



Tesis Doctoral

**Síntesis y caracterización de hierro, cobre,
níquel y cobalto nanoestructurados.
Degradación asistida de compuestos
orgánicos persistentes**

Maiby Valle Orta



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.



**UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Síntesis y caracterización de hierro, cobre, níquel y cobalto nanoestructurados. Degradación asistida de compuestos orgánicos persistentes”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. MAIBY VALLE ORTA



TUTOR: Dr. David Díaz

AÑO: 2009

AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradezco profundamente a mi asesor, el Dr. David Díaz por confiar en mí y darme la valiosa oportunidad de aprender junto a él y guiarme en este camino tan apasionante que es la ciencia.

Además, expreso mi gratitud a todos los colaboradores que me ayudaron y apoyaron en la caracterización de los materiales sintetizados e interpretaciones de los resultados obtenidos durante el desarrollo de mi tesis doctoral. Entre ellos menciono a la Dra. Patricia Santiago Jacinto y al Sr. Luis Rendón Vázquez, ambos del Instituto de Física de la UNAM, por su valiosa ayuda en la obtención y los análisis de las imágenes de microscopía electrónica. También quiero reconocer la contribución del Dr. Roberto Yssac Sato Berrú, del CCADET de la UNAM, por el registro de los espectros de dispersión Raman y su participación en la discusión de algunos resultados obtenidos. De la misma manera agradezco a la Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, del CCADET-UNAM, por su apoyo en la discusión de resultados, así como a la M.en C. Donaji Velasco Arias también por su apreciable ayuda y su amistad en todos estos años del doctorado. Aprecio la cooperación y ayuda del Dr. Edilso Reguera Ruíz en cuanto a la caracterización e interpretación de los resultados obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer. Al Dr. Geonel Rodríguez Gatorno por su valiosa contribución en el análisis de estructuras y medición e interpretación de análisis térmico. Agradezco especialmente al Dr. Inti Zumeta Dubé por su incondicional apoyo en la discusión de resultados y por su estimable amistad a lo largo de los años. Estimo el apoyo brindado a la Q. Cecilia Salcedo Luna y al Dr. Manuel Aguilar Benítez de Lugo en la caracterización por difracción de rayos-X y al Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez (Bokhimi) por haber permitido el acceso a su equipo de RX. Así mismo deseo mostrar mi gratitud al Dr. J. Israel Betancourt Reyes del IIM-UNAM por las caracterización e interpretación de las curvas de histéresis. Quiero reconocer la ayuda prestada por Diego Quintero Vargas en la preparación de muestras en microscopía electrónica.

Manifiesto mi agradecimiento a la Dra. Silvia Elena Castillo Blum por su contribución y ayuda al desarrollo de este trabajo. Además al Dr. Norberto Farfán García por su desinteresada ayuda en la elucidación del compuesto de boro formado en la reacción general realizada en esta tesis.

No puedo dejar de agradecer profundamente al Dr. Francisco José Tenorio Rangel y la Dra. Rita Judit Patakfalvi por su apoyo y contribución a mi formación académica.

Agradezco a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca otorgada y la extensión de la misma para desarrollar y concluir estos estudios. Así como al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo económico ofrecido para la participación en eventos internacionales.

Este trabajo fue realizado en:
Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, UNAM

**A mis padres,
Esther y Lázaro**

ÍNDICE

Abreviaturas y acrónimos	i
Resumen	ii
Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1 Breve historia de los materiales nanoestructurados.	6
1.2 Concepto de Nanopartículas.	8
1.3 Propiedades de las nanopartículas. Relación superficie/volumen.	9
1.4 Métodos de síntesis de nanoestructuras.	11
1.4.1 Métodos físicos.	11
1.4.2 Métodos químicos.	12
1.5 Estabilidad de los sistemas coloidales.	13
1.6 El etilenglicol como disolvente. Propiedades físicas y químicas.	16
1.6.1 Reacción entre el etilenglicol y el NaBH ₄ .	17
1.6.2 Compuesto de boro formado y reacción química general.	18
1.7 Hierro, cobalto, níquel y cobre. Propiedades físicas y químicas.	19
1.8 Hierro.	21
1.8.1 Producción y aplicaciones del hierro.	21
1.8.2 Métodos de síntesis de NPs Fe cero-valente.	23
1.9 Cobalto.	23
1.9.1 Producción y aplicaciones del cobalto.	23
1.9.2 Métodos de síntesis de NPs Co cero-valente.	25
1.10 Níquel.	25
1.10.1 Producción y aplicaciones del níquel.	25
1.10.2 Métodos de síntesis de NPs Ni cero-valente.	27
1.11 Cobre.	27
1.11.1 Producción y aplicaciones del cobre.	27
1.11.2 Métodos de síntesis de NPs Cu cero-valente.	31
1.12 Corrosión.	31
1.13 Compuestos contaminantes.	32
1.13.1 Compuestos organofosfatados.	32
1.13.2 Compuestos organoclorados.	34
Capítulo 2. Planteamiento del Problema.	36
2.1 Objetivo General	39
2.2. Objetivos particulares.	39
2.3 Hipótesis.	40
Capítulo 3. Parte experimental.	41
3.1 Preparación de dispersiones coloidales.	42
3.1.1 Metodología general.	42
3.1.2 Reactivos e Instrumentos.	42
3.2 Síntesis de nanopartículas de Cu cero-valente en DMF.	45
3.3 Síntesis de las dispersiones coloidales usando como disolvente al etilenglicol.	46
3.3.1 Síntesis de NPs de Fe.	46
3.3.2 Síntesis de NPs de Ni.	46
3.3.3 Síntesis de NPs de Co.	47
3.3.4 Síntesis de NPs de Cu.	47
3.4 Interacción de compuestos contaminantes con dispersiones de NPs	

