghemita.

● oxígeno ● Iones Fe^{3+} .

La maghemita puede tener diferentes simetrías dependiendo del tipo de ordenamiento de las vacantes, estas pueden ser cúbica o tetragonal. Tiene una densidad igual a 4.87g/cm^3 , una energía estándar de formación de -711.14 KJ/mol ⁴, un pKps de 40.5, manifiesta un comportamiento ferrimagnético a bajas temperaturas, y es un semiconductor de tipo n. ¹

Las características generales de algunos óxidos de hierro importantes se resumen en la tabla 2.2. ¹

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.2 Características Generales de algunos óxidos de hierro importantes ¹

Nombre: Fórmula:	Hematita α -Fe ₂ O ₃	Maghemita γ -Fe ₂ O ₃	Magnetita Fe ₃ O ₄	Lepidocrocita γ -FeOOH	Feroxita δ -FeOOH
Sistema cristalino	Trigonal	Cúbica o tetragonal	Cúbica	Ortorrómbico	Hexagonal
Dimensiones De la celda (nm)	a= 0.5034 c= 1.3752	a= 0.834	a= 0.839	a=1.2520 b=0.30215 c=0.4608	a=0.293 c=0.456
Unidades de fórmula por celda, Z	6	8	8	4	4
Densidad (g/cm ³)	5.26	4.87	5.18	4.26	3.96
Intersticios octaédricos ocupados	2/3	-	-	1/2	<2/3
Sustitución máxima de Al por Fe	1/6	+ ¹	+ ¹	1/3	No conocido
Energía libre Estándar de formación $\Delta G \text{ mol}^{-1}$	-742.8	-717.14	-1016.1	-488.6	No conocido
Producto de solubilidad (pFe ⁺³ pOH)	42.2 - 43.3	40.5	No conocido	43.3-44	No conocido
Tipo de magnetismo	Débilmente ferri-magnético o antiferri-magnético	Ferri-magnético	Ferri-magnético	Antiferri-magnético	Antiferri-magnético
Temperatura de Neel (K) (temperatura a la que desaparece el comportamiento magnético)	955	No conocido	850	77	250 - 300

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2.1.4. Interconversión de los óxidos de Hierro

Pueden ocurrir rápidamente las interconversiones entre los diferentes óxidos de hierro. A bajas temperaturas y en solución, la interconversión usualmente requiere de la disolución seguida por la reprecipitación de la nueva fase. Las reacciones de reducción y oxidación también son posibles. (Figura 2.4).¹

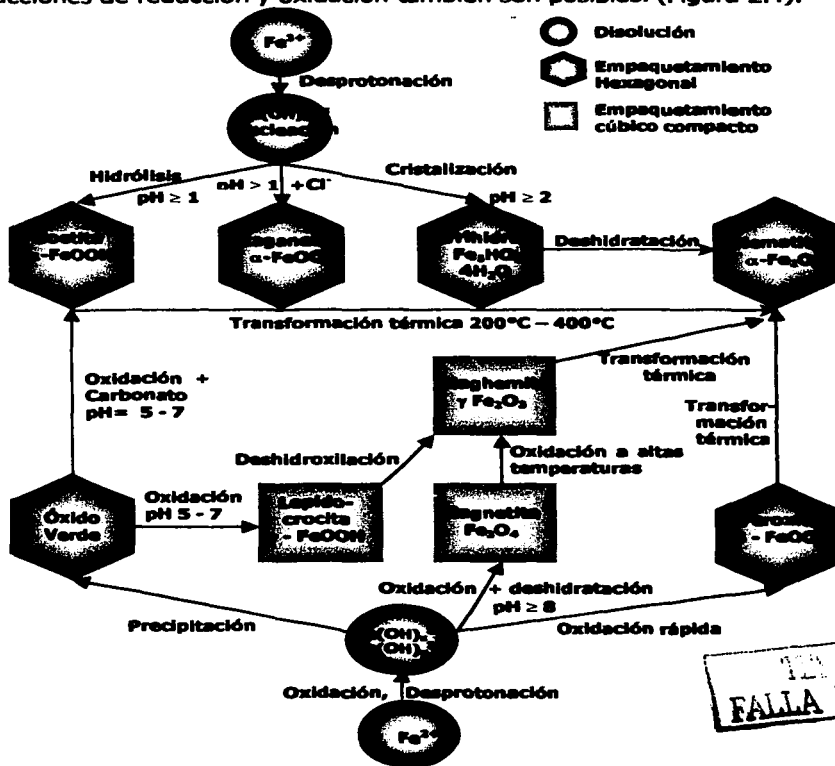


Figura 2.4 Interconversiones entre los diferentes óxidos y oxihidróxidos de hierro en disolución acuosa.

2.2. Propiedades conductoras de los semiconductores macrocristalinos

Los materiales macrocristalinos pueden clasificarse según sus propiedades de conducción en aislantes, semiconductores y conductores (Figura 2.5). Las propiedades de conducción del calor y la electricidad son explicadas a través de la teoría de orbitales moleculares (TOM), en donde es necesario aplicar los conocimientos de la mecánica cuántica para comprenderlas, empleando la teoría de bandas la cual es un modelo que establece que los electrones deslocalizados se mueven con libertad a través de bandas que han sido formadas por el traslape de los orbitales moleculares.^{5,6}

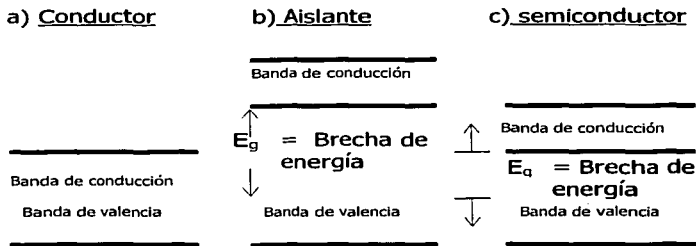


Figura 2.5 Esquema de los niveles energéticos de materiales **a)** conductores **b)** aislantes y **c)** semiconductores.

En particular los semiconductores son materiales que en condiciones normales de temperatura no conducen la corriente eléctrica, pero si lo hacen a temperaturas elevadas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos, el silicio y el germanio, son especialmente útiles para este propósito.

La diferencia energética entre las bandas llenas y las bandas vacías en estos sólidos es mucho menor que en el caso de los aislantes (Figura 2.5c)). Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor. En los metales sucede lo contrario en donde su capacidad para conducir la electricidad disminuye al aumentar la temperatura, ya que, a mayores temperaturas, se acentúa la vibración de los átomos y esto tiende a romper el flujo de electrones.^{5,6}

2.3. Nanopartículas

Reciben el nombre de nanopartículas aquellos agregados o cúmulos de átomos que tienen una longitud que va desde 1 a 100 nanómetros y entonces el número de átomos o moléculas que lo constituyen va de decenas a decenas de miles. Las nanopartículas también son llamadas partículas Q, nanoclusters, puntos cuánticos, materiales nanoestructurados o partículas ultrafinas.^{7,8}

2.3.1. Sistemas nanoestructurados

El desarrollo e investigación de los sistemas nanoestructurados se remonta a los inicios de la química coloidal. En 1827, Robert Brown observó que las partículas dispersas en H₂O presentaban un movimiento aleatorio conocido actualmente como movimiento browniano. Para el año de 1857, Michael Faraday observó que las suspensiones que contenían partículas de oro con diferentes tamaños mostraban colores diferentes, aquellas que tenían un diámetro de 60 nm se veían rojas, en tanto que las de 120 nm se veían azules.^{9, 10} Posteriormente, John Tyndall observa y explica el fenómeno de la dispersión de la luz a través de las dispersiones coloidales fenómeno que es conocido como "efecto Tyndall". En 1908, Gustav Mie propone la teoría que lleva su propio nombre con la cual cuantifica la interacción de la luz con un medio de dispersión. En 1915, Oswald publica un libro de química coloidal titulado "El mundo de las dimensiones despreciadas" en donde resalta que las

propiedades físicas y químicas de las dispersiones coloidales dependen de parámetros que son despreciados por la química clásica como son el tamaño y la forma de la partícula suspendida. Fue hasta el año de 1959 en que R. Feynman retoma esta idea e invita a investigar las implicaciones que tiene la reducción del tamaño de las partículas hasta el orden nanométrico. En 1984, L. Brus aplica el modelo mecánico cuántico de una "partícula en caja de potencial" para explicar los espectros electrónicos de absorción de las dispersiones de materiales semiconductores.

Desde hace 20 años se ha venido manifestado un gran interés en la síntesis y estudio de las propiedades fisicoquímicas de los materiales con dimensiones nanométricas donde los dos factores más importantes en la investigación han sido el tamaño y las características de la superficie que éstos presentan.

Actualmente una pequeña parte del trabajo realizado se ha materializado en algunas aplicaciones en áreas como la microelectrónica, electroquímica, óptica no lineal, catálisis, fotografía, medicina y en la conversión de energía solar entre otras. Es así como se han sintetizado diversos materiales nanoestructurados de óxidos metálicos, semiconductores, nanopartículas metálicas, compositos basados en polímeros, nanofases cerámicas, y otras más.¹¹

2.3.2. Propiedades de las nanopartículas

Las nanopartículas exhiben propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas diferentes a las del material macrocristalino y a las de los átomos o moléculas aisladas, ofreciendo con ello una amplia posibilidad de estudio en un estado de la materia intermedio. El confinamiento de los electrones y la relación entre superficie/volumen (S/V) son responsables del comportamiento de las nanopartículas.

2.3.2.1. Propiedades electrónicas

Una de las características importantes de las nanopartículas metálicas y semiconductoras es que con la disminución del tamaño se genera un mayor confinamiento de los electrones más externos, en un volumen limitado, provocando un desdoblamiento de las bandas de valencia y conducción, formando consecuentemente un conjunto discreto de niveles energéticos.

La densidad de estados energéticos es una función que relaciona la distribución de los electrones externos (Figura 2.6). Cuando el material se encuentra en forma macrocristalina se observa un continuo en las densidades de estados energéticos formando la banda de conducción y la banda de valencia. Esta distribución no es así en el caso de las nanopartículas que tienen niveles energéticos discretos, debido al gran confinamiento electrónico.¹² Como se ilustra en la Figura 2.6, la densidad de los estados y el espaciamiento de los niveles de energía cambia en función del tamaño.⁴

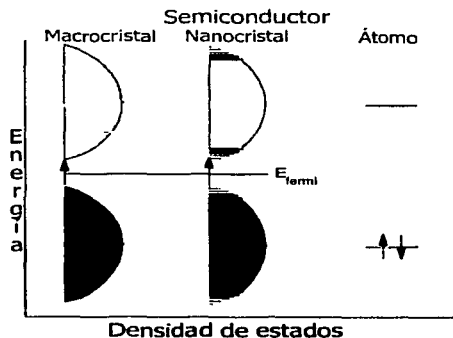


Figura 2.6 Diagrama comparativo de las densidades de estados electrónicos para semiconductores macro y nanocristalinos.

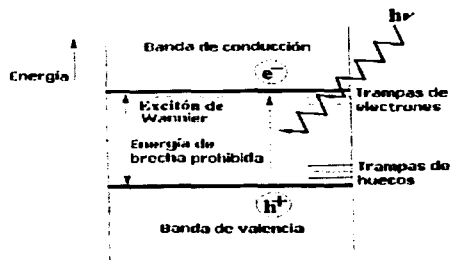
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Usando el modelo simple de una partícula en un pozo de potencial, la diferencia de los niveles de energía para las partículas esféricas puede predecirse ya que es inversamente proporcional al r^2 .¹³

Cuando un electrón se promueve a un estado excitado se genera una carga positiva (hueco) que permanece en la banda de valencia. El electrón y el hueco se mueven de manera libre en un macrocristal. Tanto el hueco como el electrón están asociados por fuerzas coulombicas y tienen una energía de enlace, conocida como excitón de Wannier, la que también se denomina como energía de brecha prohibida ó band gap (Figura 2.7).⁸

En las nanopartículas semiconductoras, a temperatura ambiente el efecto del confinamiento modula las energías posibles del excitón, manifestándose con cambios muy pronunciados en las propiedades del material. Así con el decremento del tamaño de la partícula el valor de energía de brecha prohibida o del excitón de Wannier aumenta y los valores máximos de las longitudes de onda en los espectros de absorción y emisión se desplazan hacia el UV.^{14,15,16}

Otras propiedades que se ven modificadas debido a la reducción de tamaño de las nanopartículas son la disminución considerable de los puntos de fusión, el incremento de C_p y de los potenciales redox, en comparación con el material en forma macrocristalina.¹⁰



ALGO CON FALLA DE ORIGEN

Figura 2.7 Esquema de energía de un semiconductor.

2.3.2.2. Características de la superficie

En estos sistemas la relación superficie - volumen (S/V) aumenta con la disminución del tamaño de partícula. Por ejemplo, una dispersión de plata (Figura 2.8) de concentración de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ teniendo una distribución de tamaño de partícula de $4.46 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$, tiene una relación $S/V = 1.1 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, en tanto que para la misma cantidad equivalente de Ag macrocristalina la relación $S/V = 6.5 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$, claramente puede verse que al disminuir el tamaño de la partícula se incrementa el número de átomos en la superficie (en el caso de una partícula esférica, la relación S/V es inversamente proporcional a su radio, r , $S/V = 3/r$).^{10, 17, 18}

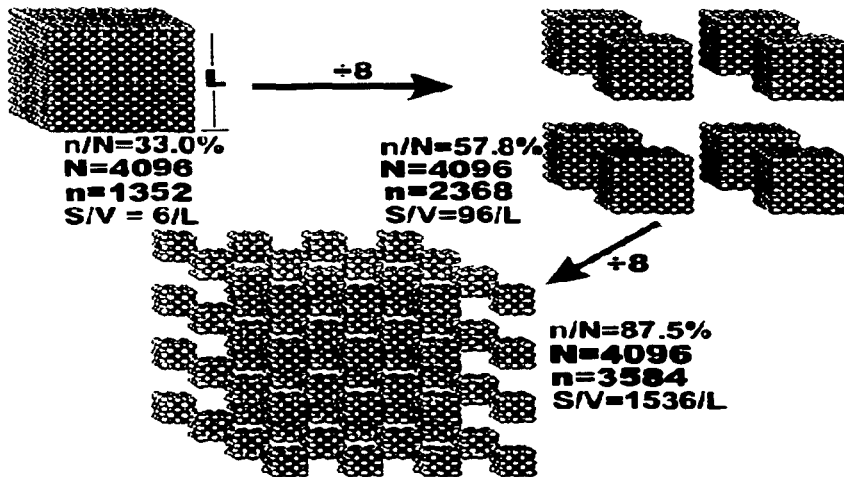


Figura 2.8 Esquema que muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula, donde N es el número total de átomos, n es el número total de átomos en la superficie y L es la longitud de la arista del cubo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Otra de las características que exhiben las nanopartículas es que el número de átomos en su superficie es comparable al número de átomos localizados en el interior de las mismas.⁸

El gran número de átomos metálicos que se ubican en la superficie de las nanopartículas tienen valencias insaturadas, es decir, tienen incompletas sus esferas de coordinación por lo que estas superficies son extremadamente reactivas. Por lo tanto diversas especies químicas pueden enlazarse, generando trampas de electrones y de huecos. Esta gran cantidad de superficie expuesta hace que las nanopartículas exhiban propiedades catalíticas superiores a las de los materiales macrocristalinos.¹⁰

2.3.3. Producción de nanopartículas y métodos tradicionales de síntesis de dispersiones coloidales de magnetita.

Existen diversos métodos empleados en la síntesis de nanopartículas, como son la condensación a partir de la fase vapor, y las técnicas litográficas por los cuales generalmente se obtienen partículas con tamaño mayor a 100 nm, también entre los métodos se encuentran la ablación con LASER, radiólisis, y otras más. Sin embargo, una de las mejores técnicas para preparar nanopartículas es a través de la formación de dispersiones coloidales; por este método se obtienen nanopartículas con un tamaño menor a los 100 nm. Además, es un método de síntesis en dispersión líquida que no requiere de instrumentación sofisticada y la formación de dispersiones diluidas permite controlar las dimensiones del cúmulo formado. Tiene la ventaja del acceso a una gran variedad de materiales, gracias al fácil manejo de los coloides. Es posible caracterizar los materiales obtenidos mediante técnicas accesibles para los químicos como son las espectroscopías electrónicas de absorción y emisión, NMR, EPR, masas, electrospray, técnicas electroquímicas y otras más.

Adicionalmente es posible obtener películas finas de nanopartículas a partir de las dispersiones coloidales (La definición, clasificación y estabilidad de las dispersiones coloidales son descritos en mayor detalle en el trabajo de tesis de Omar Hernández Segura.¹⁸)

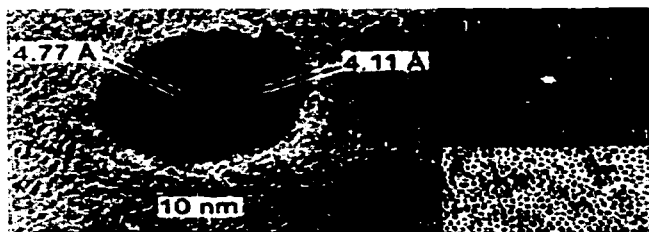
Este método debe de reunir dos requerimientos básicos para que el sistema sea monodisperso: prevenir la coagulación y/o la recristalización de las partículas. En el caso de dispersiones coloidales acuosas, si la precipitación se lleva a cabo a pH lejanos al punto de carga cero (PZC), la coagulación puede prevenirse por la repulsión de las capas eléctricas.¹⁹

La síntesis de partículas ultrafinas de los óxidos de hierro con dimensiones nanométricas requiere del uso de técnicas más especializadas que las de los cristales más grandes. Para las nanopartículas de maghemita, por ejemplo, la precipitación se lleva a cabo a pH de 2 en disoluciones acuosas. Alternativamente, una fuerza repulsiva puede darse por la interacción en la superficie de agentes protectores o modificadores de la superficie de las partículas.¹

Haciendo una revisión bibliográfica se han encontrado algunos métodos generales para la obtención de dispersiones coloidales de nanopartículas de magnetita. Cabe mencionar que hasta ahora, la mayoría de los métodos de síntesis informados por los diferentes grupos de trabajo se han realizado en medios acuosos, y en la mayoría de los casos no se hace mención de la estabilidad de las dispersiones coloidales obtenidas; en los artículos que se menciona la estabilidad, ésta no va mas allá de un par de semanas.