de Fe.	48
3.4.1 Interacción de una dispersión de NPs de Fe con BNFF.	48
3.4.2 Interacción de una dispersión de NPs de Fe con PCE.	49
Capítulo 4. Discusión de resultados.	50
4.1 Nanopartículas de Cu cero-valente obtenidas por el método de la DMF.	51
4.1.1 Caracterización por medio de la espectroscopia de absorción electrónica.	51
4.1.2 Caracterización usando la difracción de rayos-X en polvo.	52
4.1.3 Caracterización mediante HR-TEM.	53
4.2 Nanopartículas de hierro cero-valente por el método del EG.	55
4.2.1 Caracterización por medio de la espectroscopia de absorción electrónica.	55
4.2.2 Determinación del potencial eléctrico de superficie de las nanopartículas de hierro.	57
4.2.3 Difracción de rayos-X en polvo de las NPs de Fe.	58
4.2.4 Caracterización por HR-TEM.	59
4.2.5 Caracterización por espectroscopia EELS.	59
4.2.6 Caracterización por espectroscopia Mössbauer.	62
4.2.7 Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman.	63
4.2.8 Caracterización por medio de la espectroscopia IR.	65
4.3- Nanopartículas de Cu.	67
4.3.1 Caracterización por medio de la espectroscopia de absorción electrónica.	67
4.3.2 Determinación del potencial eléctrico de superficie de las nanopartículas de cobre.	68
4.3.3 Caracterización por difracción de rayos-X en polvo.	69
4.3.4 Caracterización por medio de HR-TEM.	69
4.3.5 Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman.	71
4.3.6 Caracterización por medio de la espectroscopia IR.	73
4.4 Nanopartículas de Ni.	74
4.4.1 Caracterización por medio de la espectroscopia de absorción electrónica.	74
4.4.2 Determinación del potencial eléctrico de superficie de las NPs de Ni.	73
4.4.3 Caracterización por difracción de rayos-X en polvo.	76
4.4.4 Caracterización por HR-TEM.	77
4.4.5 Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman.	78
4.4.6 Caracterización por medio de la espectroscopia IR.	79
4.4.7 Respuesta magnética de las nanopartículas de níquel.	80
4.5 Nanopartículas de Co.	82
4.5.1 Caracterización por medio de la espectroscopia de absorción electrónica.	82
4.5.2 Determinación del potencial eléctrico de superficie de las NPs de Co.	83

4.5.3 Caracterización por HR-TEM.	84
4.5.4 Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman.	85
4.5.5 Caracterización por medio de la espectroscopia IR.	87
4.5.6 Caracterización por difracción de rayos-X en polvo.	87
4.5.7 Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman después de la autoignición.	90
4.5.8 Análisis mediante HR-TEM de las NPs de Co grafitizadas.	91
4.5.9 Análisis termogravimétrico de las NPs Co grafitizadas.	93
4.5.10 Respuesta magnética de los NCs de Co grafitizados.	94
4.6 Interacción de las NPs de Fe con BNFF y PCE.	96
4.6.1 Interacción de las NPs de Fe con BNFF.	96
4.6.2 Interacción de las NPs de Fe con PCE.	105
Conclusiones.	108
Perspectivas.	110
Anexo A. Metales. Enlace, estructura y propiedades.	112
A.1. Teoría de bandas de energía.	112
A.2 Conductividad eléctrica de los metales. Modelo de Drude.	115
A.3 Recorrido libre medio de los electrones.	117
A.4 Respuesta óptica de metales.	117
Anexo B. Cuadros sinópticos relacionados con los diferentes métodos de síntesis de las nanopartículas de cobre, hierro, níquel y cobalto cero-valentes	124
Anexo C. Propiedades magnéticas de los materiales	128
C.1 Magnetización	128
C.1.1 Materiales ferromagnéticos	129
C.1.2 Materiales paramagnéticos	130
C.2 Propiedades magnéticas de las nanopartículas	132
C.2.1 Efectos de tamaño	132
C.2.2 Efectos de superficies	135
Anexo D. Cálculo de la cantidad de átomos de Fe expuestos en la superficie.	136
D.1 Cálculo aproximado de la relación superficie/volumen total $(S/V)_T$ de un número de partículas N.	136
D.2 Cálculo aproximado del número total de átomos expuestos en la superficie de las partículas obtenidas. Propiedades magnéticas de los materiales.	138
Referencias.	139
Publicación resultante de esta tesis	
Eventos académicos en los que se presentaron los resultados de la tesis	

Abreviaturas y acrónimos

Abs = absorbancia

Å = angstrom (10^{-10} m)

bulk = se refiere a un material en su forma macrocristalina

bcc = (*body centred cubic*) cúbico centrado en el cuerpo

BNFF = bis(*para*-nitrofenilfosfato) ($C_{12}H_9N_2O_8P$)

DMF = N, N'-dimetilformamida ($(CH_3)_2NCHO$)

DRX = difracción de rayos-X

EG = etilenglicol

EELS = (*electron energy loss spectroscopy*) espectroscopia de pérdida de energía electrónica

fcc = (*face centred cubic*) cúbico centrado en las caras

FFT = (Fast Fourier Transform) Transformada rápida de Fourier

ν = frecuencia

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

IR = infrarrojo

ICSD = (Inorganic crystal structure database) base de datos de estructuras de cristales inorgánicos

λ = longitud de onda

nm = nanómetros (10^{-9} m)

NPs = nanopartículas

NCs = nanocúmulos

NCrs = nanocristales

OM = orbitales moleculares

p-AF = *para*-aminofenol (C_6H_7NO)

p-AFF = *para*-aminofenilfosfato ($C_6H_7NO_4P$)

PCE = percloroetileno o tetracloroetileno (C_2Cl_4)

p-NF = *para*-nitrofenol ($C_6H_5NO_3$)

p-NFF = *para*-nitrofenilfosfato ($C_6H_5NO_6P$)

RX = rayos-X

S/V = relación superficie/volumen

SD = (*Standard Deviation*) desviación estándar

TEA = trietilamina

Resumen

En esta tesis se da a conocer un método de síntesis general, novedoso, sencillo, económico y compatible con el Medio Ambiente, para obtener nanopartículas de Fe, Co, Ni y Cu, a partir de dispersiones coloidales, a temperatura ambiente. Las dispersiones coloidales de las nanopartículas mencionadas fueron preparadas en un disolvente orgánico polar, el etilenglicol (EG). En todos los casos se parte de una sal metálica (cloruros o bromuros) con número de oxidación 2+ del átomo metálico, disueltas en EG. Estas especies metálicas se reducen con borohidruro de sodio (NaBH_4) y las nanopartículas metálicas cero-valentes producidas se mantienen estabilizadas por moléculas de trietilamina (TEA), debido a que actúan como protectores de las superficies de estos nanocúmulos (NCs). Además, las moléculas del disolvente (EG) también funcionan como estabilizadores de las nanopartículas metálicas.

Las dispersiones coloidales que contienen nanocristales (NCrs) de Fe, Co y Cu con TEA, son estables al menos por 3 días en contacto con el aire, mientras que las que tienen NPs de Ni son las más estables y pueden durar en dispersión al menos un mes en contacto con el aire. Cuando las NCs metálicos son centrifugados, lavados y secados, los polvos obtenidos son mucho más estables, en contacto con el aire, que cuando permanecen suspendidos en EG y pueden durar sin alteraciones más de un mes, en todos los casos. Los diámetros promedio de los NCrs metálicos obtenidos por este método, (incluyendo las desviaciones estándares) fueron 10.2 nm (SD=3.3), 4.4 nm (SD=1.7), 4.1 nm (SD=1.0) y 9.5 nm (SD=2.5) para Fe, Co, Ni y Cu, respectivamente.