Un método variante en la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro es el que Alivisatos y su grupo de trabajo informan²⁰; utilizando como precursor un complejo denominado cupferrón $MxCupx$ (M: ión metálico; cup: N-nitrosufenilhidroxilamina, $(C_6H_5N(NO)O^-)$), donde el ión metálico está coordinado de manera bidentada con los átomos de oxígeno del ligante. La preparación del

precursor metálico se lleva a cabo a partir de disoluciones acuosas del ión metálico a un pH específico y la sal de amonio del N-nitrosofenilhidroxilamina. Para la síntesis del óxido de hierro calientan 7 g de trioctilamina a 100°C por 1-1.5 h y burbujeando con Ar a 20 mTorr para remover el oxígeno. Una solución 0.3 M de FeCup_3 en octilamina es tratada de la misma manera pero calentada a 60°C. La reacción comienza con la inyección rápida de 4 mL de la disolución de FeCup_3 a la trioctilamina a una temperatura de 300°C bajo agitación vigorosa y en atmósfera de Ar. La disolución resultante es calentada por 30 minutos a 225°, una vez transcurrido este tiempo la solución es enfriada para parar la reacción. Por este método de síntesis obtienen nanopartículas con una tamaño promedio de 10.0 ± 1.5 nm. La caracterización de la dispersión coloidal la realizan por TEM (Figura 2.9)



TEM con
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.9 Micrografía obtenida por TEM de una nanopartícula aislada y obtenida por el método de Alivisatos. Las distancias interplanares calculadas corresponden a los planos (113) y (201) de la maghemita tetragonal ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A la derecha en la parte superior se presenta la transformada de Fourier obtenida por el procesamiento de la micrografía anterior. Abajo a la derecha, imagen de una monocapa de nanopartículas de maghemita con un tamaño promedio de 10.0 ± 1.5 nm.

De los métodos de síntesis en dispersiones coloidales acuosas para la magnetita encontramos informados:

- I) La oxidación parcial de Fe(II) con KNO_3 bajo condiciones alcalinas a una temperatura de 90°C.^{1,21}
- II) Reducción parcial de FeCl_3 con Na_2SO_3 , antes de la alcalinización con amoniaco acuoso, donde la relación $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{SO}_3^{2-}]$ es igual a 3.²²

- III) Uno de los métodos más comunes en la síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas de magnetita está basado en la precipitación de mezclas de Fe^{3+} y Fe^{2+} manteniendo una relación 2:1 respectivamente en medios fuertemente básicos.²³ Así pues en los diferentes trabajos las variantes entre uno u otro consiste en uso de diversos estabilizadores de superficie que previenen la agregación de las partículas.^{24,25}

Es importante mencionar que las propiedades morfológicas de nanopartículas en dispersión coloidal (es decir la obtención de nanopartículas de magnetita) están fuertemente influenciadas por variables como son el pH, temperatura, la relación entre las concentraciones de los reactivos, la naturaleza de los contraiones presentes, el tipo de oxidación o reducción, según sea el caso.

2.4. Agentes modificadores de superficie

Debido a la inestabilidad de los coloides se recurre ya sea a la estabilización electrostática o estérica mediante el uso de especies químicas modificadoras de superficie que evitan la aglomeración de las nanopartículas, controlando con ello su tamaño. Adicionalmente estos modificadores pueden influir en las propiedades ópticas. Las moléculas utilizadas como modificadores de la superficie de las nanopartículas sintetizadas en este trabajo son: iones citrato, 2-etilhexanoato y dendrímeros PAMAM de la generación 2.5.

2.4.1. Citrato de sodio

Un agente modificador de superficie utilizado exitosamente en la síntesis de nanopartículas metálicas ha sido el citrato de sodio, el cual se ha aplicado en la preparación de nanopartículas metálicas de plata.²⁶

El ion citrato es un secuestrante que forma complejos solubles con los iones metálicos. Están informados los valores de las constantes de formación del ácido cítrico con diferentes iones metálicos. En particular, se conocen las constantes de asociación con el ión Fe^{3+} cuyo valor es de $10^{11.50}$ y para el Fe^{2+} $10^{4.4}$, a 25°C .²⁷ Como puede observarse la afinidad por los iones Fe^{3+} es considerablemente mayor que para los iones Fe^{2+} , en disoluciones acuosas.

2.4.2. Tensoactivos

Los agentes tensoactivos o surfactantes tienen una característica estructural en común, son moléculas anfifílicas conformadas por dos partes distintas: un fragmento hidrofóbico y un fragmento hidrofílico. Generalmente las unidades hidrofóbicas son cadenas o anillos de hidrocarburos, o ambos, las unidades hidrofílicas son grupos polares tales como los grupos carboxílico, sulfato o sulfonato, ó en tensoactivos no iónicos varios grupos hidroxilo o éter. La naturaleza dual de estas moléculas les permite formar una capa mononuclear adsorbida en la interfase.

Los tensoactivos pueden clasificarse en aniónicos, catiónicos, anfotéricos y no iónicos. Los agentes aniónicos son aquellas moléculas en las que la parte hidrofílica se encuentra cargada negativamente en disolución, incrementando su carácter electrodonador, que los hace interaccionar con átomos o moléculas con cierta densidad electropositiva. Los más utilizados son los que presentan iones carboxilato (sales de ácidos carboxílicos). Los cationes más comunes asociados al ión carboxilato son el sodio, el potasio, el amonio y la trietanolamina, mientras que la longitud de la cadena varía, esta última es en gran medida responsable del grado de solubilidad en agua.^{28,29}

2.4.3. Dendrímeros

Desde hace 20 años ha surgido un interés en la química de ciertos polímeros orgánicos hiper ramificados conocidos como dendrímeros, los cuales se diferencian de los polímeros clásicos principalmente debido a la estructura que presentan. Los polímeros clásicos son cadenas lineales monodimensionales, en tanto que un dendrímero es una macromolécula tridimensional de construcción arborescente.

Su estructura se representa en el esquema 2.10 a), en donde hay un punto central denominado *core* ó núcleo del cual emergen las ramas ó dendrones; cada dendrón contiene centros de ramificación en los que continúa creciendo la molécula hasta los grupos terminales. Cada nueva capa construida sobre las viejas ramas se llama generación.³⁰

En el caso de los dendrímeros del tipo poliamidoamina (PAMAM) cuando el grupo terminal es una amina hablamos de dendrímeros de generaciones enteras (Figura 2.10 b), pero cuando los grupos terminales son carboxilos éstos forman dendrímeros de generaciones intermedias (Figura 2.10 c)).³¹

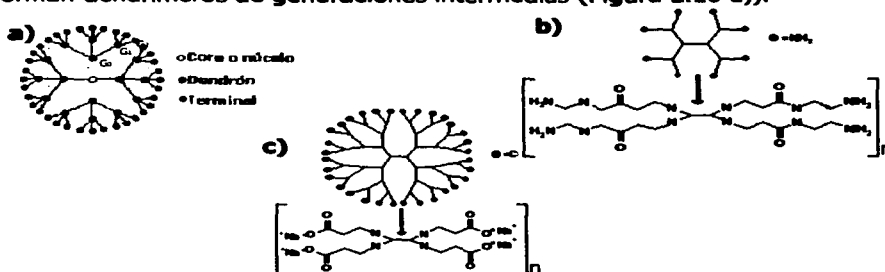


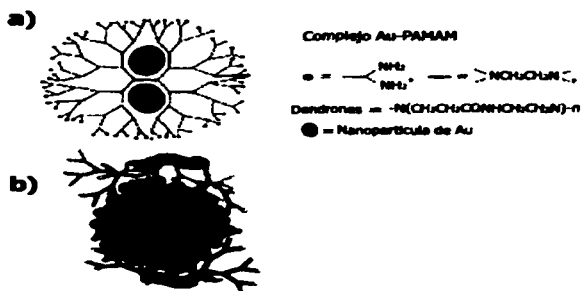
Figura 2.10 a) Estructura esquemática de un dendrímero b) Representación esquemática de un dendrímero PAMAM G₁ c) Representación esquemática de un dendrímero PAMAM G_{2,5}

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Los dendrímeros de generaciones pequeñas tienden a existir en forma abierta, en tanto que los de generaciones grandes obtienen una estructura esférica tridimensional que claramente se diferencia de los polímeros lineales.

Existen dos estrategias para preparar nanopartículas en matrices dendríméricas:

- 1) La generación *in situ* de las nanopartículas, en donde casi siempre se utilizan dendrímeros de generaciones grandes. La síntesis de nanopartículas se lleva a cabo en el interior del dendrímero y las ramas actúan como separadores entre las nanopartículas. (Figura 2.11 a)).³²
- 2) Mezclado de soluciones de dendrímeros con nanopartículas previamente sintetizadas. Los dendrímeros actúan para controlar la formación de nanopartículas bien definidas, limitando la agregación entre ellas. La figura 2.11b) trata de representar una nanopartícula recubierta por estas moléculas.³³



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Figura 2.11 a) Representación esquemática de un nanocompuesto Au-Dendrímérico (PAMAM G₅)
b) Representación esquemática de la estabilización de nanopartículas de magnetita por Dendrímicos (PAMAM G_{2.5}.)

2.5. DMSO (dimetil sulfóxido)

El disolvente empleado en la síntesis de nanopartículas es el DMSO, éste es un disolvente orgánico que ha sido utilizado exitosamente en la preparación de

puntos Q de CdS³⁴, Ag³⁵ y ZnO¹⁷ con tamaños de partícula pequeños y con una distribución de tamaños estrecha.

El DMSO es líquido a temperatura ambiente, proviene de productos naturales, no tóxico, incoloro, aprótico, dipolar, con un peso molecular de 78.16 g/mol.

La molécula del DMSO tiene una estructura piramidal con oxígeno y azufre y los átomos de carbono en las esquinas. El valor promedio del enlace S-O cuando el DMSO está solvatado en agua es de 1.495Å³⁶, lo que hace a la molécula muy polar. La constante dieléctrica es grande, lo que le permite separar con facilidad las cargas, solubilizando así sólidos iónicos, compuestos polares y polarizables.³⁷

Debido a la densidad electrónica reforzada y a la disponibilidad estérica del átomo de oxígeno el DMSO solvata cationes en general. Un gran número de sales metálicas son solvatadas, en donde el catión está rodeado por 1 y hasta 8 moléculas de DMSO. La fuerza de solvatación de los cationes con el DMSO es tan fuerte como la fuerza de solvatación con agua. Ambos ligantes (DMSO y H₂O) pueden ser intercambiados frecuentemente variando su concentración.³⁸

Generalmente la basicidad del DMSO radica en la densidad electrónica del átomo de oxígeno que actúa como donador de electrones. El DMSO forma sales cristalinas con ácidos apróticos fuertes y se coordina con ácidos de Lewis. Esta propiedad coordinante lo hace formar complejos con iones metálicos.³⁸

El DMSO tiende a participar como aceptor en la formación de puentes de hidrógeno. Lindberg³⁸, ha estimado que la interacción entre el hidrógeno del agua y el DMSO es tres veces mas fuerte que la interacción entre moléculas de agua.

Stewart & O'Donnell³⁹ mostraron que la reactividad de los iones hidroxilo en disoluciones acuosas de DMSO aumenta con el incremento de su concentración.

Este es el resultado esperado si el DMSO compite por las moléculas de agua que solvatan al ión hidróxido, esta competencia decremanta la esfera de solvatación del ión hidróxido, aumentando su nivel de energía y actividad.

El DMSO es miscible en agua en todas las proporciones además de que es muy higroscópico. Presenta el siguiente equilibrio

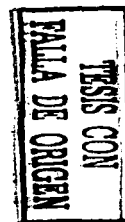


Debido a éste las mezclas DMSO-H₂O son básicas. El carácter básico de la mezcla es inversamente proporcional a la cantidad de agua.⁴⁰

Algunas propiedades físicas del DMSO se ilustran en la Tabla 2.4.^{38, 41}

Tabla 2.3. Algunas propiedades físicas del DMSO.

Propiedad	Valor
Masa molar (g/mol)	78
Punto de fusión (°C)	18.55
Punto de ebullición (°C)	189.0
Entalpía de fusión (Kcal/mol)	3.43
Entalpía de vaporización (Kcal/mol)	12.64
Capacidad Calorífica a 25°C (Kcal/mol)	0.0546
Densidad a 25°C (g/mL)	1.0958
Constante dieléctrica a 25°C	46.7
Momento dipolar a 20°C (D)	4.3
Índice de refracción a 25°C	1.4773
pK _a	31.3
Conductividad a 20°C (Ω ⁻¹ •cm ⁻¹)	3 X 10 ⁻⁸
Viscosidad a 25°C (cp)	1.99
Tensión superficial a 25°C (dn/cm)	42.86



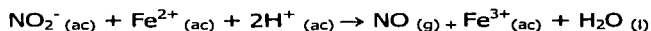
2.6. Óxido nítrico

El nitrógeno forma óxidos en distintos estados de oxidación Tabla 2.5 de los que el N₂O, NO y NO₂, se encuentran en concentraciones apreciables en la atmósfera. Los equilibrios que están relacionados en la formación del N₂O₃, N₂O₄ y N₂O₅ están marcadamente desplazados a favor de la disociación de estos compuestos a las presiones y temperaturas de la atmósfera.⁴²

Tabla 2.4. Óxidos de nitrógeno (NO_x)

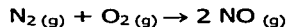
Óxido	Fórmula	Estabilidad en la atmósfera
Óxido de dinitrógeno	N ₂ O	Estable
Óxido de nitrógeno	NO	Estable
Trióxido de dinitrógeno	N ₂ O ₃	Inestable N ₂ O ₃ → NO + NO ₂
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	Estable
Tetraóxido de dinitrógeno	N ₂ O ₄	Inestable N ₂ O ₄ → 2NO ₂
Pentaóxido de dinitrógeno	N ₂ O ₅	Inestable N ₂ O ₅ → N ₂ O ₃ + O ₂

En particular el NO es un gas incoloro, inodoro que se puede preparar en el laboratorio al hacer reaccionar nitrato de sodio con un agente reductor como Fe²⁺, en un medio ácido.⁵



Las fuentes de emisión naturales de NO comprenden procesos biológicos de combustiones por fijación del N₂ al O₂ atmosférico en el ciclo del nitrógeno, a través de fenómenos atmosféricos como son las descargas eléctricas y a la actividad volcánica entre otros. El origen artificial del NO se da a través de la actividad humana que colabora con fuentes artificiales como son: la combustión a altas temperaturas de los derivados del petróleo, tanto en generadores de calor como en los vehículos, de las fábricas de compuestos nitrogenados, fertilizantes y explosivos.⁴³

El NO es considerado como un contaminante primario que se forma en los procesos de combustión a altas temperaturas, cuando el oxígeno y el nitrógeno atmosférico, se combinan de acuerdo con la siguiente reacción endotérmica:

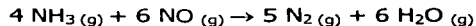


a temperaturas de 1130 a 1330°C el NO se descompone en sus elementos:^{44,45}

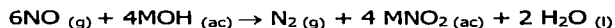
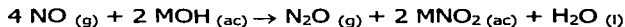


TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Reacciona con compuestos que contienen nitrógeno como NH_3 para producir N_2 :



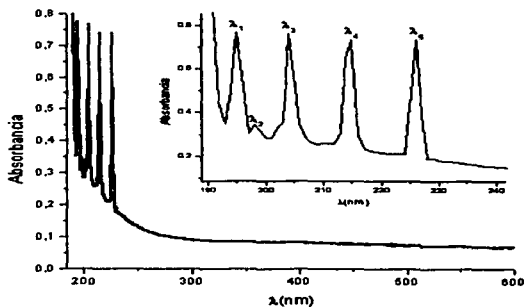
Puede reaccionar con hidróxidos de metales alcalinos y formar N_2O y N_2 ⁴⁵



La molécula de NO tiene la siguiente configuración electrónica $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\sigma_2 \pi)^6 (\pi^*)$ el electrón π^* no apareado hace paramagnética a la molécula y en parte anula el efecto de los electrones de enlace π . Por tanto, el orden de enlace es de 2.5, su constante dieléctrica es de 0.2, el momento dipolar de 0.153 D y la energía de disociación de 6.30 eV. El primer potencial de ionización es 9.25 eV, la susceptibilidad magnética (293K) 1.46×10^{-3} c.g.s., el momento magnético (296K) 1.837MB. ^{45, 46, 47} La solubilidad de NO en DMSO presenta un valor de $0.03 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$. ⁴⁶

El electrón en el orbital π^* se pierde con cierta facilidad ($\Delta H_{\text{ion}} = 891 \text{ KJmol}^{-1}$) para dar el ion nitrosonio NO^+ , el cual posee importantes características químicas. Debido a que el electrón que se elimina procede de un orbital de antienlace, el enlace en el NO^+ es más fuerte que en el NO la longitud de enlace disminuye en 0.09Å. El ion NO^+ es isoelectrónico con el CO, y al igual que el CO, forma enlaces con los metales. ⁴⁷ En muchos casos, la transferencia de un electrón del NO al metal con la consecuente formación de NO^+ además de la donación de un par de electrones del nitrógeno al metal dan lugar a la formación de compuestos como $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ y $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ que son muy estables. ⁴⁷ En la figura 2.12 se muestra el espectro de absorción en la región UV-vis del NO seco y en la 2.13 el del NO disuelto en DMSO. La disolución no absorbe en la región del visible, pero a 416 nm comienza a absorber, apareciendo 7 bandas

características en la región del UV, cuyas posiciones son: $\lambda_1 = 320$, $\lambda_2 = 332$, $\lambda_3 = 340$, $\lambda_4 = 350$, $\lambda_5 = 362$, $\lambda_6 = 376$ y $\lambda_7 = 392$ nm. Estas bandas que son características del NO aparecen desplazadas hacia el rojo 166 nm con respecto al gas seco lo que implica una disminución de 2.323 eV y 0.049 eV respectivamente, en la diferencia de energía entre el último orbital ocupado (π^*) y el último desocupado (σ^*).¹⁸



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 2.12 Espectros de absorción electrónica en la región UV-vis del NO gaseoso y seco.

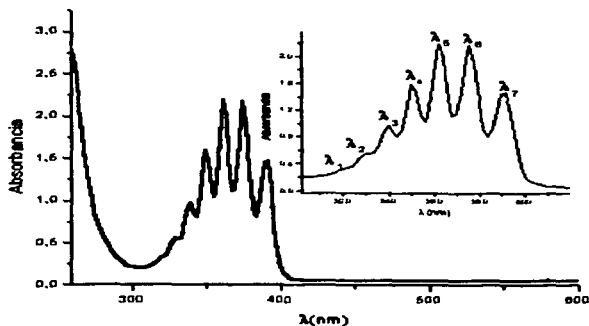


Figura 2.13 Espectros de absorción electrónica en la región UV-vis del NO en disuelto en DMSO.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

Las nanopartículas de los diferentes óxidos de hierro han adquirido recientemente un gran interés, en particular la magnetita, debido a sus propiedades fisicoquímicas entre las que destacan las magnéticas y las catalíticas, las que difieren del mismo material macrocristalino que como ya se mencionó son dependientes del tamaño de partícula. Entre las aplicaciones de los óxidos de hierro están: el diseño de dispositivos electromagnéticos para el almacenamiento de información para las que se requiere la formación de películas finas de nanopartículas^{47,48,49}, catálisis, el desarrollo de medicamentos, en pigmentos, en cerámicas, en refrigeración magnética y ferrofluidos. Los polvos de los óxidos de hierro se emplean como pigmentos rojos, como agentes anticorrosivos y recientemente se ha estudiado su aplicación como sensores de gases. También han sido extensamente estudiados como semiconductores del tipo n, lo cual permite su uso en la conversión de energía solar. En todas estas aplicaciones es necesario tener un buen control del tamaño.^{50,51,52}

Por otro lado, desde hace ya algunos años se ha venido informando sobre la afinidad del NO por el hierro de algunos sistemas biológicos como ocurre con las metaloenzimas que controlan la relajación muscular. También desde el siglo XIX se conoce la gran afinidad que tienen los cationes Fe (II) y Fe (III) por el NO, al formar complejos estables, como por ejemplo las sales roja y negra de Roussin.⁵³

El NO es considerado un contaminante primario de la atmósfera que se forma en los procesos de combustión en la industria y en los motores de combustión interna, su importancia radica en el hecho de que se trata de un precursor del resto de los NO_x que son considerados como contaminantes atmosféricos importantes por ser responsables de la lluvia ácida, el smog y el O₃. Con este panorama del tema se han propuesto los siguientes objetivos de esta tesis de licenciatura:

3. Planteamiento del problema y objetivos

- Sintetizar a partir de la aproximación coloidal nanopartículas de óxido de hierro Fe_3O_4 (magnetita) utilizando como disolvente DMSO.
- Obtener nanopartículas con un tamaño menor a los 10 nm y una distribución de tamaños de partícula estrecha.
- Evaluar el efecto de diferentes modificadores de superficie tales como los iones citrato, 2-etilhexanoato y dendrímeros PAMAM generación 2.5, sobre el tamaño y la distribución de las nanopartículas.
- Realizar la caracterización de esas dispersiones utilizando las espectroscopías de absorción y emisión electrónica en la región UV-visible, HR-TEM, difracción electrónica.
- Llevar a cabo un estudio de las interacciones entre NO gaseoso y las dispersiones de nanopartículas de magnetita.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Material de vidrio

El material de vidrio fue previamente lavado con HNO_3 1:1, detergente Alconox y enjuagado con agua ultrapura (18M Ω , obtenida de un sistema desionizador Easy pure).

4.2. Reactivos

Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 (J. T. Baker, 98%).

Argón (Praxair Inc., 99.998%).

Citrato de sodio dihidratado, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%).

Cloruro de calcio anhidro, CaCl_2 (Merck 98%).

Dendrimeros PAMAM Gen 2.5 (Aldrich P.M. 6,267). 20% v/v en MeOH DMSO (Sigma 99.9%).

2-etilhexanoato de sodio $\text{NaC}_8\text{O}_2\text{H}_{15}$ (Aldrich 97%).

Hidróxido de sodio, NaOH (J. T. Baker 98.3%).

Nitrato de hexadimetilsulfóxido de hierro(III), $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$.⁵⁴

Nitrato de hierro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck 99%).

Nitrito de sodio, NaNO_2 (J. T. Baker 99%).

Sulfato ferroso heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker 99.6)

Malla molecular (Linde 4Å).

4.3. Equipos

Los espectros de absorción fueron obtenidos en los siguientes espectrómetros Hewlett Packard 8452A UV-visible y Ocean Optics Model DT1000CE UV/VIS light source (Figura 4.1a) . Los espectros de emisión fueron obtenidos en un espectrofluorómetro Fluoromax, Spex (Figura 4.1b).

Los estudios en HR-TEM fueron realizados en los siguientes microscopios JEOL4000EX operando a 400KV con resolución de 0.17\AA y JEOL 2010 operando a 200 KV con resolución de 1.9\AA (Figura 4.2a). Adicionalmente algunas muestras fueron observadas por TEM en un microscopio JEOL 1200 EXII operando entre 40-120 KV, con resolución de 0.2 nm (Figura 4.2b). La preparación de las muestras de HR-TEM se realizó mediante el depósito de una gota de la muestra sobre una laminilla de cobre recubierta de carbón/collodion.

A partir de las micrografías ampliadas y digitalizadas en las que pudieran observarse por lo menos 50 partículas bien definidas, se determinó la distribución de tamaños de partícula, las partículas fueron medidas con ayuda del programa *Image Tool*.

Utilizando un equipo de medición dinámica de dispersión de luz LASER Malvern HPPS (High Performance Particle Sizer) DLS se determinaron distribuciones de tamaño de partícula de algunas dispersiones coloidales (Figura 4.2c).

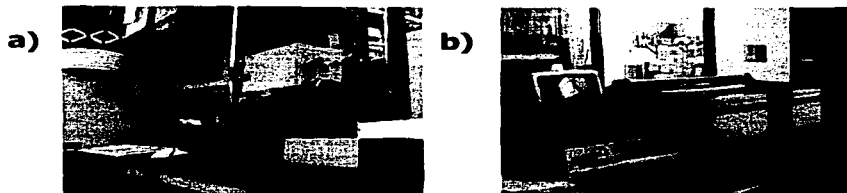


Figura 4.1 Equipos utilizados a) Espectrofotómetro Ocean Optics Model DT1000CE
b) Espectrofluorómetro Fluoromax, Spex.

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

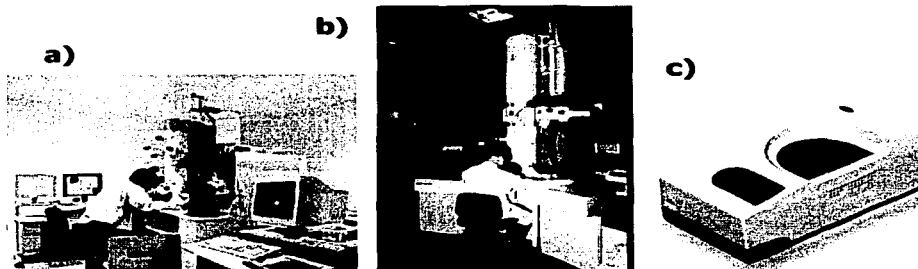


Figura 4.2 Equipos utilizados a) HR-TEM JEOL4000EX b)TEM JEOL 1200EXII c) DLS Malvern.

4.4. Metodología

4.4.1. Preparación de las dispersiones coloidales

El DMSO utilizado en la preparación de las dispersiones coloidales fué previamente calentado a 80°C y burbujeado con Ar de 10 a 15 minutos, con la finalidad de desplazar el oxígeno disuelto en él.

4.4.1.1. Nanopartículas desnudas

Se pesaron 0.00350 g ($\approx 5 \times 10^{-6}$ moles) de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ que fueron disueltos en 10 mL de una solución $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en DMSO. Se adicionaron 14.9 mL de DMSO, por último con agitación constante se adicionaron 0.1 mL de una solución de NaOH 0.1M. El volumen total de reacción fue de 25 mL. Las concentraciones finales de Fe^{3+} , Fe^{2+} y NaOH fueron de $2 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$ y $4 \times 10^{-4}\text{M}$, respectivamente.

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

4.4.1.2. Nanopartículas recubiertas con citratos

Se preparó la dispersión coloidal conteniendo iones citrato en donde se pesaron 0.0350g de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ que fueron disueltos en 10 mL de una solución $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en DMSO. Se adicionaron 14.8 mL de DMSO, con agitación constante, posteriormente se adicionaron 0.1 mL NaOH y finalmente 0.1 mL de una solución $7.5 \times 10^{-2}\text{M}$ de citrato de sodio acuoso. La concentración final de citrato en la dispersión coloidal fue de $3 \times 10^{-4}\text{M}$.

4.4.1.3. Nanopartículas recubiertas con 2-etilhexanoato

El DMSO utilizado en este caso fue preparado con el 3% v/v de H_2O para controlar el contenido de agua en disolución.

Se preparó una disolución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($2.5 \times 10^{-4}\text{M}$) en DMSO. 10 mL de esta última disolución fueron ocupados para disolver 0.00350g $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ manteniendo la agitación constante. Se adicionaron 15 mL de una solución de 2-etilhexanoato de sodio para obtener 25 mL de volumen total. Las concentraciones de Fe^{3+} , Fe^{2+} y 2-ethex fueron de $2 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$ y $9 \times 10^{-4}\text{M}$, respectivamente.

4.4.1.4. Nanopartículas recubiertas con Dendrimeros PAMAM Gen_{2.5}

Se pesaron 0.00350 g de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ que fueron disueltos en 10 mL de una solución $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en DMSO, se adicionan 14.4 mL de DMSO y con agitación constante 0.1 mL de NaOH 0.1M. Finalmente se adicionaron 0.5 mL de una solución de dendrimeros PAMAM Gen 2.5 en metanol, de tal forma que las concentraciones de Fe^{3+} , Fe^{2+} , NaOH y dendrimeros fueron de $2 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$, $4 \times 10^{-4}\text{M}$ y $2 \times 10^{-4}\text{M}$ respectivamente.

Todos los sistemas fueron preparados al menos por triplicado.

4.4.1.5. Espectros de absorción de las sales de partida

La figura 4.3 muestra los espectros de absorción de las sales de partida cada una de ellas disuelta en DMSO y a las concentraciones de trabajo

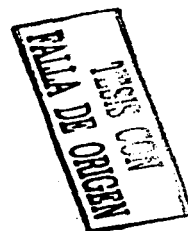
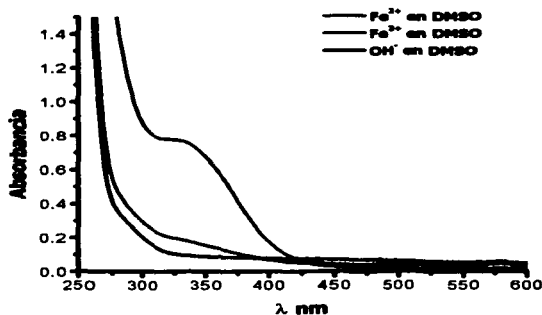


Figura 4.3 Espectros electrónicos de absorción a temperatura ambiente de las sales de partida: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $1 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ $2 \times 10^{-4} \text{M}$; OH^- $4 \times 10^{-4} \text{M}$.

4.4.1.6 Espectros de emisión de las sales de partida

Las figuras 4.4 - 4.6 muestran los espectros de emisión de las sales de partida cada una de ellas disuelta en DMSO y a las concentraciones de trabajo. Excitando a 400nm (Figura 4.4), 350nm (Figura 4.5), y por último a 275 nm (Figura 4.6). Estas longitudes de onda de excitación fueron seleccionadas con base en el espectro de absorción de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas. Las razones se explican de manera más detallada en la sección 5.1.1.2.

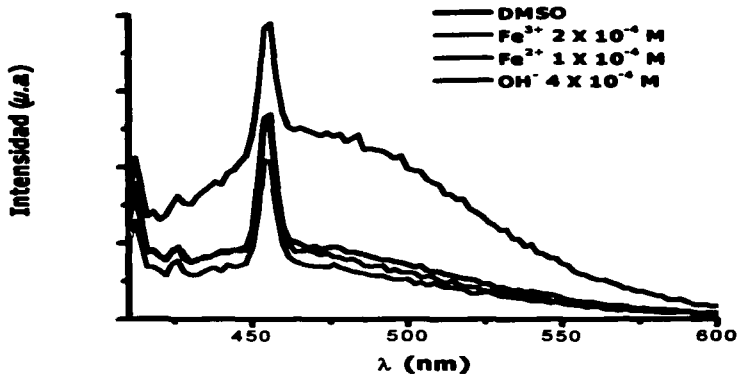


Figura 4.4 Espectros de emisión de las sales de partida a las concentraciones de trabajo disueltas en DMSO. Los espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 400 nm y a temperatura ambiente.

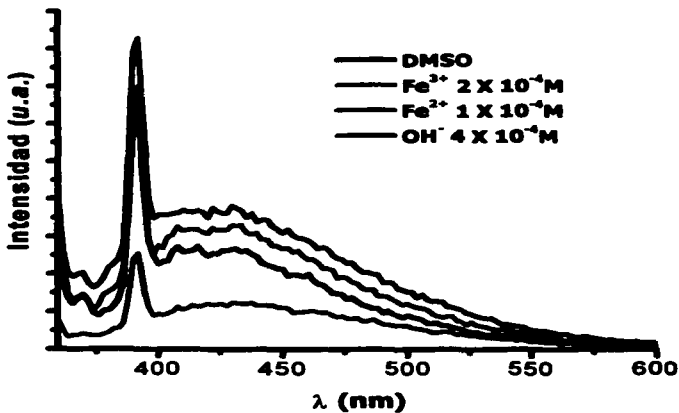


Figura 4.5 Espectros de emisión de las sales de partida a las concentraciones de trabajo disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 350 nm y a temperatura ambiente.

ESTAS CON
FALTA DE ORIGEN

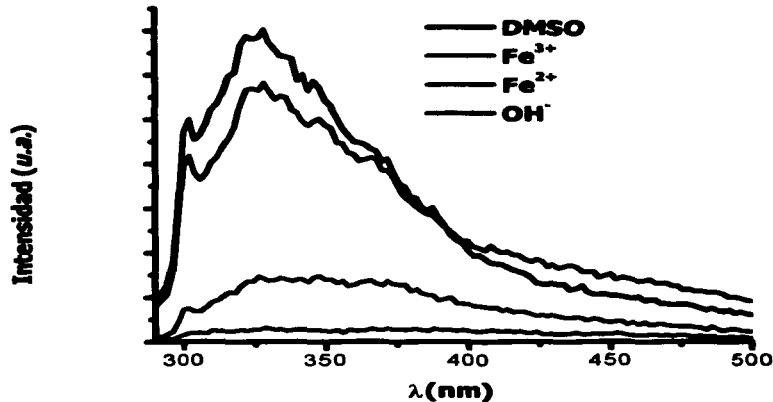
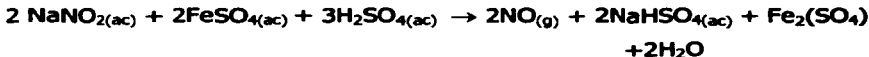


Figura 4.6 Espectros de emisión de las sales de partida a las concentraciones de trabajo disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 275 nm y a temperatura ambiente.

4.4.2. Síntesis de NO

Para la síntesis de NO se recurre a la siguiente reacción:⁵



en donde las cantidades generadas de NO son controladas con la adición de proporciones conocidas de FeSO_4 como reactivo limitante. Para ello se pesan 2.1735 g de NaNO_2 y 8.7576 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En un matraz Kitasato se disuelve el NaNO_2 en 15 mL de agua. Por otro lado, se preparan 25 mL de la disolución de la sal de hierro acidulada con 2.5 mL de H_2SO_4 concentrado, se toma una alícuota de 5 mL y se afora a 50 mL. Las disoluciones utilizadas son saturadas con Ar durante 15 min. En otro matraz Kitasato se coloca malla molecular de 4Å previamente activada, que debe conservarse perfectamente sellado, con ayuda de mangueras de latex se monta el equipo que se muestra

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

en la figura 4.7. La activación de la malla molecular se hace colocándola en una cápsula de porcelana y dentro de una mufla a 500°C, durante 72 hrs. El sistema es lavado con Ar durante 15 min, después se regula su flujo a 0.6 mL/s. Con ayuda de una jeringa se van adicionando cantidades conocidas de FeSO_4 . El NO generado es arrastrado por el Ar hasta la malla molecular en donde se seca para evitar la formación de HNO_3 , el NO seco es arrastrado hasta una celda de cuarzo que contiene 3 mL de DMSO. El O_2 debe ser retirado del sistema para evitar la formación del NO_2 . La celda tiene una pequeña salida para evitar que el sistema se presurice.

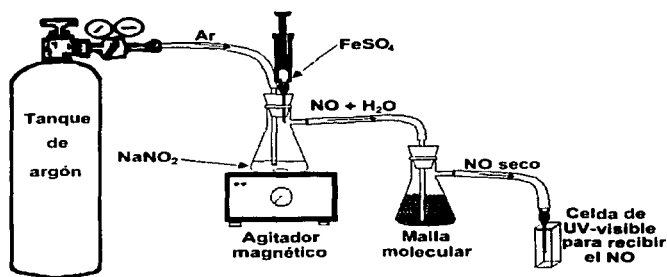
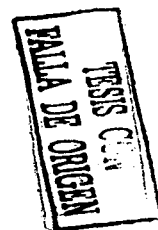


Figura 4.7 Esquema del aparato utilizado en la síntesis de NO.



4.4.3. Interacción entre las dispersiones coloidales de Fe_3O_4 y NO

Para el estudio de la interacción de nanopartículas de magnetita con NO se utilizaron dispersiones coloidales que contienen nanopartículas desnudas de Fe_3O_4 . La interacción entre el NO y las dispersiones coloidales se llevó a cabo en una celda de cuarzo para UV-visible conteniendo 3 mL de dispersión. El NO fue preparado como se mencionó en la sección anterior. El aparato usado es el mismo que aparece en la figura 4.7.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Síntesis de dispersiones coloidales de magnetita

A continuación se presentan los resultados de los cuatro diferentes sistemas estudiados para la obtención de nanopartículas de magnetita.

5.1.1. Dispersiones coloidales sin utilizar modificador de superficie Nanopartículas desnudas

En la literatura se ha informado que uno de los métodos de síntesis de la magnetita se da a partir de la precipitación de mezclas de Fe^{3+} y Fe^{2+} manteniendo una relación estequiométrica 2:1 en medios acuosos básicos. Cabe mencionar que la mayor parte de las síntesis que se han realizado hasta ahora se llevan a cabo en medios acuosos en los cuales se obtienen tamaños de partícula relativamente pequeños y con distribución de tamaños amplia.

Para lograr los objetivos planteados en este trabajo de tesis se decidió hacer la síntesis en DMSO, a partir de mezclas de Fe^{3+} y Fe^{2+} , manteniendo una relación estequiométrica 2:1. Las condiciones alcalinas que son necesarias para la formación de la magnetita se encuentran dadas no sólo por los iones OH^- adicionados, sino también por el equilibrio de hidrólisis que presenta el H_2O en mezclas DMSO/ H_2O .

Las concentraciones bajas, en este caso de 10^{-4} M permiten un mayor control en la formación y el crecimiento de las nanopartículas ya que a las concentraciones de trabajo la saturación es suficiente como para generar los núcleos, los cuales van creciendo ya sea por la incorporación de material disponible en disolución o por la aglomeración de otros cúmulos.

El tamaño de partícula depende de las velocidades con que se generan los núcleos y la velocidad de crecimiento de los mismos, ésta última depende de la cantidad de material disponible, de la viscosidad del medio (que regula la velocidad de difusión de los iones en disolución a la superficie de la partícula), de la facilidad con que los iones se incorporan a la red cristalina, de la adsorción de otras sustancias en la superficie de la partícula en las que actúan como inhibidores del crecimiento y de la agregación partícula-partícula.