Es importante destacar que una de las principales ventajas de este método es que la combinación de moléculas del disolvente empleado (EG) con las de TEA mantiene estables a las NPs al aire, sin que sea necesario el uso de cajas de guantes o mantenerlas al vacío. Además, este procedimiento de síntesis es sencillo, rápido y barato, ideal para obtener NCs metálicos cero-valentes a gran escala.

Las nanopartículas fueron caracterizadas por varias técnicas, entre las que se encuentran la espectroscopia de absorción electrónica, en la región UV-visible, la difracción de R-X en polvo, las espectroscopias vibracionales de IR y de dispersión Raman, así como las técnicas de microscopía TEM, HR-TEM y contraste-Z. Además, en

el caso de los NCs de Fe se caracterizaron mediante las espectroscopias EELS y Mössbauer. En todos los casos se identificaron indudablemente las fases sólidas presentes de los metales obtenidos. El conjunto de evidencias espectrales, de microscopía y de difracción de rayos X demostraron que los nanocristalitos metálicos son de gran pureza, esto significa que no contienen trazas de óxidos.

En el caso particular de los NCs de cobalto tenemos otra evidencia de la gran pureza de estas especies químicas, es la autoignición espontánea que ocurre con las muestras en polvo, recién sintetizadas, cuando entran en contacto con el aire. Estas muestras fueron caracterizadas mediante difracción de R-X, dispersión Raman, HR-TEM y termogravimetría.

Otra parte importante de esta tesis es el estudio de la interacción entre nanopartículas de hierro con el bis(4-nitrofenil)fosfato en agua y con el percloroetileno en n-heptano, ambas son especies contaminantes del Medio Ambiente. Los procesos de degradación asistida de estos compuestos contaminantes se siguieron mediante la espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible. Los resultados muestran que la degradación de estos compuestos sucede a temperatura ambiente, durante los primeros 10 minutos. Y el producto de la degradación de las NPs de Fe fue caracterizado mediante la difracción de rayos-X. En este caso se identificó una mezcla de óxidos, tales como la magnetita, la maghemita y un oxohidroxo, la lepidocrocita.

También, en este documento se da a conocer un método adicional para la obtención de NPs Cu en dispersión coloidal, en el que se usa la N, N'-dimetilformamida (DMF) como disolvente. Este método de síntesis de NCs de cobre fue desarrollado previamente al método general de preparación de NPs metálicas en EG, el cual ya se ha reseñado. En este caso particular, la sal precursora fue $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, la cual fue reducida con NaBH_4 disuelto en metanol. La sal de cobre se disuelve en DMF y enseguida se agrega la TEA, formándose un compuesto de coordinación con el ión Cu^{2+} . Esta reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Fue identificado mediante la difracción de R-X el Na_2SO_4 como subproducto, el que resultó ser muy insoluble en disolventes orgánicos. La dispersión coloidal obtenida no es muy estable ya que se aglomeran las NPs y precipitan en 1 hora. El polvo obtenido se caracterizó por espectroscopia de absorción

electrónica, difracción de R-X en polvos, HR-TEM y contraste-Z. El tamaño promedio y la desviación estándar obtenidos de las NPs Cu por este método fue de 9.7 nm (SD = 3.9).

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se aborda la búsqueda de nuevas y más eficientes rutas de síntesis de nanopartículas de Fe, Co, Ni y Cu por dispersión coloidal. Se seleccionaron estos metales ya que se encuentran ampliamente distribuidos sobre la Corteza Terrestre. Todos son metales de la primera serie de transición y además todos son elementos esenciales en el cuerpo humano.

El cobre es el metal que tiene mayor impacto en el valor total de la producción minera mexicana. México ocupa el décimo segundo lugar en la producción mundial de este metal, lo que representa el 1.72%. Con respecto al hierro, la república mexicana también ocupa el décimo segundo lugar en la producción mundial, con el 0.55%¹. En cuanto a las aplicaciones del Cu y del Fe, podemos mencionar que son numerosas, pero las propiedades novedosas que manifiestan los materiales nanoestructurados les confieren a estos metales mayor valor agregado.

Por otro lado, Cuba se encuentra entre los 5 primeros países productores de níquel y cobalto, este país posee el 13.85% de la reserva mundial. Su producción anual es de 76,000 toneladas². Y al igual que el hierro y el cobre, los usos del Ni y del Co son múltiples y de la misma manera, las dimensiones nanométricas incrementan su valor agregado. También, se sabe que el empleo de compuestos nanoestructurados se conoce, aproximadamente desde el siglo 4 (a. c.), lo cual se demuestra con la copa de *Lycurgus*, que se encuentra en el museo Británico. Esta copa se ve de color verde con luz reflejada y de color rojo con luz transmitida (Figura I).



Figura I. Copa de *Lycurgus* se observa de color (a) rojo con luz transmitida y (b) verde con luz reflejada³.

Fue hasta 1959 que se descubrió la causa de este cambio de color, después que el Museo Británico enviara una muestra del vidrio coloreado a los laboratorios de *General Electric Company* en Wembley⁴. Este cambio de color se debe a la presencia de nanopartículas de plata, oro y cobre en la matriz vítrea de esta copa. De la misma manera, se conoce el uso de nanopartículas metálicas para dar color a los maravillosos vitrales de las catedrales romanas. Michael Faraday, en 1857, fue el primero en realizar estudios científicos rigurosos sobre la síntesis y propiedades de los coloides, cuyas partículas se encuentran en la escala de los nanómetros. También, Faraday fue el primero en estudiar la relación entre los coloides metálicos, el medio de reacción y las propiedades ópticas resultantes.

Las partículas con dimensiones nanométricas exhiben propiedades físicas y químicas diferentes a la de los materiales macrocristalinos que tienen la misma composición, debido a esto, es que en los últimos tiempos se le ha puesto mucha atención al estudio de la materia con estas dimensiones. Los métodos de obtención de nanopartículas son numerosos y variados pero se destaca la síntesis por método coloidal debido a su sencillez, rapidez, rendimientos altos y bajo costo.

La síntesis de partículas metálicas pequeñas (≤ 10 nm) de metales activos como el Fe, Co, Ni y Cu es un reto ya que son especies químicas muy reactivas y ocurre de forma espontánea la formación de los óxidos, cuando estas especies metálicas están en contacto con el aire; este proceso químico está muy favorecido termodinámicamente y ocurre muy rápido. Por lo tanto, es necesario emplear protectores de superficies, que en conjunto con el disolvente seleccionado conforman un sistema estable, donde las partículas además de no oxidarse permanecen suspendidas, minimizando su aglomeración y consecuentemente, se evita su crecimiento. Las partículas así obtenidas se caracterizan a través de las espectroscopias de absorción electrónica, en la región UV-visible, de dispersión Raman, infrarroja, así como la difracción de rayos-X, usando el método para polvos. También se usaron la microscopia de transmisión electrónica y la de gran resolución (*TEM* y *HR-TEM*, por sus siglas en inglés), respectivamente. Para el caso específico de las NPs de Fe también se aplicaron las espectroscopias de pérdida de energía de los electrones (*EELS*, son las siglas en inglés) y la de efecto Mössbauer.