En los sistemas coloidales que se estudiaron se presentan interacciones coulombicas entre los iones Fe^{3+} , Fe^{2+} y OH^- que contribuyen a formar el óxido de hierro. Adicionalmente en disolución ocurren interacciones ion-dipolo entre $\text{Fe}^{3+}/\text{DMSO}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{DMSO}$ y OH^-/DMSO e interacciones dipolo-dipolo DMSO/DMSO , así como puentes de hidrógeno $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$.

Las dispersiones coloidales resultantes tienen carácter liofílico debido a la afinidad de las nanopartículas de magnetita por el disolvente. La solvatación de éstas se da gracias al carácter donador del DMSO sobre los átomos de Fe localizados en la superficie. Los cationes Fe(II) y Fe(III) exhiben gran afinidad por el O y S, afinidad que se ve reflejada en la naturaleza al ser clasificado el hierro como elemento litófilo y calcófilo, de manera simultánea.

La figura 4.2 muestra los espectros de absorción de cada una de las sales de partida en concentraciones de 10^{-4}M disueltas en DMSO. El $\text{Fe}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_3$ presenta el mismo espectro de absorción de otras sales de Fe^{3+} , es decir FeCl_3 . La mezcla de sales de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ muestra un espectro de absorción aditivo de cada una de ellas (Figura 5.1), pero una vez que se adiciona la sosa éste cambia rápidamente. La magnetita se forma inmediatamente una vez que se induce la formación de los pequeños núcleos mediante la adición de la base en donde la deslocalización de electrones favorece su formación.

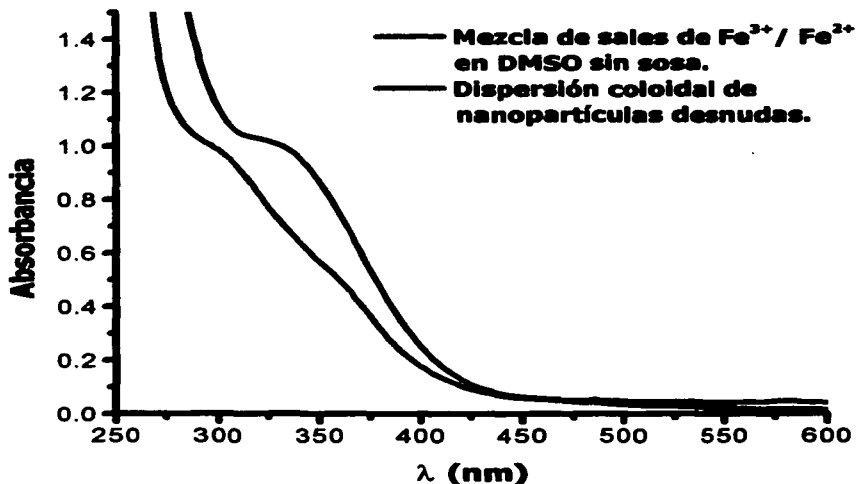


Figura 5.1 Espectros electrónicos de absorción de la mezcla de Fe³⁺/Fe²⁺ en DMSO sin adicionar sosa y de la dispersión coloidal.

5.1.1.1. Espectros de absorción electrónica, en la región UV-visible, de las dispersiones de nanopartículas desnudas.

Hiroshi y sus colaboradores dieron a conocer los espectros de absorción de nanopartículas de magnetita, utilizando como modificador de superficie al alcohol polivinílico (PVA), a diferentes valores de pH (Figura 5.2)⁵⁵. Al comparar estos espectros con los de la dispersión coloidal que nosotros obtuvimos se observa que presentan un comportamiento óptico más o menos similar (Figura 5.3). Debe notarse que la intensidad del espectro de la magnetita obtenido en DMSO parece ser mayor en comparación de los informados por Hiroshi; esto significa que el rendimiento de la reacción también es mayor.

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

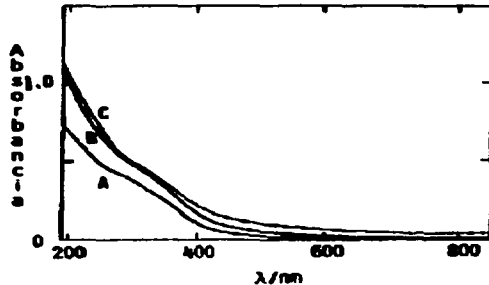


Figura 5.2 Espectros de absorción de magnetita sintetizada a partir de mezclas de soluciones acuosas de Fe^{3+} 10.0mM, Fe^{2+} 5.50mM y utilizando como modificador de superficie al PVA 200mM después de estar a temperatura ambiente por 24 h. A, pH 5; B, pH 8; C, pH 10.5.⁵³

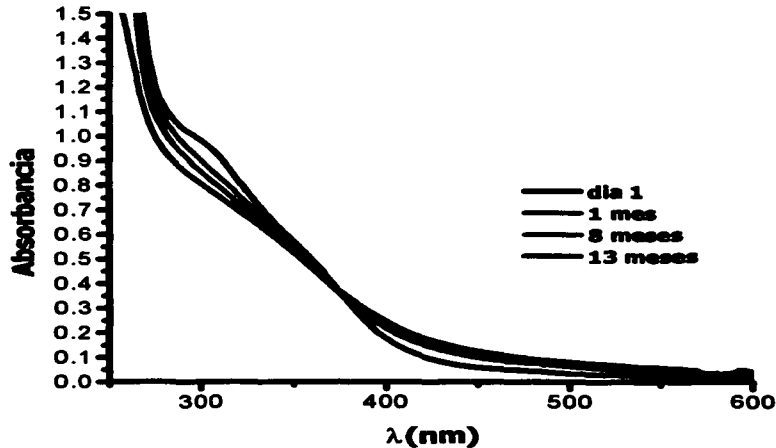


Figura 5.3 Espectros de absorción de una dispersión coloidal de nanopartículas desnudas a lo largo del tiempo, tomados a temperatura ambiente.

La figura 5.3 muestra la evolución de los espectros de absorción electrónica en la región UV-vis del coloide de nanopartículas desnudas a lo largo del tiempo. A partir de estos espectros fue calculado el valor de energía de brecha prohibida 3.01 eV (aplicando la ecuación de Einstein $\Delta E = h\nu$ y el método de intersección

de pendientes). Este valor del bandgap difiere del informado para el material macrocristalino que es de 0.1 eV. Esta diferencia tan notable y su corrimiento hacia el azul es causada por el efecto de cuantización debido a la disminución de tamaño de las partículas. Las nanaopartículas son más duras, electrónicamente hablando, que el macrocristal.

Las nanopartículas dispersas en un medio no se encuentran estáticas sino que manifiestan movimiento browniano, que puede generar colisiones al azar entre las nanopartículas formando aglomerados, lo que ocasionaría un corrimiento del borde de absorción hacia el rojo a medida que incrementa el tamaño. En el caso de esta dispersión coloidal de nanopartículas desnudas el valor de energía de brecha prohibida no cambia de manera significativa a lo largo del tiempo lo que indica que la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas es estable al menos por más de un año. (Tabla 5.1).

	Borde de absorción (eV)	% Variación
1° día	3.01	--
1 mes	2.99	0.6%
8 meses	2.98	0.99%
13 meses	2.96	1.66%

TESIS CON
FALTA DE ORDEN

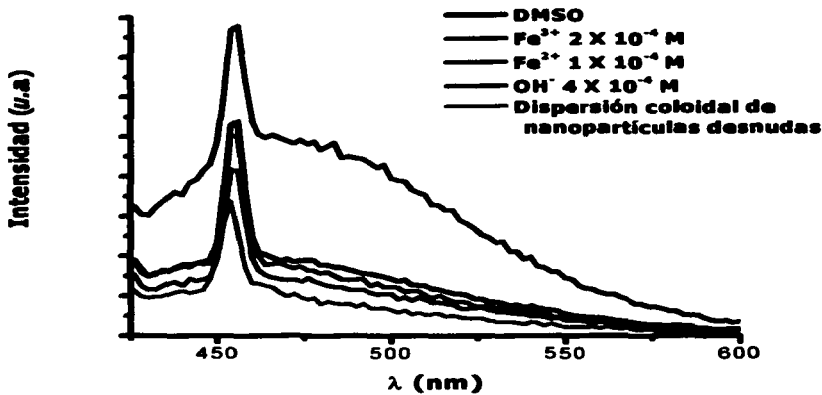
Tabla 5.1. Variación del borde de absorción con respecto al tiempo de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas.

5.1.1.2. Espectros de emisión

A partir de los espectros de emisión puede obtenerse información valiosa acerca de la superficie y de la configuración electrónica del fluoróforo, así como de la naturaleza y de la topología de la superficie de las nanopartículas. A continuación se muestran los espectros de emisión de la dispersión coloidal de las nanopartículas desnudas a diferentes longitudes de onda de excitación, el criterio con el cual éstas fueron seleccionadas se basó en el espectro de

absorción; generalmente se excita a una λ en donde el valor de absorción sea el máximo.

En este caso el espectro de absorción de la dispersión coloidal de magnetita no presenta claramente un máximo; por tal razón se decidió que las longitudes de onda de excitación fueran una cercana al borde de absorción (400 nm) a una λ intermedia (350 nm) y a una λ lo más próxima posible al máximo (275 nm).

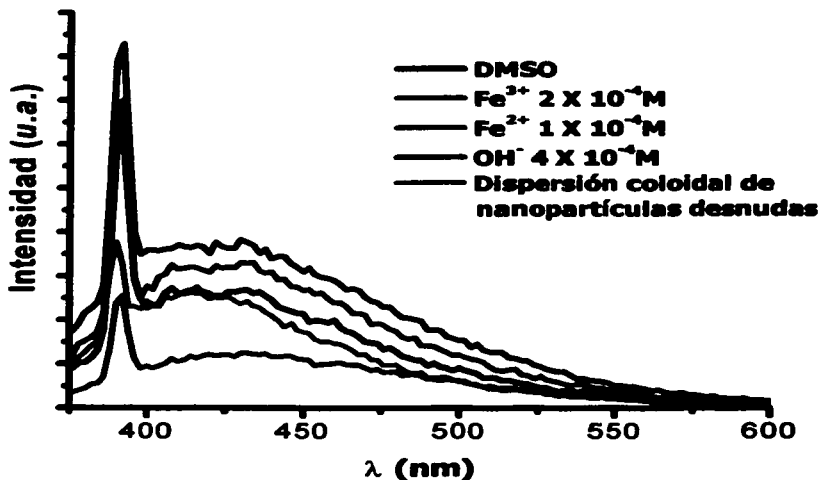


TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Figura 5.4 Espectros de emisión de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Los espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 400 nm y a temperatura ambiente.

A una longitud de onda de excitación de 400 nm la dispersión coloidal emite muy poco (Figura 5.4) debido a que la λ de excitación es muy cercana al borde de absorción. Así mismo, se muestran las emisiones de cada una de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y a esta misma longitud de onda de excitación. El Fe^{3+} manifiesta una intensidad de emisión que corresponde 1.2 veces la emisión de la dispersión coloidal; en tanto que el Fe^{2+} lo hace 1.5 veces, lo sigue el DMSO con 1.6 veces, y el que emite mayormente a esta λ es

el OH^- con 4.2 veces la emisión de la dispersión coloidal, lo que puede deberse al contenido de agua en esta solución.



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Figura 5.5 Espectros de emisión de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 350 nm y a temperatura ambiente.

A una λ excitación de 350 nm (Figura 5.5) la solución que menos emite es la de Fe^{3+} , seguida por la dispersión coloidal que presenta el doble de emisión que la primera, el DMSO emite casi en la misma proporción que la dispersión coloidal, 2.1 veces la emisión del Fe^{3+} , en tanto que el Fe^{2+} emite 2.5 veces más que el Fe^{3+} y por último el OH^- que lo hace 2.9 veces.

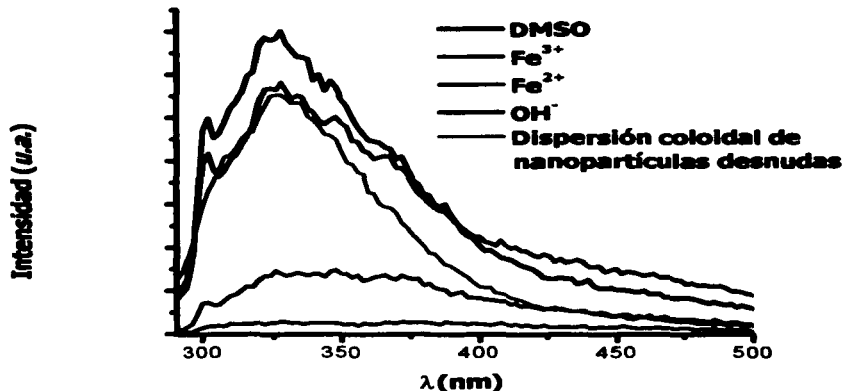


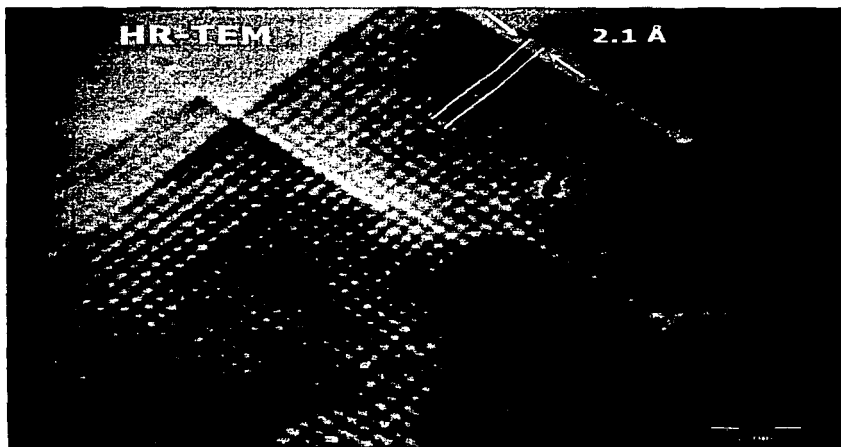
Figura 5.6 Espectros de emisión de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 275 nm y a temperatura ambiente.

Cuando la longitud de onda de excitación es de 275 nm (Figura 5.6) se observa el siguiente comportamiento, el Fe^{3+} sigue siendo el que menos intensidad de emisión presenta, seguido por el Fe^{2+} 4.5 veces; para el caso de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas se observa una emisión 17.51 veces mayor que la del Fe^{3+} , el OH^- con 18.4 veces y por último el DMSO con 22.1 veces. El perfil del espectro de las nanopartículas desnudas es casi el mismo que del DMSO, aunque menos intenso. Esto puede significar que el DMSO interactúa con la superficie de las nanopartículas desnudas.

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

5.1.1.3. Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas obtenidas sin utilizar modificador de superficie (dispersión coloidal de nanopartículas desnudas).

Una de las técnicas que permite la determinación de la estructura y por consiguiente es de gran ayuda en la caracterización de las nanopartículas es la microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés). A partir de la micrografía mostrada en la figura 5.7 fue posible calcular la distancia interplanar cuyo valor es de $2.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$, valor que corresponde con la distancia para el plano (4,0,0) de la magnetita, plano que también aparece en la maghemita, ya que ambas fases tienen el mismo arreglo cristalino que es cúbico^{56,57}. La figura muestra un apilamiento de cristales con forma cúbica donde las facetas de cada cristal están bien definidas. Cabe mencionar que esta micrografía muestra resolución y es por lo tanto de gran calidad.



TEM CON
PALLA DE ORIGEN

Figura 5.7 Micrografía de nanocristales de óxido de hierro orientado en la dirección [100], teniendo como muestra a la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas después de 6 meses de preparación.

En la figura 5.8 puede observarse una nanopartícula aislada que claramente presenta una forma esférica. La micrografía fue tomada después de un par de días de haber sintetizado la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas dicha micrografía fué sometida a procesamiento obteniéndose la transformada de Fourier que se muestra en la figura 5.9. Las distancias interplanares calculadas fueron de 1.44 Å y 2.1 Å que corresponden a las familias de planos con índices {4,4,0} y {4,0,0} respectivamente, para las fases de magnetita y maghemita.^{54, 55}

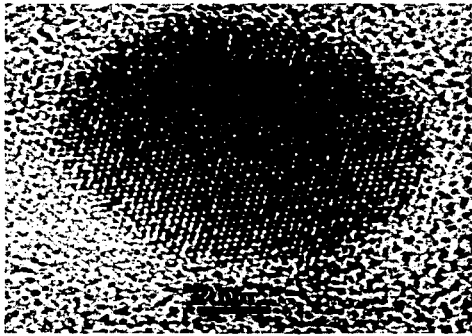


Figura 5.8 Micrografía de una nanopartícula esférica obtenida por HR-TEM teniendo como muestra una dispersión coloidal recién sintetizada.

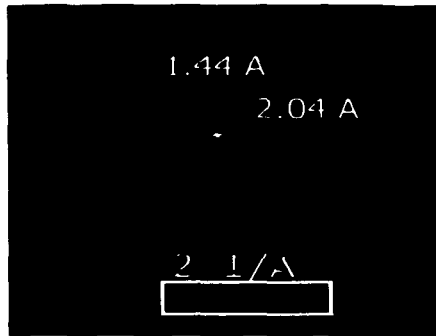


Figura 5.9 Transformada de Fourier obtenida por el procesamiento de la micrografía presentada en la figura 5.8.⁵⁸ Las distancias 1.44 Å y 2.1 Å corresponden a las familias de planos con índices {4,4,0} y {4,0,0} respectivamente de las fases de magnetita y maghemita.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

5.1.1.4. Determinación de la distribución de tamaños de partícula.

La figura 5.10 muestra una micrografía obtenida mediante la microscopía de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés) en donde se observa un conjunto de aglomerados de nanopartículas.



Figura 5.10 Micrografía obtenida por TEM en donde se observan aglomerados de nanopartículas de magnetita, teniendo como muestra la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas después de 8 meses de haber sido sintetizada.

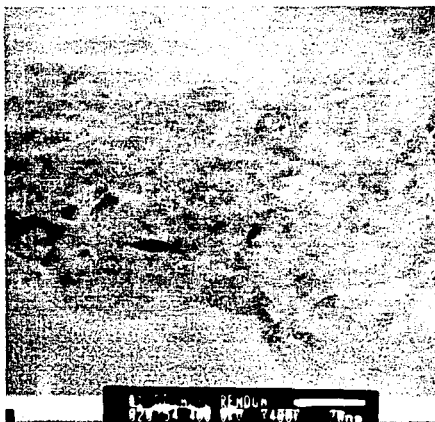


Figura 5.11 Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas desnudas después de 6 meses de preparación.

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

La figura 5.11 corresponde a una micrografía obtenida por HR-TEM en la cuál se obtiene una mayor resolución y donde puede verse un aglomerado de nanopartículas definidas; a partir de esta micrografía una vez analizada y procesada se determinó la distribución de tamaños de partícula, la imagen fue analizada por medio del programa *Imagen Tool*.⁵⁹ El análisis estadístico se realizó de una población de 50 nanopartículas, las cuales presentaron un tamaño promedio de 6.97 nm y una desviación estándar de 2.27 nm. (Figura 5.12).