También en esta tesis se presentan los resultados de las interacciones de las nanopartículas de Fe con disoluciones de bis(4-nitrofenil)fosfato y percloroetileno. Estos compuestos orgánicos son considerados especies contaminantes y sumamente tóxicas para la salud humana. El bis(4-nitrofenil)fosfato es un intermediario agroquímico, el cual puede causar daños neurológicos cuando se ingiere mediante el consumo de vegetales y/o aguas contaminadas. Mientras que el percloroetileno es un compuesto orgánico persistente y se usa en las lavanderías en el lavado en seco. Las disoluciones de estos compuestos se prepararon en concentraciones preestablecidas, de forma tal que sus concentraciones son 1000 veces mayores que la concentración de las nanopartículas metálicas.

Esta tesis se encuentra organizada de la siguiente manera. En el capítulo uno se encuentran los antecedentes relacionados con cada uno de los tópicos que se abordan, exponiendo el concepto de nanopartícula, las implicaciones de reducir el tamaño de un material, la respuesta óptica de los metales, las características, las propiedades y las aplicaciones más importantes de los materiales sintetizados y las propiedades físicas de los disolventes empleados, métodos generales de síntesis de nanopartículas, características más importantes de los sistemas coloidales y una descripción de las propiedades de los dos compuestos contaminantes, el bis(4-nitrofenil)fosfato y el percloroetileno.

En el capítulo dos se explica el planteamiento del problema que fue objeto de estudio de esta tesis y a continuación se presentan el objetivo general y los objetivos particulares.

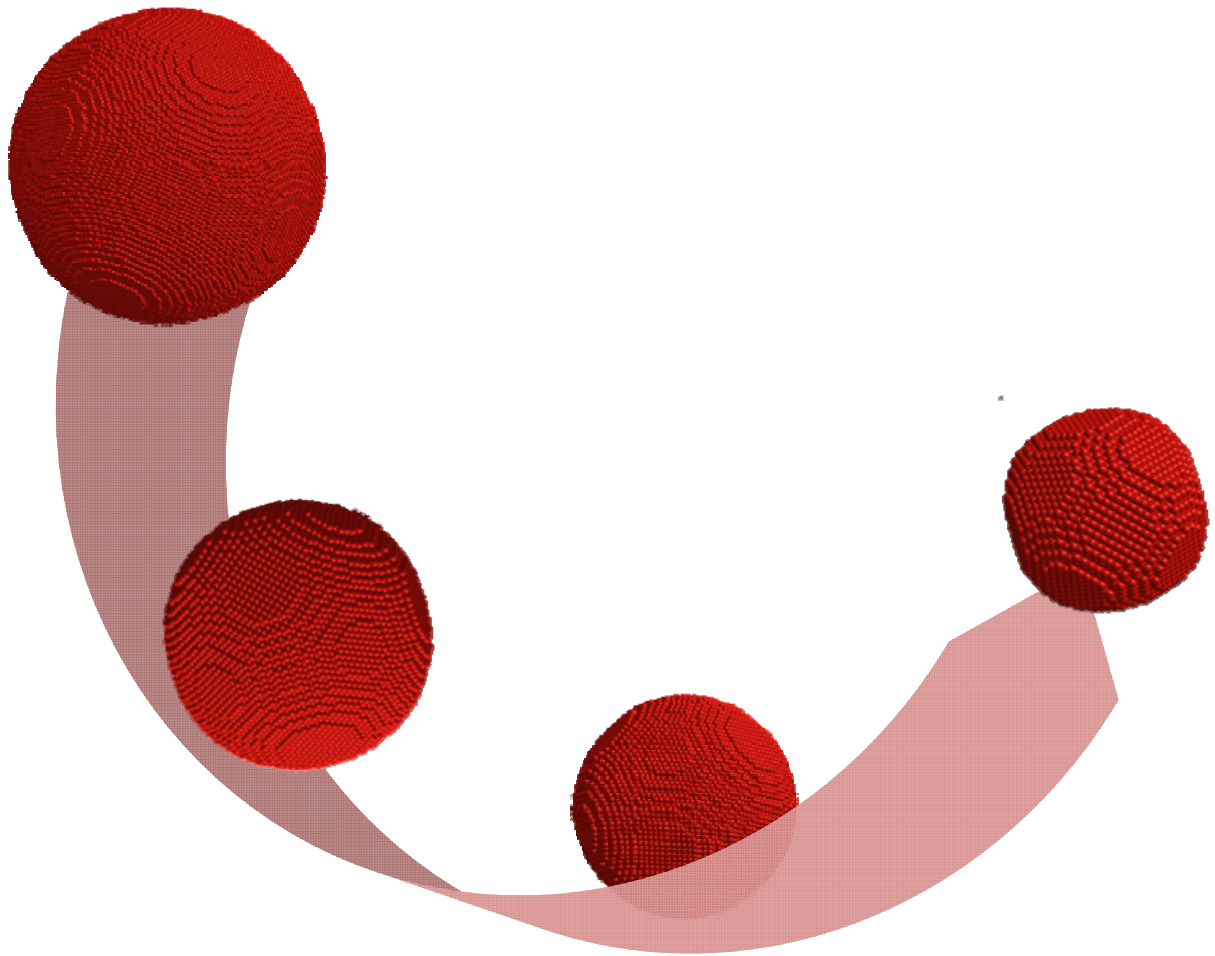
El capítulo tres muestra la metodología de las síntesis de las dispersiones coloidales y se mencionan los reactivos e instrumentos empleados, las técnicas de caracterizaciones y se comentan detalladamente las particularidades de cada una de uno de los métodos de síntesis. Además, se relata cómo ocurrió la interacción de las dispersiones de las nanopartículas de hierro con los contaminantes antes mencionados.

En el capítulo cuatro se exponen los resultados y se discuten cada una de las evidencias espectrales o de microscopía que se obtuvieron para lograr la caracterización de cada tipo de nanocúmulo metálico. Se comienza discutiendo los resultados de la respuesta óptica de las dispersiones coloidales, después los de difracción de rayos-X en polvo, se continúa con las imágenes de microscopía (*HR-TEM*, *TEM*, *EELS*) y por último los

resultados de las espectroscopias de dispersión Raman e IR. Además, se analiza la caracterización de una muestra de NPs de Co en polvo que resultó ser pirofórico al estar en contacto con el aire en condiciones de baja humedad ambiental. También, en este capítulo se dan a conocer los resultados de la interacción de los NCs Fe con los contaminantes seleccionados (bis(4-nitrofenil)fosfato y percloroetileno).