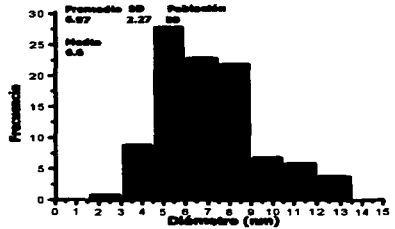


Figura 5.12 Distribución de tamaños de partícula de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas.

La figura 5.13 muestra una comparación de la distribución y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas en este trabajo y los informados por otros grupos de investigación. Puede notarse que se tiene una distribución estrecha de tamaños de nanopartículas y un tamaño promedio menor al informado por otros.

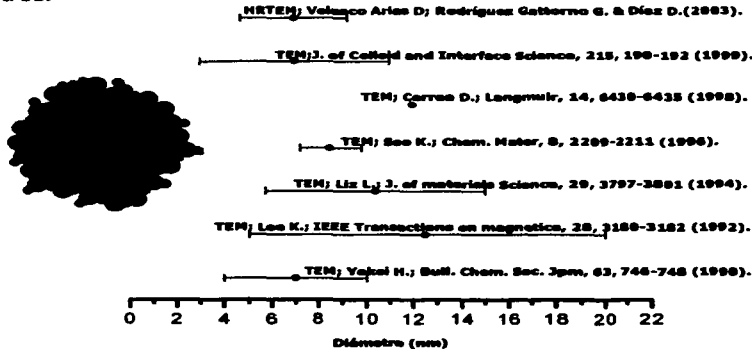


Figura 5.13 Comparación con otros autores de la distribución de tamaños.

HR-TEM es una técnica que permite obtener con una buena resolución la distribución de tamaños, sin embargo las condiciones en las que se realiza el estudio en el microscopio nos son las mismas que en la dispersión coloidal ya que para observar las muestras el disolvente es evaporado, lo que genera que las nanopartículas se aglomeren, formando ensambles de nanopartículas.

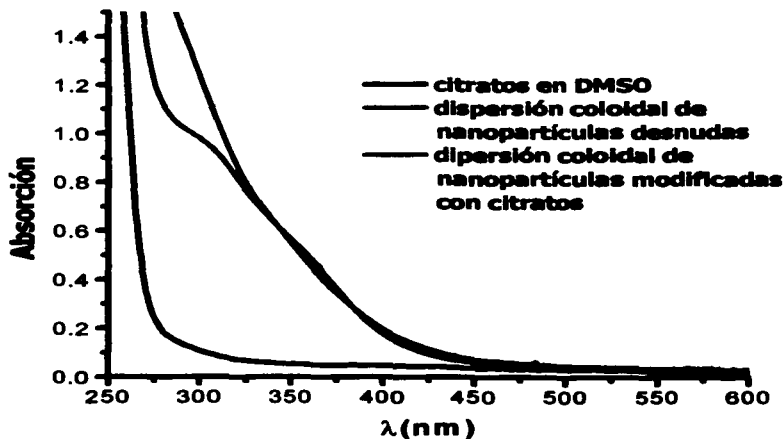
TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

5.1.2. Síntesis de nanopartículas modificadas con citrato.

La variante en este método consistió en sintetizar en primer lugar las nanopartículas, y después adicionar citrato el cuál se enlaza a la superficie mediante interacciones ion-ion. Al unirse a la superficie se disminuye la tensión superficial de las nanopartículas y se evita la aglomeración de las mismas. La síntesis de estas nanopartículas se discutió en la sección 5.1.1.

5.1.2.1. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible

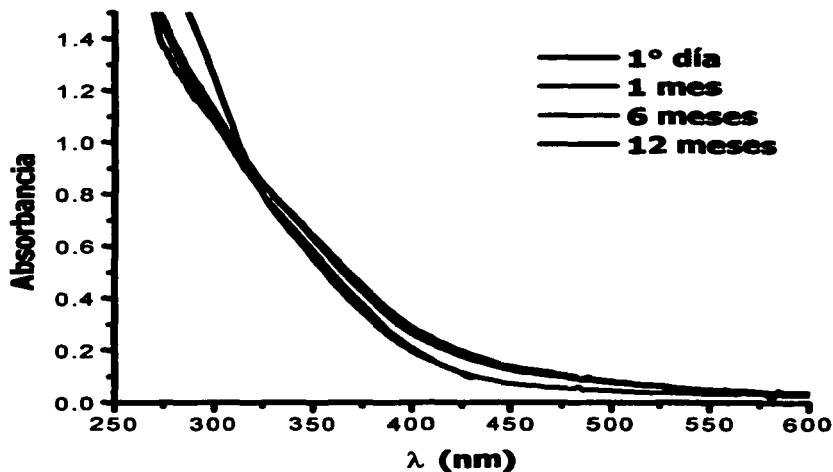
La figura 5.14 muestra los espectros de absorción electrónica tanto del citrato de sodio a la concentración de trabajo y de las dispersiones coloidales de nanopartículas modificadas con citratos y de nanopartículas desnudas. Los espectros de absorción de las sales de partida se muestran en la figura 4.3.



TESIS CON
 PATA DE OREJEN

Figura 5.14 Respuesta óptica del citrato de sodio disuelto en DMSO $3 \times 10^{-4} \text{M}$ y de las dispersiones coloidales de nanopartículas modificadas con citratos y nanopartículas desnudas recién sintetizadas.

Se muestra en la figura 5.15 la variación de la respuesta óptica con el tiempo. A partir de estos espectros de absorción se determinó el valor de borde de absorción, la variación en función del tiempo no excede del 3% por lo que podemos decir que la dispersión coloidal es estable. La tabla 5.2 muestra los valores del borde de absorción y el porcentaje de variación.



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Figura 5.15 Variación de la respuesta óptica a lo largo del tiempo de una dispersión coloidal de nanopartículas modificadas en la superficie con citratos y tomados a temperatura ambiente.

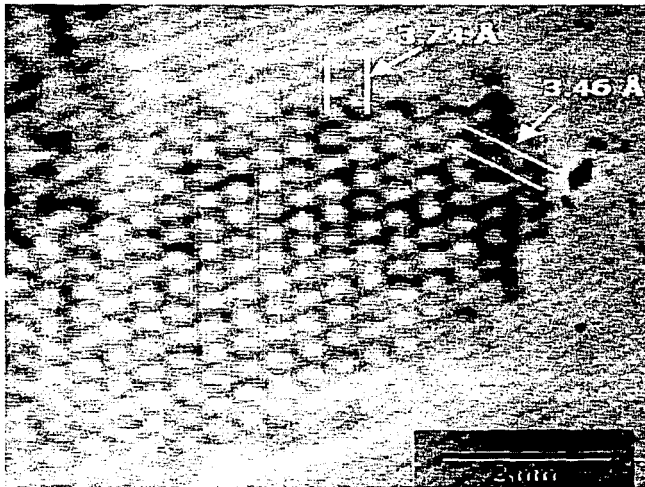
Día	Borde de absorción (eV)	% Variación
1	3.06	--
1 mes	3.02	1.09
6 meses	3.04	0.65
12 meses	2.99	2.28
18 meses	2.94	3.92

Tabla 5.2. Variación del borde de absorción con respecto al tiempo de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con citratos.

Debido a que estas dispersiones coloidales no emiten apreciablemente no se muestran los gráficos correspondientes.

5.1.2.2. Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas modificadas con citratos.

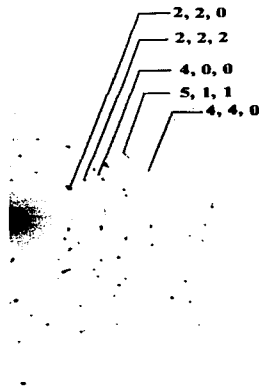
Ya se ha mencionado anteriormente que mediante el estudio de HR-TEM es posible hacer una caracterización más completa del tipo de material del que están formadas las nanopartículas. A partir de la micrografía obtenida de esta dispersión coloidal modificada con citratos (Figura 5.16) se calcularon las distancias interplanares con valores de 3.74 y 3.46 Å, que corresponden a los planos con índices de hkl [210] y [211] respectivamente, estos planos corresponden a la fase de óxido de hierro conocida como maghemita.⁵⁵



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.16 Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas modificadas en su superficie con citratos después de 5 meses de preparación.

De la misma muestra analizada por HR-TEM fue obtenido el patrón de difracción electrónica que se muestra en la figura 5.17. Las distancias interplanares estimadas corresponden a los valores informados para la magnetita y maghemita. Ver Tabla 5.3. Debido a que ambas fases presentan el mismo arreglo cristalino no es posible diferenciar entre una y otra.



d hkl muestra	d hkl informado	d hkl maghemita
2.9076	2.953	2,2,0
2.370	2.4119	2,2,2
2.057	2.0886	4,0,0
1.5357	1.5248	5,2,1
1.4734	1.4758	4,4,0
d hkl muestra	d hkl informado	d hkl magnetita
2.9076	2.9653	2,2,0
2.370	2.4212	2,2,2
2.057	2.0968	4,0,0
1.4734	1.4826	4,4,0

Figura 5.17 Patrón de difracción Electrónica de nanopartículas modificadas con citratos.

Tabla 5.3 Distancias interplanares de Magnetita y Maghemita ^{54,55}.

Por lo tanto según los resultados obtenidos del estudio de HR-TEM, en la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con citratos encontramos que las fases posibles presentes en esta dispersión coloidal son magnetita y/o maghemita.

5.1.3. Síntesis de nanopartículas modificadas con 2-etilhexanoato (ethex).

En este caso no se adicionó NaOH, sino que se aprovecha la hidrólisis espontánea de las sales de hierro (II) y (III) en mezclas de DMSO-H₂O (3 % v/v); así que la fuente de iones OH⁻ proviene de las moléculas de agua en disolución y de las que se encuentran hidratando la sal de Fe²⁺, gracias a que estas moléculas se hidrolizan en presencia del DMSO dan una solución lo suficientemente básica como para permitir la formación de la fase de interés. Una vez formadas las nanopartículas, el ethex presenta interacciones del tipo ion-ion entre el grupo carboxilo cargado negativamente y los iones metálicos de la superficie. La cadena alifática de este modificador probablemente se encuentra abrazando a la nanopartícula debido a la poca afinidad de esta parte de la molécula hacia medios polares como el DMSO. Las interacciones entre los iones de la superficie de la nanopartícula y la cadena hidrocarbonada probablemente son del tipo dipolo-dipolo inducido.

5.1.3.1. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible.

Como se ha hecho con los otros métodos de síntesis se muestra la respuesta óptica del modificador de superficie (ethex), de la dispersión coloidal resultante y de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas (Figura 5.18), así como su variación a lo largo del tiempo (Figura 5.19).

Los valores de los bordes de absorción se muestran en la tabla 5.4. así como el porcentaje de la variación. El cambio no es muy significativo, podemos decir que la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas en la superficie con ethex también es muy estable a lo largo del tiempo.

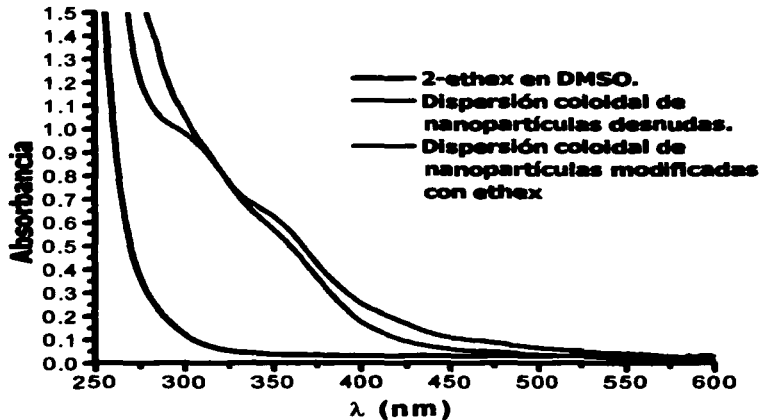
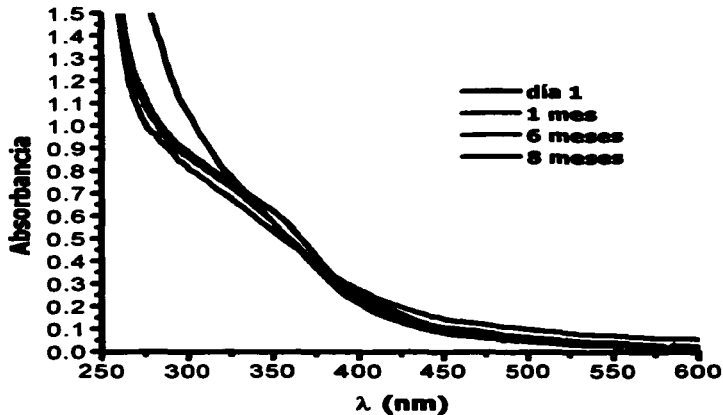


Figura 5.18 Respuesta óptica del 2-ethex disuelto en DMSO $9 \times 10^{-4} \text{M}$ y de las dispersiones coloidales de nanopartículas modificadas con 2-ethex y nanopartículas desnudas recién sintetizadas.



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Figura 5.19 Espectros de absorción de una dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con ethex a lo largo del tiempo, tomados a temperatura ambiente.

Día	Borde de absorción (eV)	% Variación
1	3.03	--
1 mes	3.00	0.99
6 meses	2.97	1.98
8 meses	2.95	2.64

Tabla 5.4. Variación del borde de absorción con respecto al tiempo de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con 2-ethex.

5.1.3.2. Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas modificadas con ethex.

Debido a que el tamaño de las partículas observadas en HR-TEM es muy pequeño es difícil enfocarlas, las imágenes obtenidas no son lo suficientemente claras como para poder definir los planos y caracterizar la fase obtenida. (Figura 5.20). Sin embargo fue posible procesar la micrografía y obtener la transformada de Fourier (Figura 5.21) de la cual se calculó la distancia interplanar cuyo valor es de 2.93 Å, que corresponde al plano [2,2,0] de magnetita y maghemita.^{54,55}

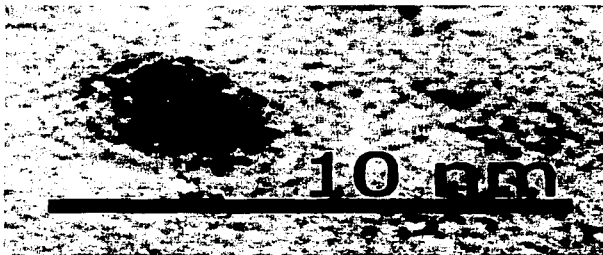


Figura 5.20 Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas modificadas en su superficie con 2-ethex después de 2 meses de preparación.

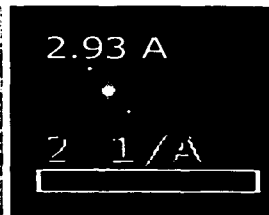


Figura 5.21 Transformada de Fourier obtenida por el procesamiento de la micrografía presentada en la figura 5.20.⁵⁸ La distancia de 2.93 Å corresponde al plano con índices de hkl {2,2,0} de las fases de magnetita y maghemita

TESIS CON
 PATA DE ORIGEN

5.1.3.3. Determinación de la distribución de tamaños de partícula.

La distribución de tamaños de partícula de estas dispersiones coloidales fue obtenida a través de la espectroscopía de dispersión dinámica de luz láser (DLS, por sus siglas en inglés), en el gráfico presentado en la figura 5.22 pueden verse una distribución de diámetros solvodinámicos en donde, las partículas mas pequeñas (Figura 5.22 a) tienen un diámetro promedio de $13.09\text{nm} \pm 4.37\text{ nm}$, la imagen de la figura 5.22 c) muestra una nanopartícula que pertenece a esta distribución, puede verse claramente el contorno, pero no es posible observar de manera clara los planos. La distribución de tamaño más grande (Figura 5.22b)) muestra un diámetro promedio solvodinámico de $176.72 \pm 89.69\text{ nm}$, es muy probable que en la dispersión coloidal las nanopartículas estén asociadas formando ensambles de cúmulos mayores. La figura 5.22 d) trata de representar cómo se encontrarían estas nanopartículas asociadas, las especies químicas que se ven en la superficie son moléculas de ethex y DMSO. Cabe señalar que la muestra fue filtrada para retener partículas grandes de polvo o basuras que pudieran encontrarse en la dispersión.

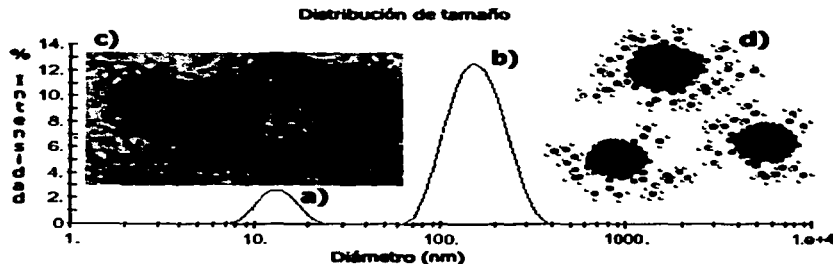


Fig. 5.22. a), b) Distribuciones de tamaños obtenida por dispersión dinámica de rayos láser de la dispersión coloidal modificada con ethex después de 8 meses de preparación c), d) partículas que corresponden a las distribuciones respectivas.

Es importante aclarar que entre más grandes son las partículas el % de intensidad de la dispersión luminosa es mayor. Sin embargo, no hay una relación directa con la concentración de estas partículas grandes. Por lo que puede verse a partir de los espectros de absorción electrónica (Figura 5.18) en la región de 450-600 nm, la concentración de los ensambles de cúmulos es muy pequeña.

5.1.4. Síntesis de nanopartículas modificadas con dendrímeros PAMAM generación 2.5

Se sintetizaron previamente las nanopartículas de magnetita sin agregar modificador de superficie, seguido por la incorporación al medio de una disolución de dendrímeros PAMAM de la generación 2.5, los cuales son moléculas ramificadas con grupos terminales del tipo carboxilato. Entonces, las interacciones que presentan con la superficie de la nanopartícula tienen carácter coulombico, ion-ion. El estudio de la interacción de nanopartículas de magnetita y de los dendrímeros es interesante ya que estos son utilizados para formar películas finas.

5.1.4.1. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible.

La figura 5.23 presenta los espectros de absorción de los dendrímeros PAMAM generación 2.5 disueltos en DMSO a las concentraciones de trabajo (2×10^{-4} M) y de las dispersiones coloidales de nanopartículas recubiertas con dendrímeros y de nanopartículas desnudas. La variación de la respuesta óptica de la dispersión coloidal se muestra en la figura 5.24, y en la tabla 5.5 la variación con respecto al tiempo del borde de absorción. Los datos presentados muestran la estabilidad de la dispersión coloidal durante largo tiempo. De estos espectros puede observarse que las colas absorben menos en la medida que pasa el

tiempo. La dispersión luminosa disminuye indicando que no hay ensambles grandes de nanopartículas.