Finalmente, en el capítulo cinco están plasmadas las conclusiones de este trabajo y se proponen algunas perspectivas para el desarrollo ulterior de los temas estudiados.

Capítulo 1. Antecedentes



CAPÍTULO 1
ANTECEDENTES

1.1- Breve historia de los materiales nanoestructurados

Las nanopartículas metálicas en forma de coloides han sido usadas por los humanos desde tiempos remotos. No se sabe con exactitud la fecha, aunque si se acepta que desde el siglo IV los romanos fabricaban vidrios que contenían metales nanométricos, como plata y oro, empleados como colorantes en vitrales de las ventanas de las iglesias. En México tenemos una muestra arqueológica muy importante del uso de materiales nanoestructurados usados como colorantes, se trata del pigmento conocido como *Azul Maya* que se utilizó en los frescos de las ruinas de Bonampak, en el estado de Chiapas (Figura 1.1). El Azul Maya es un composito constituido por una mezcla de arcillas, entre ellas están la paligorskita y la montmorilonita, además de un colorante de origen vegetal, el azul índigo obtenido de las hojas de añil. El azul maya de las ruinas de Bonampak tiene más de 1,200 años.



Figura 1.1. Frescos en Bonampak, Chiapas, México, donde se emplean el pigmento *Azul Maya*. Tomado de <http://www.mnografias.com/trabajos12/histuno/Image1693.gif>.

Heinz Berke publicó una reseña sobre pigmentos de los tiempos antiguos siendo el *Azul Maya* uno de los principales de los colorantes azules. En la Figura 1.2 se representa un modelo de la estructura de este pigmento⁵, cuya composición química se propone sea la siguiente $(x \cdot \text{índigo} \cdot (\text{Mg,Al})_4\text{Si}_8(\text{O,OH,H}_2\text{O})_{24})$.

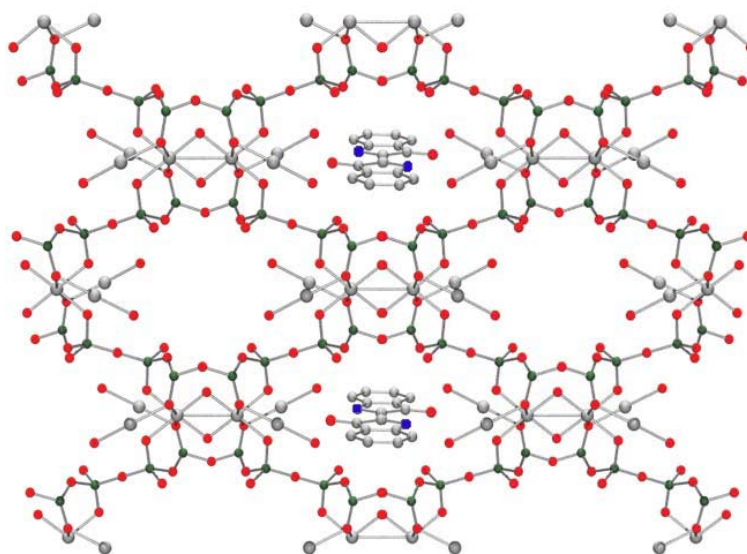


Figura 1.2- Representación esquemática de la estructura del *Azul Maya*. Las moléculas del azul índigo están ordenadas en los canales tubulares de la paligorskita (Mg, Al, gris; Si, verde oscuro; O, rojo; N, azul claro y el carbono incoloro.)⁵.

A mediados del siglo XVII, Andreus Cassius, físico alemán, descubrió el "Púrpura de Cassius", este es un poderoso colorante que produce un intervalo de colores como púrpura, rojo y rosa que han sido usados para decorar esmaltes y cerámicas. Este colorante es sintetizado por la precipitación de un coloide de oro a partir de una disolución de cloruro de oro y otra disolución de dióxido de estaño. Unos años más tarde, en 1679, Johann Kunckel⁶, químico alemán, perfeccionó esta técnica para hacer vidrio color rubí. Estos hechos fueron reconocidos en el trabajo de Michael Faraday en 1857, quien elucidó el mecanismo de formación de metales coloidales y soles estables⁷. Además declaró que el color se debía a los pequeños tamaños de las partículas metálicas dispersadas. Un notable avance en el estudio de la ciencia de las partículas metálicas lo aportó Gustav Mie en 1908, quien realizó consideraciones teóricas del color de metales coloidales y en particular de coloides de oro. Mie utilizó la teoría de electromagnetismo de Maxwell aplicada a partículas esféricas de oro y generó un tratamiento teórico de la absorción de la luz asociada a la banda de resonancia plasmónica de los coloides de oro⁸, véase Anexo A.

Un impulso importante en los comienzos del desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología lo dió Richard Feynman en 1959 cuando presentó una conferencia

profética titulada "*There is plenty of room at the bottom*"⁹ (Hay bastante espacio en el fondo.) en una reunión de la Sociedad Americana de Física, donde especuló sobre las posibles consecuencias debidas a la disminución del tamaño de los materiales. Otro visionario del tema fue el físico Ralph Landauer, quien trabajaba para IBM y tuvo ideas sobre la electrónica a escala nanométrica y comprendió la importancia de los efectos mecánico-cuánticos que presentarían estos dispositivos³.

En 1960, se desarrollaron los fluidos magnéticos denominados ferrofluidos, los cuales consisten en nanopartículas magnéticas dispersadas en un líquido. Por otra parte, Hermann y sus colaboradores, en 1978, midieron el potencial de ionización de cúmulos de sodio y observaron que esta propiedad dependía del tamaño del cúmulo¹⁰. A partir de 1980 comenzaron a generarse una variedad de métodos para obtener cúmulos metálicos. En estos años, en el laboratorio de IBM en Zurich, G. K. Binnig y H. Rohrer desarrollaron la microscopía de barrido por efecto túnel (STM, *Scanning, Tunneling Microscopy*) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*), las cuales son herramientas importantes para visualizar, caracterizar y manipular las nanoestructuras a escala atómica.

1.2- Concepto de nanopartículas

Las nanopartículas pueden también ser denominadas como nanocúmulos. En esta tesis cuando se haga mención del término *cúmulo* o *nanocúmulo*, se estará hablando de una entidad conformada por una cantidad entre 3 y 10^7 átomos, densamente empaquetada con una forma externa arbitraria y un arreglo estructural¹¹.

El *nanodominio* en su más amplia conceptualización está asociado al intervalo de tamaño de las partículas el cual comienza desde 1 nm hasta 100 nm, donde 1 nm = 10^{-9} metros, es decir 1 nm equivale a una mil millonésima parte de 1 m. Sin embargo, esta definición basada en el tamaño no es totalmente satisfactoria, ya que realmente no hace una distinción entre moléculas y las nanopartículas. Lo que hace a las nanopartículas muy interesantes y las dota de sus propiedades únicas es que su tamaño es comparable con las longitudes críticas que caracterizan algún fenómeno físico.