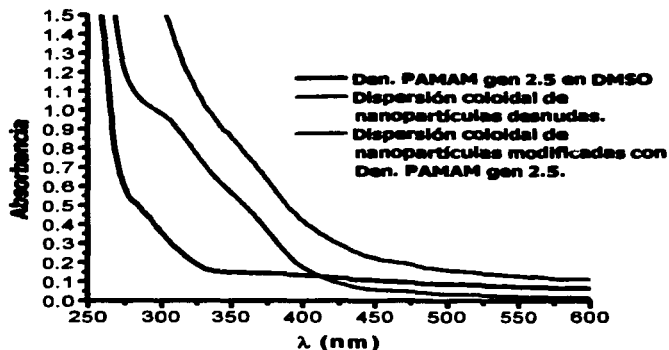


Figura 5.23 Respuesta óptica de los dendrímeros PAMAM gen 2.5 disueltos en DMSO a una concentración 2×10^{-4} M y de las dispersiones coloidales de nanopartículas modificadas con los dendrímeros y nanopartículas desnudas recién sintetizadas.

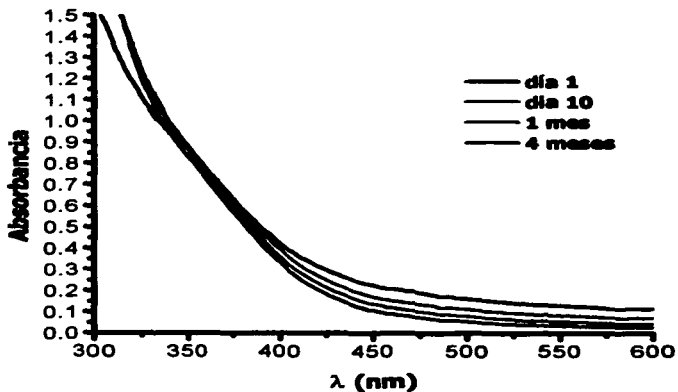


Fig. 5.24 Variación de la respuesta óptica a lo largo del tiempo de una dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrímeros, tomados a temperatura ambiente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Día	Borde de absorción (eV)	% Variación
1	2.96	--
10	2.93	1.01
1 mes	2.93	1.01
4 meses	2.92	1.35

Tabla 5.5 Variación del borde de absorción con respecto al tiempo de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrímeros PAMAM generación 2.5.

5.1.4.2. Espectros de emisión en la región UV-visible.

A continuación se presentan los espectros de emisión tanto de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrímeros, DMSO y dendrímeros disueltos de DMSO a diferentes longitudes de onda de excitación; las cuales fueron seleccionadas tomando como referencia el espectro de absorción electrónica a unas longitudes de onda en la que se encuentra el borde de absorción (420 y 400 nm), a una λ intermedia (350 nm) y una λ lo mas cercana al máximo (320 nm). (Figura 5.25 – Figura 5.28).

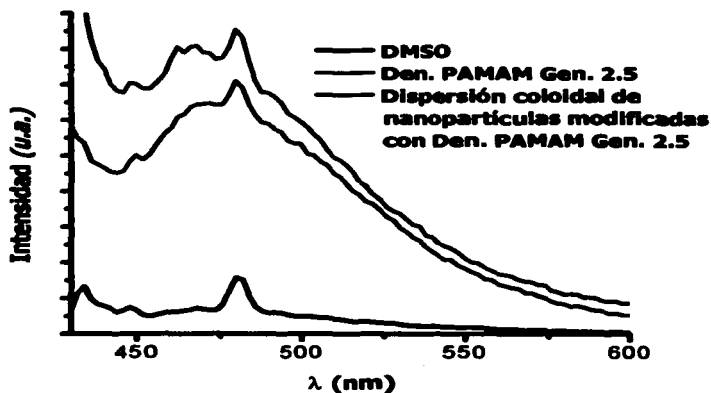
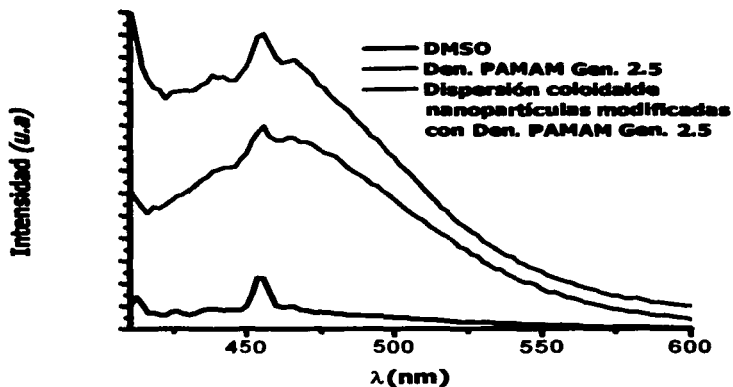


Figura 5.25 Espectros de emisión del DMSO, de los dendrímeros $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ y de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 420 nm a temperatura ambiente.



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Figura 5.26 Espectros de emisión excitando a 400 nm. Espectros de emisión de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO.

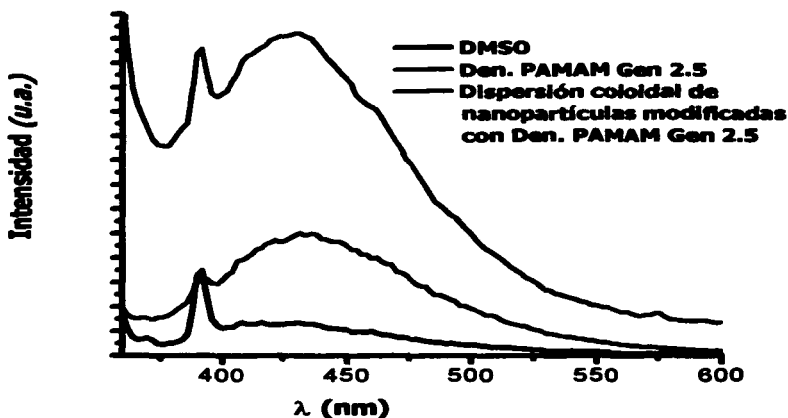


Figura 5.27 Espectros de emisión del DMSO, de los dendrímeros $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ y de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 350 nm a temperatura ambiente.

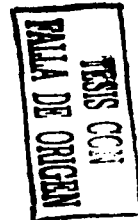
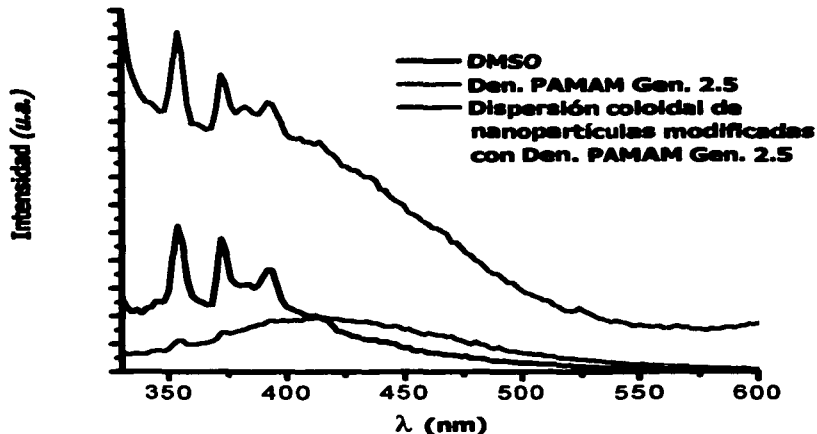


Figura 5.28 Espectros de emisión del DMSO, de los dendrímeros $2 \times 10^{-4} M$ y de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 320 nm a temperatura ambiente.

En todos los espectros puede verse un comportamiento similar, en donde los dendrímeros en disolución son los que muestran mayor emisión. Además, se observa una disminución de la emisión en la dispersión coloidal, comportamiento que es más notable cuando la λ de excitación es menor. Cuando la dispersión se excita a 420 nm, la emisión debida a los dendrímeros disminuye en la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con estas moléculas un 20%; a 400 nm la disminución es del 30%; a 350 y 320 nm se disminuye hasta un 62% y un 74% respectivamente. Este efecto de disminución de la emisión es conocido como apagamiento de la fluorescencia, en donde la emisión que pudieran presentar los dendrímeros se ve disminuida debido a su interacción con las nanopartículas. La disminución de la emisión se debe a la pérdida de energía por otros medios no radiativos, que se explican de la siguiente manera.

La absorción hace pasar a la molécula del dendrímero de un estado electrónico fundamental S_0 a un estado vibracional y rotacional excitado (estado excitado S_1) (Figura 5.29). Después de la absorción de los dendrímeros (A), ocurre una relajación vibracional hasta estados menos energéticos que $S_1(R_1)$, la energía vibracional se comunica a las moléculas del disolvente o a las nanopartículas en disolución mediante colisiones. El resultado es la conversión de una parte de la energía absorbida en calor, que se transmite al entorno. En el nivel S_1 puede ocurrir un proceso de conversión interna (C.I.) donde se pasa del estado excitado a un nivel vibracional excitado de S_0 de la misma energía que S_1 , donde nuevamente se regresa al estado fundamental transfiriendo la energía a moléculas vecinas a través de colisiones (R_2). En este caso toda la energía absorbida se ha convertido en calor. Otra ruta alternativa ocurre con la emisión de un fotón y la relajación desde S_1 hasta S_0 (E).⁶⁰

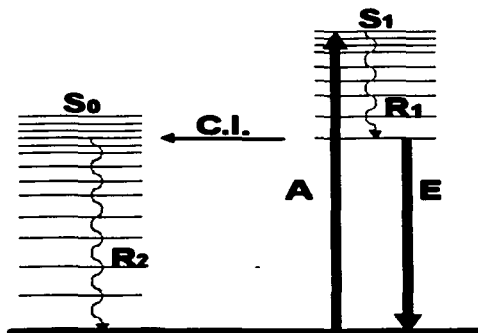


Figura 5.29 Efecto de apagamiento de la emisión.⁵⁸

El apagamiento no solo puede deberse a la pérdida de energía por colisiones, el hecho de que los dendrímeros interactúen con el apagador (las nanopartículas) al inyectar su carga hace que se requiera de mucho más energía para poder excitarlos, y como consecuencia la emisión se ve disminuida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1.4.2. Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas modificadas con Dendrimeros PAMAM generación 2.5

A partir de las micrografías obtenidas por HR-TEM se caracterizó la fase de óxido de hierro presente en la dispersión coloidal. La Figura 5.30 muestra una serie de nanopartículas orientadas sobre un mismo plano. La distancia interplanar calculada fue de 3.74 \AA que comparada con la base de datos PCPDF corresponde al plano con índice hkl [210] de la maghemita.⁵⁵

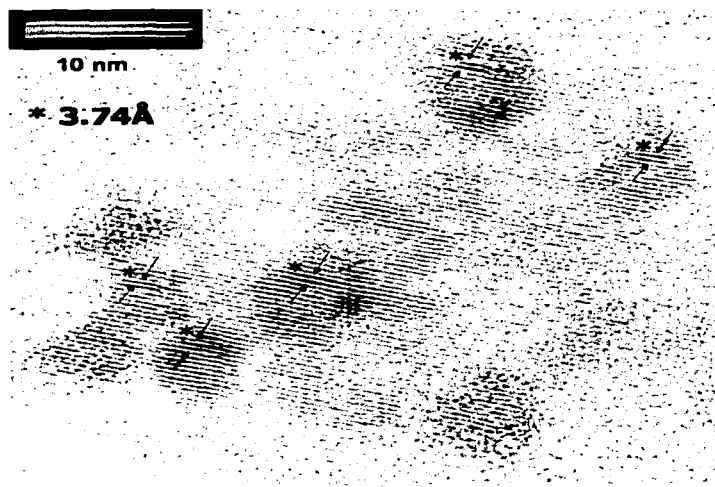


Figura 5.30 Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrimeros PAMAM generación 2.5 después de 1 mes de preparación.

La figura 5.31 corresponde a una micrografía tomada por HRTEM, la distancia interplanar calculada para una de las nanopartículas observadas fue de 2.649 Å, valor que corresponde con la distancia interplanar con índice hkl [310] para la fase de óxido de hierro conocida como maghemita.⁵⁵

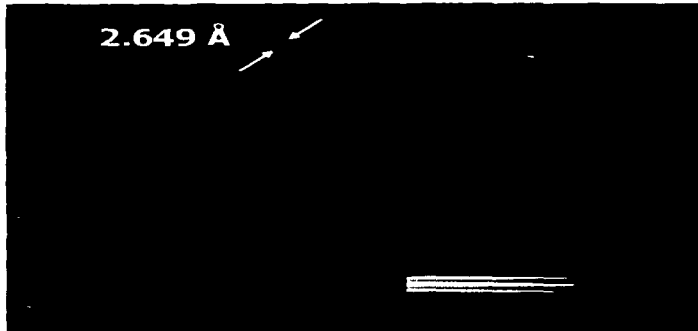


Figura 5.31 Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrímeros PAMAM generación 2.5, después de 1 mes de preparación.

La figura 5.32 trata de representar la interacción que se da entre los dendrímeros PAMAM de la generación.2.5 cuyo diámetro es de 3.6 nm. El dendrímero recubre parcialmente la nanopartícula formando una especie de "Basque cap".

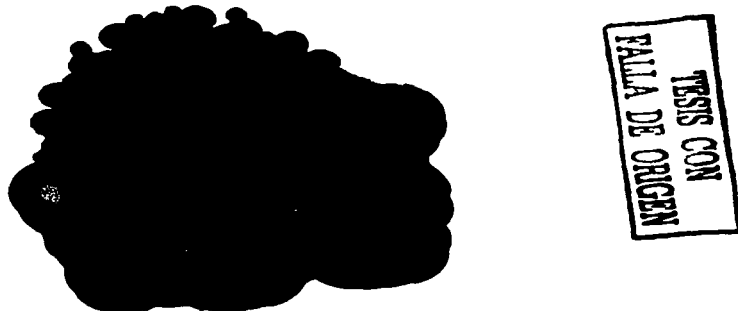
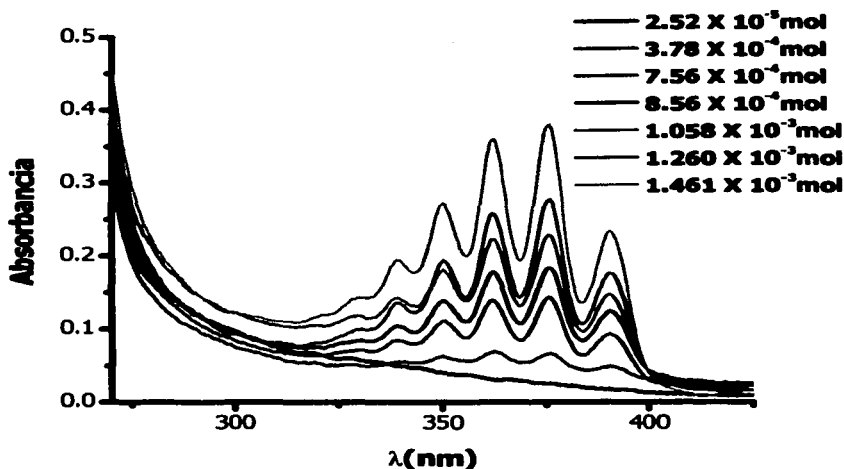


Figura 5.32 Representación esquemática de una nanopartícula de maghemita interaccionando con un dendrímero PAMAM de la generación.2.5

5.2. Cambios espectrales debidos a la interacción entre la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y el NO.

Previo a hacer interaccionar la dispersión coloidal con el NO se colectaron los espectros de absorción electrónica en la región UV-visible del NO disuelto en DMSO. La figura 5.33 muestra los espectros con diferentes adiciones consecutivas de NO.



TESIS CON
PATA DE ORUGA

Figura 5.33 Espectros de absorción electrónica del NO a diferentes concentraciones.

Se realizaron una serie de experimentos en donde se hicieron interaccionar las nanopartículas desnudas con el NO; para ello fue necesario controlar las condiciones del sistema. En primer lugar fue necesario tenerlo sellado lo mejor posible. Se lavó con Ar para arrastrar el O₂ que pudiera encontrarse ya que éste reacciona con el NO formando de manera inmediata el NO₂. Otro problema que se resolvió fue el contenido de agua en la dispersión coloidal, la cual

reacciona con el NO_2 para dar HNO_3 , que disuelve a las nanopartículas. Para evitar la humedad, las dispersiones fueron secadas con zeolitas; sin embargo como puede observarse en la figura 5.34 el espectro de absorción de la dispersión coloidal cambia, como si hubiese ocurrido una disminución de la concentración de nanopartículas en la dispersión coloidal. Si se mantiene en contacto la dispersión coloidal con las zeolitas queda al final solo el espectro del DMSO, incluso la coloración desaparece, lo que hace atribuir este cambio a una interacción entre la malla molecular de zeolitas que aparentemente secuestran a las nanopartículas desde la dispersión coloidal.

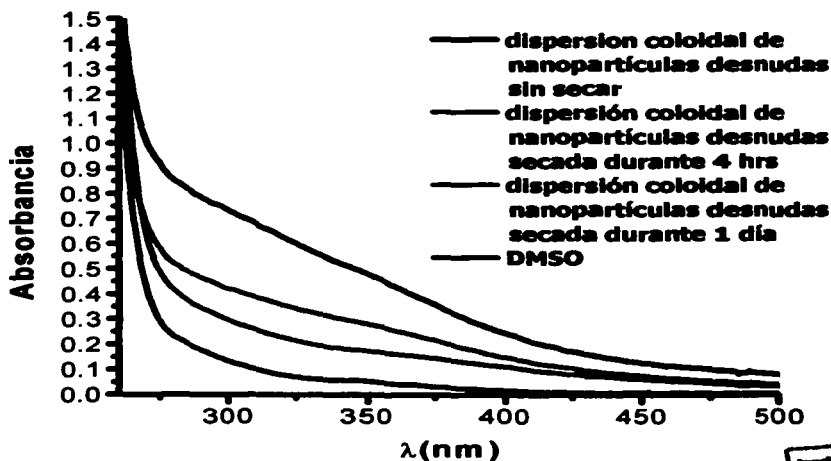


Figura 5.34 Cambios en la respuesta óptica de la dispersión coloidal al secar con zeolitas.