Normalmente, las propiedades físicas de los materiales se caracterizan por ciertas longitudes críticas, por ejemplo, una longitud de difusión térmica, o por una longitud de

dispersión. La conductividad eléctrica está fuertemente determinada por la distancia que los electrones recorren entre colisiones con átomos o con impurezas en el sólido. Esta distancia es llamada recorrido libre medio o longitud de dispersión. Si los tamaños de las partículas son menores que estas longitudes críticas es posible que se manifiesten nuevas propiedades físicas o químicas.

Por lo tanto, una definición de trabajo para una nanopartícula puede ser: un agregado de átomos entre 1 y 100 nm, con dimensiones menores que la longitud crítica de cierto fenómeno⁶.

1.3- Propiedades de las nanopartículas. Relación superficie/volumen

Las nanopartículas poseen una gran fracción de átomos en la superficie con respecto al número total de átomos del cúmulo. La relación de átomos en la superficie con respecto a los átomos en el interior del material cambia drásticamente si sucesivamente, se divide una partícula macrocristalina en partes más pequeñas.

Si se tiene un cubo de un macrocristal de hierro cuyo volumen es de 1 cm^3 y tomando en cuenta el parámetro de red de la fase bcc (2.866 \AA) es posible calcular la cantidad de átomos que existen en ese volumen. Cuando el cubo es dividido en otros cubos más pequeños, el por ciento de átomos en la superficie aumenta considerablemente. La relación S/V presenta un comportamiento hiperbólico ($1/r$) con respecto al tamaño de partícula, esta relación se puede observar en la Figura 1.3.

Tal incremento en la relación de átomos en la superficie con respecto a la cantidad de átomos en el interior del nanomaterial, puede ilustrar porque al disminuir el tamaño de un material, en el intervalo de nanómetros, puede conducir a grandes cambios en las propiedades química-físicas de los materiales.

La energía de superficie se incrementa con el área de la superficie total, la cual se torna fuertemente dependiente de las dimensiones del material. Esta dependencia se puede apreciar en la siguiente ecuación¹²:

$$dG = \gamma dA \quad (1.1)$$

en donde dG es la variación de la energía libre de superficie, dA es la variación del área superficial y γ es la tensión superficial.

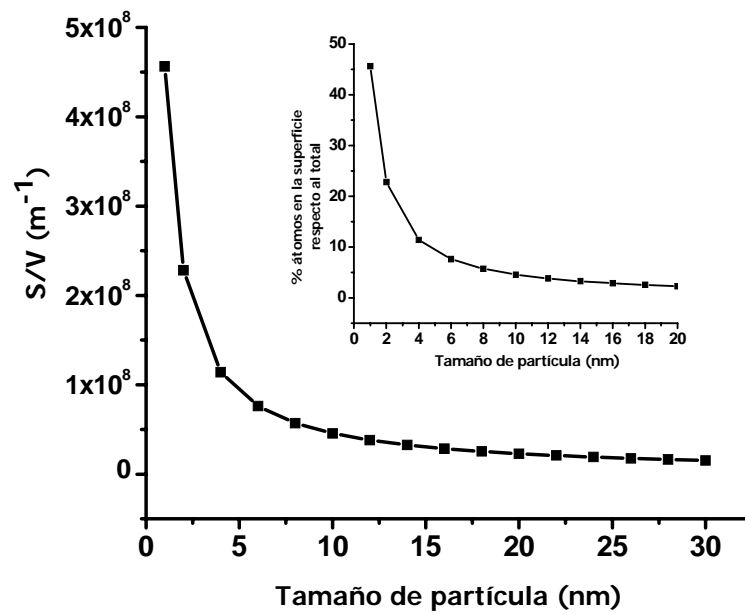


Figura 1.3. Aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula. El gráfico insertado en la parte superior derecha muestra un ejemplo de la variación del % de átomos en la superficie a medida que disminuye el tamaño de una partícula de Fe cero-valente. Ambos gráficos fueron calculados con datos obtenidos en esta tesis.

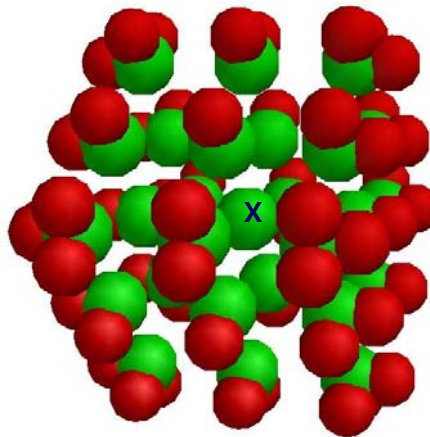


Figura 1.4. Representación de esferas de coordinación insatisfechas en una celda unitaria metálica (bcc), en rojo están representadas las valencias insaturadas expuestas en la superficie y en verde los átomos formados por la celda unitaria. El único átomo metálico que tiene satisfecha su esfera de coordinación (seis vecinos) está marcado con X.

En un nanocúmulo metálico los átomos ubicados en las superficies, los bordes y los vértices tienen sus esferas de coordinación insaturadas y de esta manera se dice que poseen valencias insatisfechas (enlaces colgantes, *dangling bonds*), esto se ilustra en la Figura 1.4 donde las esferas rojas representan estas valencias insaturadas.

Debido a las esferas de coordinación insatisfechas, los átomos en la superficie están atraídos hacia el interior de la partícula y la distancia de enlace entre los átomos de la superficie y los átomos más cercanos a la superficie (*sub-superficie*) es menor que las distancias entre los átomos del interior. Cuando las partículas son muy pequeñas, esta disminución en la longitud de enlace entre los átomos de la superficie y los átomos en el interior es muy significativa y las constantes de red de la partícula muestran una reducción apreciable¹³.

1.4- Métodos de síntesis de nanoestructuras

Existen básicamente dos áreas amplias de técnicas sintéticas de materiales nanoestructurados, (1) métodos físicos¹⁴ y (2) métodos químicos¹⁵.

1.4.1- Métodos físicos

Uno de los primeros métodos físicos empleados, que ha sido además uno de los más ampliamente difundidos es la evaporación en gas inerte¹⁶, para la síntesis de metales y óxidos de cerámica. La generación de cúmulos de átomos se lleva a cabo por la evaporación de un material precursor de un compuesto o un metal simple, el gas es mantenido a baja presión, usualmente por debajo de 1 atmósfera, y posteriormente es condensada la fase gaseosa, obteniendo así el material nanoestructurado.