TESIS CON
PALA DE ORIGEN

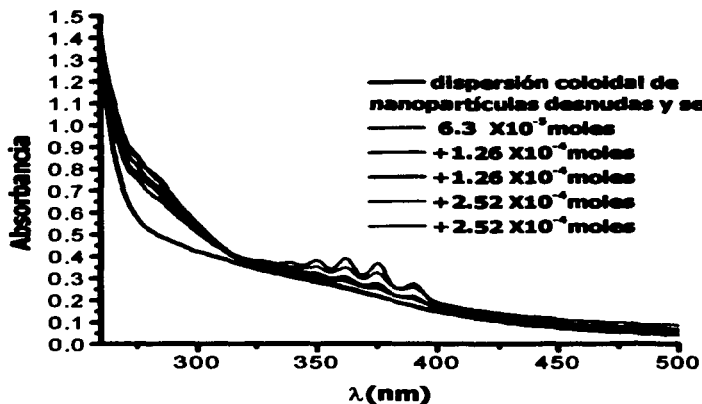
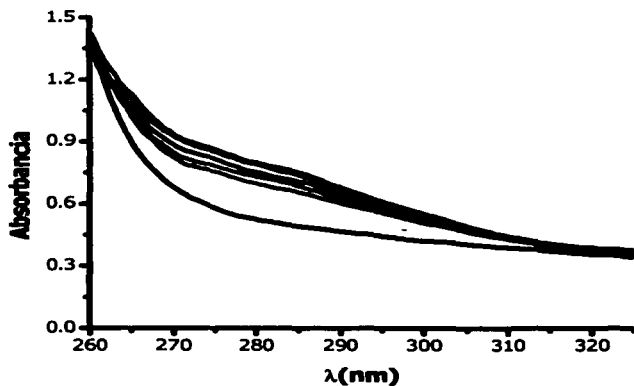
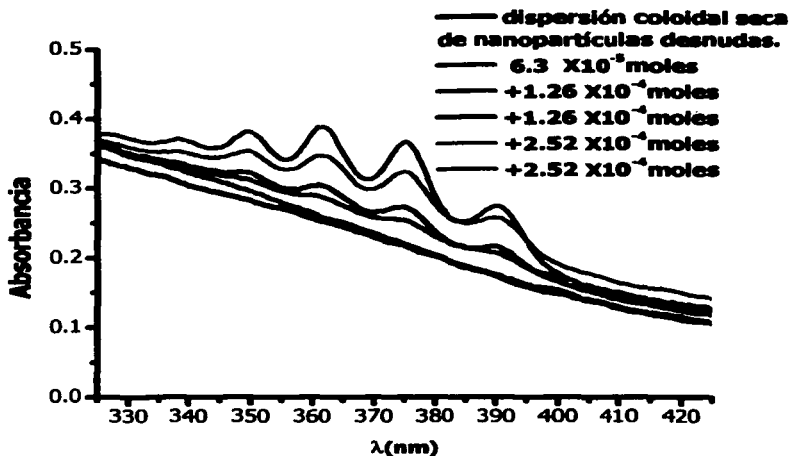


Figura 5.35 Respuesta óptica de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas seca con zeolitas e interaccionando con NO.



ANÁLISIS CON
 BOMBA DE ORIGEN

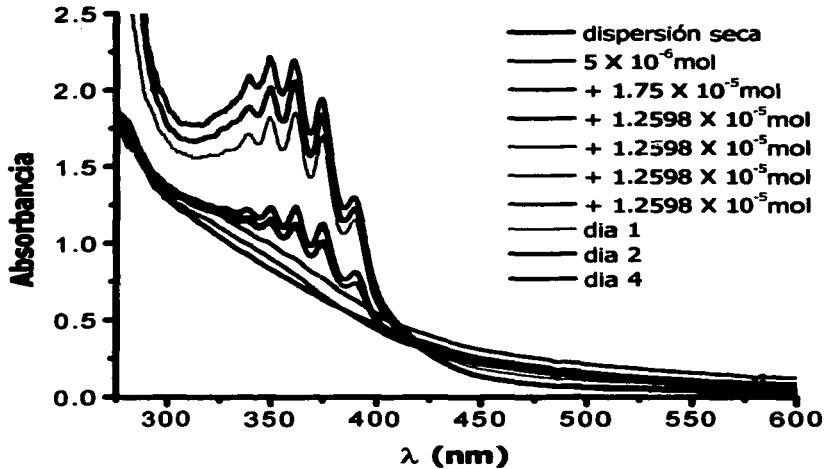
Figura 5.36 Respuesta óptica de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas seca con zeolitas e interaccionando con NO. Se muestra sólo parte del espectro de absorción desde 260 nm hasta los 320nm.



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Figura 5.37 Respuesta óptica de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas secada con zeolitas e interaccionando con NO. Se muestra sólo parte del espectro de absorción desde 330 nm hasta los 420nm.

La figura 5.35 muestra la variación espectral observada de la interacción de una de las dispersiones coloidales secada con zeolitas y el NO, puede verse un cambio significativo en la respuesta óptica entre los 275 y los 325 nm (Figura 5.36), con las adiciones consecutivas de NO a la dispersión se comienza a observar la superposición del espectro del gas sobre el correspondiente a las nanopartículas (Figura 5.37).



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Figura 5.38 Respuesta óptica de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas secada con CaCl_2 anhidro que se ha hecho interactuar con NO.

Se probó de manera alternativa el CaCl_2 anhidro para secar la dispersión coloidal. La figura 5.38 muestra la evolución de la respuesta óptica en la región UV-visible de la interacción del NO con las nanopartículas. Puede verse con cada adición del gas a la dispersión la aparición de los picos característicos del NO, y cómo su espectro se va superponiendo sobre el de la dispersión de nanopartículas; sin embargo un cambio significativo se da al siguiente día donde la absorción se ve incrementada. Pareciera que ha ocurrido una liberación de NO, los picos característicos se siguen viendo; sin embargo, en la región comprendida entre los 275 y 325 nm la absorción probablemente es atribuida a un producto generado en la dispersión coloidal que no es el NO ni las nanopartículas, puede verse además que la línea base ha disminuido su intensidad.

Estos cambios espectrales nos permiten sugerir que efectivamente ocurre una interacción entre las nanopartículas y el NO con la formación de algunos productos aún no identificados y desembocando en la disolución de las nanopartículas. La interacción química es posible ya que el NO es una molécula σ donadora y π aceptora que puede interaccionar con los átomos de Fe en la superficie, tanto aquellos que se encuentran en ambientes tetraédricos, como octaédricos, dependiendo de la dirección en que se encuentra expuesto el cristal.

6. CONCLUSIONES

- Se encontró un método rápido y sencillo en dispersión coloidal para la síntesis de nanopartículas de magnetita o maghemita utilizando DMSO como disolvente. Las dispersiones coloidales resultantes son muy estables en el tiempo.
- Se logró la hidrólisis espontánea de Fe^{2+} y Fe^{3+} en DMSO / 3 % H_2O , en presencia de un grupo carboxilato (2-etilhexanoato) con la consecuente formación de nanopartículas de magnetita o maghemita en dispersión coloidal
- Para la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con 2-etilhexanoato se determinó que el diámetro solvodinámico promedio es de 13.09 ± 2.27 nm, valor que abarca a la nanopartícula recubierta con el modificador de superficie.
- En el caso de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas se determinó que el tamaño promedio es de 6.97 ± 2.27 nm, que en comparación con los métodos de síntesis previamente informados es bastante menor y la distribución de tamaños es estrecha
- No fue posible determinar los tamaños promedio de las dispersiones coloidales de nanopartículas modificadas con citratos y con dendrímeros PAMAM de la generación 2.5 ya que no se obtuvo una micrografía conveniente para realizar el análisis. Los valores de los bordes de absorción de las diferentes dispersiones coloidales indican que no existe una diferencia significativa en los tamaños de partícula al utilizar los diferentes modificadores de superficie.

- Con los métodos de caracterización empleados no es posible diferenciar de manera clara si la fase de óxido de hierro presente en las dispersiones coloidales de nanopartículas desnudas y nanopartículas modificadas con 2-etilhexanoato es magnetita o Maghemita, debido a las dimensiones de las nanopartículas. Ambas presentan el mismo tipo de malla cristalina. Este es un problema que ha sido abordado en el Symposium del ACS, División Physical Chem., Boston 2002.⁶¹
- Para el caso de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con citratos no es posible saber si se tiene solo como fase presente a la maghemita o una mezcla de magnetita y maghemita, ya que los valores de d_{hkl} obtenidos del patrón de difracción son iguales para ambas fases.
- La fase de óxido de hierro identificada en la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrímeros PAMAM de la generación 2.5 es maghemita. De la caracterización se encontraron distancias interplanares que se encuentran informadas para la maghemita más no para la magnetita.
- Se realizó un estudio preliminar de la interacción entre el NO y las nanopartículas en dispersión coloidal a través de espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible, los resultados obtenidos evidencian una interacción. De la interacción entre el NO y las dispersiones coloidales de nanopartículas desnudas queda pendiente la caracterización de los productos formados.

El trabajo realizado hasta ahora arroja como perspectivas la caracterización de la fase presente en las dispersiones coloidales mediante holografía en HR-TEM. Así mismo se propone hacer un estudio por resonancia paramagnética electrónica (EPR en sus siglas en inglés) y complementar la caracterización.

7. REFERENCIAS

- ¹ Schertman, U.; Cornell, R. M. *Iron Oxides in the laboratory*, 2nd Ed.; Willey-Vchi, Germany 2000.
- ² Helgeson, H. C.; *Amer. J. Sci.* **1969**, *167*, 729.
- ³ Bernal, J. D.; Dasgupa, D. R. and Mackay, A. L.; *Clay Min. Bull.* **1959**, *4*, 15.
- ⁴ Langmuir, D.; *D. Amer. J. Sci.*; **1971**, *271*, 147.
- ⁵ Chang R.; *Química*. 4a Ed, Editorial McGraw-Hill; México. 1992.
- ⁶ Alberty, R. A.; Silbey, R.J.; *Physical Chemistry*, 2nd Ed.; Ed. John Wiley & Sons. Inc; 1996.
- ⁷ *Nanotechnology: Shaping the world atom by atom*. National Science and Tecnology, Council; **1999**.
- ⁸ Nedeljovik, M.; Patel, R. C.; Kaufman, C.; Joyce-Pruden and O'Leary, N.; *Journal of Chemical Education*. **1993**, *70* No 4.
- ⁹ *Small but Perfectly Formed*; New Scientist. **1995**, *9*, 28.
- ¹⁰ Mulvaney, P.; *Not all that's Gold does Glitter*, Mrs. Bulletin; December 2001.
- ¹¹ Nalwa, H. S. *Handbook of Nanostructured and Nanotechnology*, Acedemic Press. 2000.
- ¹² Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.*; **1996**, *100*, 13226.
- ¹³ Jin, Z; Zhang, J. Z.; *Acc. Chem. Res.*; **1997**, *30*, 423.
- ¹⁴ Brus, L. E.; *J. Chem. Phys.*; Dec **1983**, *79* (11)1.
- ¹⁵ Brus, L. E.; *J. Chem. Phys.*; May **1984**, *80* (9)1.
- ¹⁶ Fendler, J. H.; *Advanced in Polymer Science*, Springer-Verlag, Germany 1994, pp118-119.
- ¹⁷ Rodríguez, G. G.; Díaz D.; Rendón, L. and Hernández, S. G.O. *J. Phys. Chem.* **1992**, *106*, 2482.
- ¹⁸ Hernández, S G.O.; Tesis de licenciatura *Estudio de las interacciones entre óxido nítrico y nanopartículas de plata en dispersión coloidal*, Fac. Química UNAM 2002.
- ¹⁹ Bönnemann, H.; Richards, R. M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.

- ²⁰ Rockenberger, J.; Scher, E.C.; Alivisatos, A.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11595
- ²¹ Domingo, C.; Rodríguez, C. R.; Blesa, M.; *J. Colloid and Interface Science.* **1994**, *165*, 244.
- ²² Zaitsev, V.S.; Filimonov, D. S.; Presnyakov, I. A.; Gambino, R.J.; Chu B.; *J. Colloid and Interface Science.* **1999**, *215*, 190.
- ²³ Kang, Y. S.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2209.
- ²⁴ Liz, M.; López, Q. M. A.; Mira, J.; Rivas, J.; *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 3797
- ²⁵ Lee, K.M.; Sorensen, C.M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C.; *IEEE Transactions on magnetics.* **1992**, *28*; No. 5; September p.p. 3180
- ²⁶ Henglein, A.; *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 9533.
- ²⁷ Martell, A. E. and Smith, R. M.; *Critical Stability Constants; Other Organic Ligands* Plenum Press. New York 1977. Vol. 3 p.p. 161-164.
- ²⁸ Gennaro, A. R.; *Remington Farmacia*; 19 Ed.; Ed. Médica Panamericana. 1998. p.p. 362-364.
- ²⁹ Porter, B. M.R.; *Hand book of surfactant.* 1a. Ed.; Chapman & Hall, New York USA. 1991.
- ³⁰ <http://www.2.uah.es/inorg/metalodendrimeros/dendrimeros.htm>
- ³¹ Vázquez, O. A.; Díaz D.; Rodríguez, G. G.; Saniger, B. J.M.; *Activation of CdS nanoparticles by metallic ions and their selective interactions with PAMAM dendrimers.* Submitted to Coloid and Polimer Science.
- ³² Jin, A. H.; Valluzi, R; Yang, K.; Dolukhanyan, T.; Sung, Ch.; Kumar, J. and Tripathy, S. K.; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3268.
- ³³ Strable, E.; Bulte, J. W. M.; Moskowitz, B.; Vivekanandan, K.; Allen, M. and Douglas, T.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2201.
- ³⁴ Díaz, D.; Rivera, M.; Ni, T.; Rodríguez, J. C.; Castillo, B. S. E.; Nagesha, D.; Robles, J.; Álvares, F. O. J. and Kolotov, N.; *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 9854.
- ³⁵ Rodríguez Gattorno G; Díaz D.; Németh J.; Dékany I.; Santiafgo P; *Novel Synthesis Pathway of ZnO Nanoparticles from the Spontaneous Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts.* Submitted to J. Phys. Chem. B.

- ³⁶ Calligaris, M; Carugo, O.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 83.
- ³⁷ Sears, P.G.; Lester, G. R. and Dawson, L. R. *J. Phys. Chem.*; **1956**, *60*, 1433.
- ³⁸ Lindberg, J.J. *Finska Kemistsamfundets Medd.* **1961**, *70*, 33.
- ³⁹ Stewart, R. T. and O'Donnell, J.P.; *Can. J. Chem.*; **1964**, *42*, 1681.
- ⁴⁰ Catalán, J.; Diaz C. and García, B. F.; *J. Org.Chem.*; **2001**, *66*, 5846.
- ⁴¹ Holey; J.; *Oxidation of Sulphoxides and Sulphones, In the Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*; Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C, (Eds). Wiley. New York, 1988, pp 969.
- ⁴² Ciclos del nitrógeno y azufre; Take E. S.; **1997**, www.meteor.lastate.edu/gccourse/chem/nitro/nitro_lecture_es.
- ⁴³ Manahan, S. E.; *Environmental Chemistry*. 4th Ed. Willard Grant Press, Boston 1984. Chap 12. pp 336-342.
- ⁴⁴ Rayner, C.G.; *Química Inorgánica descriptiva*. 2º Ed.; Prentice Hall, New York. 2000; Cap 14. pp313-316.
- ⁴⁵ Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman, A.F.; *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, New York. 1973. Chap. 28. pp 316-354.
- ⁴⁶ Ascenzi, P.; Fruttero, R.; Ercolani, C.; Monacelli, F.; Analisis; *Elsevier*, Paris; **1996**, *24*, 316.
- ⁴⁷ Kodama, R.H.; *J. Magn. J. Mater.*; **1999**, *200*, 359
- ⁴⁸ Kang, Y. S.; Isbud, S. R.; Rabolt, J. F and Stoeve, P.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2209.
- ⁴⁹ Pillan, V.; Shah, D.O.; *J. Magn. Mater.*; **1996**, *163*, 243.
- ⁵⁰ Leslie, P. D.L. and Reike, R.D.; *Chem. Mater.*; **1996**, *8*, 1770 .
- ⁵¹ Awshalomand, D.D. and Divicenzo, D.D.; *Physics Today*, **1995**, *4*, 43.
- ⁵² Weissleder, R.; Lee, A.S.; Fischman, A. J.; Reimer, P.; Shen, T.; Wilkinson, R.; Callahan, R. J and Bacady, T. J.; *Radiology*, **1991**, *181*, 245.
- ⁵³ Bourassa, J.; DeGraff, W.; Setsuko, K.; Wink, D. A.; Mitchell, J. B. and Ford ,P. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, *119*, 2853.
- ⁵⁴ Cooper, H. L.; Fine, M. Ch.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**; *90*, 16
- ⁵⁵ Hiroshi, Y; *Bull.Chem.Soc.Jpn.*; **1990**, *63*, 746.
- ⁵⁶ PCPDFWIN; Versión 2.2.;Jun.2001; Data Base JCPDS-ICDD; JCPDS 89-0691.

- ⁵⁷ PCPDFWIN; Versión 2.2.;Jun.2001; Data Base JCPDS-ICDD; JCPDS 39-1346.
- ⁵⁸ Software Image Tool for Windows; Versión 2.00; Wilcox, D.; Dove, B.; McDavid D.; Greer, D.; Copyright 1995-96; The University of Texas Health Science Center in San Antonio.
- ⁵⁹ Software Crisp; Hovmöffer, S. *Ultramicroscopy*. **1992**, *41*, 121.
- ⁶⁰ LaKowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd. Ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York, 1999. p.p.11, 238-242.
- ⁶¹ Redl, F. X. J.; Cho, K. S.; Murray, C. B.; Abstracts of papers of the American Chemical Society; *Formation of metal oxide – Semiconductor binary superlattices*; 224, 006 *Phys. Part 2*. 19 Aug. 2002.

8. ANEXOS

Anexo1. Tipos de semiconductores.

A 1.1 Semiconductores tipo n

La capacidad de un semiconductor para conducir la electricidad también se puede incrementar mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertas impurezas al elemento, proceso que se denomina *dopage*. Considere lo que ocurre cuando se añaden vestigios de arsénico al silicio sólido. La estructura del silicio sólido es semejante a la del diamante; cada átomo de silicio está unido por enlaces covalentes a otros cuatro átomos de Si. El arsénico tiene un electrón de valencia más que el silicio de modo que sobra un electrón de valencia después de que cuatro de ellos se utilizan para formar los cuatro enlaces covalentes con el silicio. Este electrón adicional se puede separar del átomo de arsénico mediante la aplicación de un voltaje a través del sólido. El electrón libre se puede mover a través de la estructura y funcionar como un electrón de conducción. Véase la figura A 1.1. Las impurezas de este tipo se conocen como impurezas donadoras, ya que proporcionan electrones de conducción. Los sólidos que contienen impurezas donadoras se llaman semiconductores tipo n, en donde n proviene de negativo (la carga del electrón "adicional"). Cada átomo de arsénico esencialmente dona un electrón a la malla y es llamado átomo donador.^{5,59}

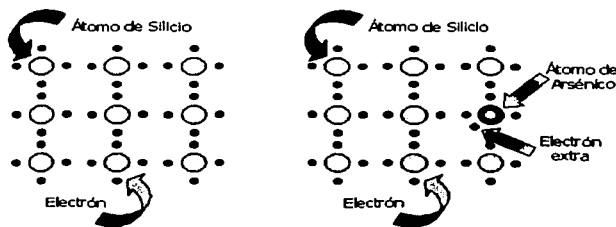
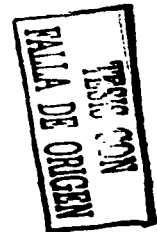


Figura A 1.1 Semiconductor tipo n



ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

A 1.2 Semiconductor tipo p

Si el Silicio es dopado con átomos trivalentes como el Galio, los tres electrones de valencia forman enlaces covalentes con los átomos de Silicio, así por cada átomo de Galio en el cristal de Silicio hay un hueco en un orbital de unión. Es posible excitar un electrón de valencia de un átomo vecino de Si hacia este orbital vacío. El hueco generado con el átomo de Si puede llenarse con un electrón de otro átomo de Si vecino al primero, y así sucesivamente (Figura A 1.2). De este modo, los electrones se pueden mover a través del cristal en una dirección, mientras que los huecos o "agujeros positivos" se mueven en la dirección opuesta, y el sólido se convierte en un conductor eléctrico. Las impurezas que son deficientes en electrones se denominan impurezas aceptoras. Los semiconductores que contienen impurezas aceptoras reciben el nombre de semiconductores tipo-p, en donde la p significa positivo.^{5,58}

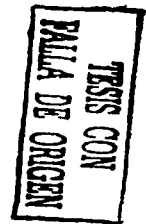
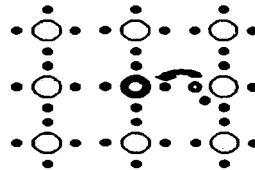
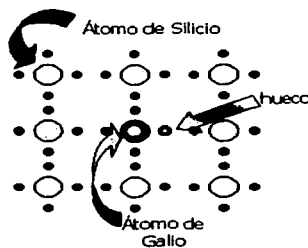


Figura A 1.2 Semiconductor tipo p

En semiconductores dopados, los estados de la impureza están formados entre las bandas de valencia y de conducción.

En semiconductores tipo n el nivel de energía de la impureza se encuentra cercano a la banda de conducción. Los electrones son fácilmente promovidos a la banda de conducción desde el nivel de la impureza, el cuál es conocido como nivel donador (Figura A 1.3 a).

En los semiconductores del tipo p, el nivel de la impureza se encuentra justo por encima de la banda de valencia. Los electrones son fácilmente promovidos desde la banda de valencia generando huecos. Los niveles de la impureza son conocidos como niveles aceptores (Figura A 1.3 b). Así pues tanto en los semiconductores de tipo-n como en los de tipo-p se reduce de manera efectiva el espacio energético entre la banda de valencia y la banda de conducción, de modo que sólo se requiere una pequeña cantidad de energía para excitar los Electrones.⁵⁹

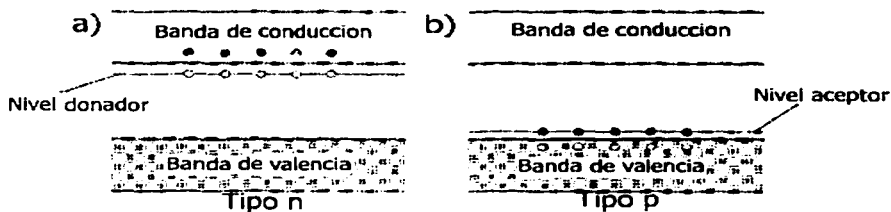
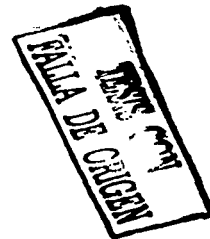


Figura A1.3 Niveles de energía de semiconductores dopados.



⁵⁸ <http://maths.newcastle.edu.au/phys1000/Solids.ppt>

Anexo 2 Determinación del tamaño de partícula.

Tanto la forma como la distribución de tamaño de las partículas son características importantes en el comportamiento de un sistema coloidal. En el caso de los catalizadores su capacidad por unidad de masa depende del área superficial sobre la cuál son adsorbidas las moléculas que reaccionan.

Existen diversos métodos para determinar el tamaño de las partículas y su distribución; en este apartado se hace una revisión rápida de los dos métodos utilizados en este trabajo los cuales fueron la dispersión dinámica de la luz y la Microscopía de transmisión electrónica.

A.2.1. Dispersión dinámica de la luz.

Una haz de luz que toca una partícula polariza los átomos y las moléculas de ésta induciendo la formación de dipolos que actúan como fuentes secundarias y reemiten luz débil de la misma longitud de onda que la incidente. Este fenómeno se denomina dispersión de la luz. La radiación dispersada se propaga en todas direcciones alejándose de la partícula.

La teoría de la dispersión de la luz fue desarrollada en detalle por Lord Rayleigh. La ecuación para partículas esféricas cuyo radio es pequeño comparado con la longitud de onda de la luz λ es:

$$I_s = \left[\frac{I_0 4\pi^2 n_0^2 (n_l - n_0)^2}{(\lambda^4 d^2 c)} \right] (1 + \cos^2 \theta)$$

I_0 es la intensidad de la luz incidente no polarizada; I_s es la intensidad de la luz dispersada en una dirección que forma un ángulo θ con el haz incidente, medida a una distancia d ; c es la concentración de partículas por unidad de volumen; n_l y n_0 se refieren a los índices de refracción de la dispersión y al disolvente respectivamente.²⁷

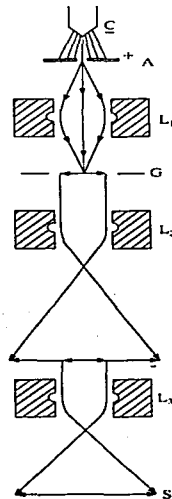
La dispersión dinámica de la luz o espectroscopia de fotones se basa en que la luz dispersada con movimiento browniano tiene un desplazamiento minúsculo de su longitud de onda por el efecto Doppler. El desplazamiento es tan pequeño que sólo puede medirse por medio de rayos láser, que son estrictamente monocromáticos y muy intensos. El desplazamiento en la longitud de onda, que se muestra como un ensanchamiento de línea, se usa para determinar el coeficiente de difusión de las partículas, el que a su vez permite calcular el radio hidrodinámico, que comprende a la partícula mas las moléculas de "hidratación" adheridas. Existen instrumentos comerciales entre los que se encuentran Malvern y Brookhaven que utilizan una técnica alternativa llamada correlación de fotones en la que se obtiene el coeficiente de difusión y de este el tamaño.⁵⁹

A. 2.2. Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución.

El desarrollo más significativo en Microscopía ha sido la Microscopía de transmisión electrónica gracias a la cual es posible determinar la forma de la partículas coloidales con poca incertidumbre.

El microscopio de transmisión electrónica depende para su operación de la naturaleza ondulatoria del electrón y del hecho de que los campos eléctricos y magnéticos de geometría conveniente son capaces de funcionar como lentes para refractar, desviar y enfocar un haz de electrones. El límite de resolución de un microscopio electrónico está determinado por la longitud de onda del electrón, pero en la práctica, rara vez resolvemos por debajo de 1nm excepto con técnicas especializadas; la limitación en muchos instrumentos es el desarrollo de las lentes magnéticas y el mantenimiento estable de los campos magnéticos.

El haz de electrones es producido por emisión térmica desde una cátodo de tungsteno, C, y es acelerado hacia el ánodo (Figura A 2.1). Éste es entonces enfocado por una lente L1, y pasa a través de la muestra la cual es montada en una rejilla, G. Los electrones son absorbidos o difractados por la muestra en proporción a su densidad electrónica local, y el resto es transmitido. Un objetivo conformado por una lente electromagnética L2, colecta los electrones transmitidos y magnifica la imagen de la muestra 10 a 200 veces. La imagen es nuevamente amplificada por una lente que funciona como proyector L3, que induce una amplificación de 50 a 400 veces y proyecta los electrones hacia una pantalla fluorescente, S. Esta imagen puede ser vista directamente o fotografiada.



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Figura A 2.1 Diagrama esquemático de un microscopio de transmisión electrónica (ver texto).

La imagen finalmente es amplificada desde 100 hasta 500000 veces. El ojo humano puede discernir entre dos puntos separados por 0.2 mm, en un microscopio electrónico el límite de observación puede darse por debajo de los 2 μ m hasta 0.4 nm; a través de procedimientos especializados es posible actualmente resolver átomos individuales (0.2 nm) en casos favorables.

La imagen formada por este procedimiento es una representación bidimensional de la muestra o estructura observada, y es de suficiente ayuda para tener una idea de la topografía de la superficie.⁵⁹

⁵⁹ Hunter R. J.; Introduction to Modern Colloid Science; Oxford University Press; USA, 1996.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Arreglo cristalino de la hematita.....	6
Figura 2.2	Arreglo cristalino de la magnetita.....	7
Figura 2.3	Arreglo cristalino de la maghemita.....	8
Figura 2.4	Interconversiones entre los diferentes óxidos y oxohidróxidos de hierro en disolución acuosa.....	10
Figura 2.5	Esquema de los niveles energéticos de materiales a) conductores b) aislantes y c) semiconductores.....	11
Figura 2.6	Diagrama comparativo de las densidades de estados electrónicos para semiconductores macro y nanocristalinos.....	14
Figura 2.7	Esquema de energía de un semiconductor.....	15
Figura 2.8	Esquema que muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula, donde N es el número total de átomos, n es el número total de átomos en la superficie y L es la longitud de la arista del cubo.....	16
Figura 2.9	Micrografía obtenida por TEM de una nanopartícula aislada y obtenida por el método de Alivisatos. Las distancias interplanares calculadas corresponden a los planos (113) y (201) de la maghemita tetragonal (γ -Fe ₂ O ₃). A la derecha en la parte superior se presenta la transformada de Fourier obtenida por el procesamiento de la micrografía anterior. Abajo a la derecha imagen de una monocapa de nanopartículas de Maghemita con un tamaño promedio de 10.0 ± 1.5 nm.....	19
Figura 2.10	a) Estructura esquemática de un dendrímero b) Representación esquemática de un dendrímero PAMAM G ₁ c) Representación esquemática de un dendrímero PAMAM G _{2.5}	22
Figura 2.11	a) Representación esquemática de un nanocomposito Au-Dendrímero (PAMAM G ₅) b) Representación esquemática de la estabilización de nanopartículas de magnetita por DendrímeroS (PAMAM G _{2.5}).....	23
Figura 2.12	Espectros de absorción electrónica en la región UV-vis del NO seco.....	28
Figura 2.13	Espectros de absorción electrónica en la región UV-vis del NO en disuelto en DMSO.....	28
Figura 4.1	Equipos utilizados a) Espectrofotómetro Ocean Optics Model DT1000CE b) Espectrofluorómetro Floromax, Spex.....	32
Figura 4.2	Equipos utilizados a) HR-TEM JEOL4000EX b) TEM JEOL 1200EXII c) DSLS Malvern.....	33
Figura 4.3	Espectros electrónicos de absorción de las sales de partida: FeSO ₄ ·7H ₂ O 1X10 ⁻⁴ M; [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃ 2X10 ⁻⁴ M; OH ⁻ 4X10 ⁻⁴ M.....	33
Figura 4.4	Espectros de emisión de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Los espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 400 nm y a temperatura ambiente.....	36

Figura 4.5	Espectros de emisión de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 350 nm y a temperatura ambiente.....	36
Figura 4.6	Espectros de emisión de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 275 nm y a temperatura ambiente.....	37
Figura 4.7	Esquema del aparato utilizado en la síntesis de NO.....	38
Figura 5.1	Espectros electrónicos de la mezcla de sales de Fe^{3+}/Fe^{2+} en DMSO sin adicionar NaOH y de la dispersión coloidal una vez adicionado el NaOH.....	41
Figura 5.2	Espectros de absorción de magnetita sintetizada a partir de mezclas de soluciones acuosas de Fe^{3+} 10.0mM, Fe^{2+} 5.50mM y utilizando como modificador de superficie al PVA 200mM después de estar a temperatura ambiente por 24 hrs. A, pH 5; B, pH 8; C, pH 10.5. ⁵³	42
Figura 5.3	Espectros de absorción de una dispersión coloidal de nanopartículas desnudas a lo largo del tiempo, tomados a temperatura ambiente....	42
Figura 5.4	Espectros de emisión de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Los espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 400 nm y a temperatura ambiente.....	44
Figura 5.5	Espectros de emisión de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 350 nm y a temperatura ambiente.....	45
Figura 5.6	Espectros de emisión de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y de las sales de partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 275 nm y a temperatura ambiente.....	46
Figura 5.7	Micrografía de nanocristales de óxido de hierro orientado en la dirección [100], teniendo como muestra a la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas después de 6 meses de preparación.....	47
Figura 5.8	Micrografía de una nanopartícula esférica obtenida por HR-TEM teniendo como muestra una dispersión coloidal recién sintetizada.....	48
Figura 5.9	Patrón de difracción electrónica obtenido de la micrografía presentada en la figura 5.8. Las distancias 1.44 Å, y 2.1 Å corresponden a las familias de planos con índices {4,4,0} y {4,0,0} respectivamente de las fases de magnetita y maghemita.....	48

Figura 5.10	Micrografía obtenida por TEM en donde se observan aglomerados de nanopartículas de magnetita, teniendo como muestra la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas después de 8 meses de haber sido sintetizada.....	49
Figura 5.11	Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas desnudas después de 6 meses de preparación.....	49
Figura 5.12	Distribución de tamaños de partícula de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas.....	50
Figura 5.13	Comparación con otros autores de la distribución de tamaños.....	50
Figura 5.14	Respuesta óptica del citrato de sodio disuelto en DMSO $3 \times 10^{-4} \text{M}$ y de las dispersiones coloidales de nanopartículas modificadas con citratos y nanopartículas desnudas recién sintetizadas.....	51
Figura 5.15	Variación de la respuesta óptica a lo largo del tiempo de una dispersión coloidal de nanopartículas modificadas en la superficie con citratos y tomados a temperatura ambiente.....	52
Figura 5.16	Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas modificadas en su superficie con citratos después de 5 meses de preparación.....	53
Figura 5.17	Patrón de difracción electrónica.....	54
Figura 5.18	Respuesta óptica del ethex disuelto en DMSO $9 \times 10^{-4} \text{M}$ y de las dispersiones coloidales de nanopartículas modificadas con 2-ethex y nanopartículas pelonas recién sintetizadas.....	56
Figura 5.19	Espectros de absorción de una dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con 2-ethex a lo largo del tiempo, tomados a temperatura ambiente.....	56
Figura 5.20	Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas modificadas en su superficie con 2-ethex después de 2 meses de preparación.....	57
Figura 5.21	Patrón de difracción electrónica obtenido de la micrografía presentada en la figura 5.18. La distancia de 2.93 \AA corresponde al plano con índices de hkl $\{2,2,0\}$ respectivamente de las fases de magnetita y Maghemita.....	57
Figura 5.22.	a), b) Distribuciones de tamaños obtenida por dispersión de rayos láser de la dispersión coloidal modificada con 2-ethex después de 8 meses de preparación c), d) partículas que corresponden a cada una de las distribuciones.....	58
Figura 5.23	Respuesta óptica de los dendrímeros PAMAM gen 2.5 disueltos en DMSO a una concentración $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ y de las dispersiones coloidales de nanopartículas modificadas con los dendrímeros y nanopartículas desnudas recién sintetizadas.....	60
Figura 5.24	Variación de la respuesta óptica a lo largo del tiempo de una dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrímeros, tomados a temperatura ambiente.....	60
Figura 5.25	Espectros de emisión del DMSO, de los dendrímeros $2 \times 10^{-4} \text{M}$ y de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 420 nm a temperatura ambiente.....	61
Figura 5.26	Espectros de emisión excitando a 400 nm. Espectros de emisión de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas y de las salesde partida a las concentraciones de trabajo y disueltas en DMSO. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 350 nm y a temperatura ambiente.....	62

Figura 5.27	Espectros de emisión del DMSO, de los dendrímeros $2 \times 10^{-4}M$ y de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 350 nm a temperatura ambiente.....	62
Figura 5.28	Espectros de emisión del DMSO, de los dendrímeros $2 \times 10^{-4}M$ y de la dispersión coloidal de nanopartículas modificadas. Estos espectros de fluorescencia fueron tomados a una λ de excitación de 320 nm a temperatura ambiente.....	63
Figura 5.29	Efecto de apagamiento de la emisión. ⁵⁸	64
Figura 5.30	Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrímeros PAMAM generación 2.5 después de 1 mes de preparación.....	65
Figura 5.31	Micrografía obtenida por HR-TEM. Dispersión coloidal de nanopartículas modificadas con dendrímeros PAMAM generación 2.5 después de 1 mes de preparación.....	66
Figura 5.32	Representación esquemática de una nanopartícula de magnetita interaccionando con un dendrímero PAMAM de la generación 2.5..	66
Figura 5.33	Espectros de absorción electrónica del NO a diferentes concentraciones.....	67
Figura 5.34	Cambios en la respuesta óptica de la dispersión coloidal al secar con zeolitas.....	68
Figura 5.35	Respuesta óptica de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas secada con zeolitas e interaccionando con NO. Se muestra solo parte del espectro de absorción desde 330 nm hasta los 420nm.....	69
Figura 5.36	Respuesta óptica de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas secada con zeolitas e interaccionando con NO. Se muestra solo parte del espectro de absorción desde 2600 nm hasta los 320nm.....	69
Figura 5.37	Respuesta óptica de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas secada con zeolitas e interaccionando con NO. Se muestra solo parte del espectro de absorción desde 330 nm hasta los 420nm.....	70
Figura 5.38	Respuesta óptica de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas secada con $CaCl_2$ anhidro que se ha hecho interaccionar con NO.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Oxohidróxidos y óxidos de hierro más importantes.....	5
Tabla 2.2	Características Generales de algunos óxidos de hierro importantes	9
Tabla 2.3.	Algunas propiedades físicas del DMSO.....	25
Tabla 2.4.	Óxidos de nitrógeno (NO_x).....	26
Tabla 5.1.	Variación del borde de absorción con respecto al tiempo de la dispersión coloidal de nanopartículas desnudas.....	43
Tabla 5.2.	Variación del borde de absorción con respecto al tiempo de la dispersión coloidal de nanopartículas recubiertas con citratos.....	52
Tabla 5.3	Distancias interplanares de Magnetita y Maghemita ^{54,55}	54
Tabla 5.4.	Variación del borde de absorción con respecto al tiempo de la dispersión coloidal de nanopartículas recubiertas con ethex.....	57

Tabla 5.5	Variación del borde de absorción con respecto al tiempo de la dispersión coloidal de nanopartículas recubiertas con dendrímeros PAMAM generación 2.5.....	61
------------------	---	-----------