Sputtering (chisporroteo)¹⁷ es otra técnica para producir cúmulos nanoestructurados, así como una variedad de películas delgadas. Este método implica la expulsión de átomos o cúmulos de materiales diseñados por estar sometidos a un haz de gas inerte, tales como argón o helio, acelerado y muy focalizado.

El tercer método físico implica la generación de nanocúmulos por deformación mecánica empleando molinos de bolas de alta energía¹⁸. En este método las nanoestructuras son

producidas por degradación de estructuras de granos grandes inducido por la aplicación de alta energía mecánica.

La ablación láser es otro de los métodos físicos conocido para la obtención de nanopartículas¹⁹. Este método consiste en generar un aerosol de nanocristales a partir de una superficie sólida empleando pulsos láser de alta potencia. La muestra llega a alcanzar temperaturas cercanas a 1300 K, la cual después de evaporada sufre una expansión adiabática donde disminuye la temperatura y las partículas sólidas formadas son transportadas por una corriente de gas transportador hacia un colector de polvos.

Otro método físico ampliamente difundido por la perfección cristalina que se alcanza al sintetizar nanoestructuras con una composición bien establecida es la epitaxia por haces moleculares²⁰. Este método consiste en hacer incidir haces moleculares sobre un sustrato, donde ocurren diversas reacciones químicas y se depositan sucesivas monocapas. Mediante el adecuado control de las especies químicas de los haces se puede variar la composición de las capas epitaxiales. Los inconvenientes de esta técnica consisten en el alto costo del equipo y que los requerimientos técnicos son elevados pues se exige un perfecto control de la temperatura y alto vacío o ultra alto vacío en la cámara de crecimiento.

1.4.2- Métodos químicos

La ventaja de la síntesis química es su gran versatilidad para diseñar y sintetizar nuevos materiales que pueden ser refinados al producto final. La ventaja principal que ofrecen los procesos químicos sobre los métodos anteriores es la buena homogeneidad química que se obtiene.

Un entendimiento básico de los principios de la química de cristales, termodinámica, equilibrio de fase y cinética de reacción es importante para tomar ventaja de los muchos beneficios que nos ofrece los procesos químicos.

Entre los métodos de síntesis química de metales podemos mencionar: descomposición térmica y descomposición sonoquímica²¹, electro-reducción²², condensación de vapor químico²³, litografía²⁴, irradiación²⁵, miscelas inversas²⁶ y por reducción de iones metálicos²⁷ (ver Anexo B).

Los métodos de reducción de iones metálicos en dispersiones coloidales son los más sencillos, rápidos y baratos, por esta razón y otras ventajas expuestas posteriormente, fue que se seleccionó este método para la síntesis de los metales en esta tesis. A continuación se le dedicará una sección a la discusión de las características generales de los sistemas coloidales y sus condiciones de estabilidad.

1.5- Estabilidad de los sistemas coloidales

Los sistemas coloidales se conforman con una fase dispersada (fase discontinua), finamente dividida, distribuida uniformemente en un medio de dispersión (fase continua). La fase dispersa se caracteriza por tener tamaños entre 1-1000 nm. En la Tabla 1.1 se puede observar una clasificación de los sistemas coloidales de acuerdo a la fase dispersa y la fase dispersante.

Tabla 1.1- Algunos sistemas coloidales típicos¹².

Fase continua	Fase dispersa	Nombres descriptivos
Gas	Líquido	Aerosol, niebla
Gas	Sólido	Humo, aerosol
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Sol, suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Gel, emulsión sólida
Sólido	Sólido	Ciertas aleaciones

Entre estos sistemas, son las suspensiones o también denominadas *soles* las que nos interesan, ya que las nanopartículas son sólidos cuyos tamaños se encuentran por debajo de 100 nm, y están dispersas en un medio líquido como fase continua, específicamente en este trabajo un disolvente orgánico.

Otra clasificación de los coloides se debe a la diferencia que existe entre las partículas coloidales y el medio en el cual éstas están embebidas. De acuerdo a esta clasificación los coloides pueden ser liofílicos o liofóbicos, estos términos se refieren a una fase o dos

fases, respectivamente. Liofílico significa que las partículas suspendidas tienen afinidad por el disolvente (gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante) y liofóbico, repulsión por el disolvente (poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante)¹².

Otra característica importante de estos sistemas es que presentan muchas interfases, superficies de separación entre ambas fases, eso provoca que presenten una gran energía de superficie, lo que hace que sean sistemas termodinámicamente inestables. Para disminuir esta elevada energía de superficie los sistemas tienden a aglomerarse para flocular o coagular. Estos mecanismos están guiados por las fuerzas que existen entre las partículas de un sistema coloidal, las cuales pueden ser atractivas o repulsivas. Si se alcanza un balance entre estos tipos de fuerzas, los sistemas se logran estabilizar con respecto a los procesos antes mencionados (floculación o coagulación).

Si en los sistemas coloidales predominan las fuerzas de atracción después de la colisión por su movimiento Browniano, las partículas se aglomeran. En caso contrario, si las fuerzas de repulsión predominan las partículas permanecen separadas después de la colisión. Las fuerzas de atracción son las de van der Waals y dependen de la naturaleza, el tamaño y la forma de las partículas suspendidas, en tanto que las fuerzas de repulsión provienen de la interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas y dependen de la densidad de carga en la superficie de la partícula y del espesor de la doble capa eléctrica; ambos factores gobiernan el potencial zeta ξ , el cual a su vez mide la carga o diferencia de potencial a lo largo de la doble capa eléctrica.

Las fuerzas de atracción o repulsión se expresan como potenciales de atracción (V_A) y potencial de repulsión (V_R), respectivamente. La suma de estos dos potenciales da el potencial total (V_T), como se muestra en la ecuación 1.2.

$$V_T = V_A + V_R \quad (1.2)$$

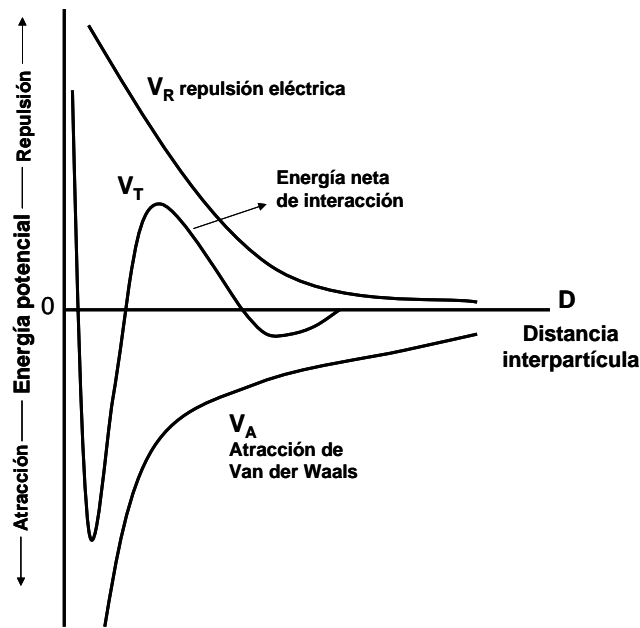


Figura 1.5. Curva de energía neta de interacción que se forma al sustraer la curva de atracción de la curva de repulsión.

Existe una teoría que es capaz de predecir y explicar la tendencia de los coloides a aglomerarse o a permanecer separados. Esta es la teoría *DLVO*, llamada así por sus autores, B. Derjaguin, L. D. Landau, E. J. W. Verwey y J. Th. G. Overbeek¹², la cual es una teoría cuantitativa y se ilustra en la Figura 1.5.

Esta teoría se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo de van der Waals. En la Figura 1.5 se obtiene la curva V_T , llamada *Energía Neta de Interacción* con respecto a la distancia entre las partículas, al combinar la curva de atracción V_A , con la curva de repulsión electrostática V_R . En la curva neta, si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama barrera de energía. La altura de esta barrera indica cuán estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar, éstas deben tener suficiente energía cinética como para pasar dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran.

Como se aprecia en la Figura 1.5, la curva de repulsión corresponde a una ecuación de tipo potencial porque la fuerza de repulsión es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia y la fuerza de atracción es también función del inverso de la distancia elevada a un exponente 6 ($1/r^6$).

Según el análisis realizado anteriormente sobre la curva neta, para que la dispersión coloidal sea estable se requiere que prevalezcan las fuerzas repulsivas entre las partículas dispersas. Para ellos existen básicamente dos formas de lograrlo, **(a)** por carga interfacial y/o **(b)** polímeros o surfactantes adsorbidos.

La estabilización por carga es una manera de manipular la estabilidad de los sistemas coloidales a través de cambios en el ambiente químico tales como concentraciones de sales iónicas, tipo de ión y pH.

La otra manera de estabilizar los coloides es por la adsorción de polímeros, surfactantes o moléculas en la superficie de las partículas de tal forma que reduzca la aproximación entre las partículas.

Una manera de garantizar que las partículas queden separadas entre sí y evitar que interacciones entre ellas para que sean mínimos los procesos de floculación o coagulación, es preparar disoluciones a bajas concentraciones de las sales precursoras para formar nanopartículas que queden en el orden de concentraciones entre 5×10^{-4} y 2×10^{-3} M.

Los procesos de floculación o coagulación no son los únicos por los cuales los sistemas coloidales se hacen inestables. Existe también otro mecanismo llamado coalescencia, el cual es un proceso por el que dos o más partículas pequeñas se fusionan para formar una sola partícula más grande. Mediante este proceso el área de superficie total disminuye.

1.6- El etilenglicol como disolvente. Propiedades físicas y químicas

El etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) es un disolvente polar, pródigo, incoloro y prácticamente inodoro, es miscible con agua, en todas sus proporciones. Es ligeramente tóxico, ya que su dosis letal (LD_{50}) por ingestión es de 786 mg/Kg para humanos²⁸. Además, es compatible con el medio ambiente ya que se degrada fácilmente y no persiste en el mismo.

Las propiedades físicas del etilenglicol se muestran en la Tabla 1.2 y se comparan con las propiedades físicas del agua y de la N, N'-dimetilformamida (DMF). El etilenglicol tiene baja temperatura de fusión, lo que implica que es líquido a temperatura ambiente.

Además tiene relativamente alta temperatura de ebullición, mayor que la que presenta el agua y la DMF, a lo que se debe su baja volatilidad.

Los valores de momento dipolar que exhiben el etilenglicol y la DMF son mayores que el del agua (ver Tabla 1.2). Las moléculas de estos disolventes pueden interactuar fácilmente con los iones de las sales mediante interacciones ión-dipolo o dipolo-dipolo inducido.

La constante dieléctrica es otra propiedad importante para predecir la solubilidad de las sales en estos disolventes, ya que es una medida de la polaridad del disolvente; es decir, es una medida del grado en que se concentran las líneas de flujo electrostático. Es la relación de la cantidad de energía eléctrica almacenada cuando se aplica un potencial, en relación con la permitividad del vacío. La constante dieléctrica también es llamada permitividad relativa²⁹.

A pesar que el valor de esta propiedad es la mitad de la del agua, y muy similar a la de la DMF, es uno de los disolventes que mayor valor presenta de la constante dieléctrica.

Tabla 1.2- Propiedades físicas del etilenglicol, agua y DMF³⁰.

Disolventes	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)	ε	μ (D)	n ²⁰ _D	d _{20°}	Viscosidad (cp)
H ₂ O	0.0	100.0	78.3	1.85	1.3330	1.0000	0.894
etilenglicol	-12.6	197.5	37.7	2.20	1.4318	1.1132	16.1
DMF	-61.0	153.0	36.7	3.86	1.4305	0.9440	0.920

La gran densidad y especialmente el elevado valor de viscosidad que muestra el etilenglicol con respecto al agua y la DMF, contribuye a la formación de dispersiones coloidales más estables y favorece procesos de difusión lentos, previendo la agregación de las nanopartículas o mecanismos de crecimiento del cristal.

Con respecto a las propiedades químicas se puede mencionar que los grupos hidroxilos en los glicoles manifiestan el comportamiento usual de los alcoholes.

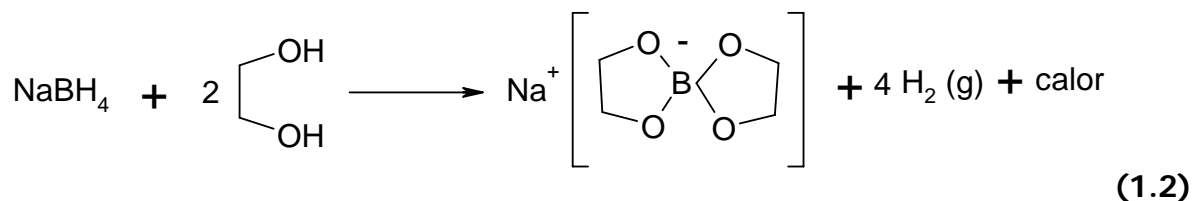
1.6.1- Reacción entre el etilenglicol y el NaBH₄

El etilenglicol reacciona rápida y vigorosamente con el borohidruro de sodio, este último se emplea como reductor de los iones metálicos. En esta reacción se genera una gran cantidad de burbujas debido a la formación de hidrógeno molecular, la cual fue estudiada detalladamente por Jongheop Yi y sus colaboradores, y proponen la formación de un compuesto que aparece en la siguiente ecuación³¹:



Yi *et al.* sugieren que este compuesto sirve como un agente reductor de la sal de platino y que además ayuda a estabilizar las nanopartículas de este metal. La interpretación de Yi se contrapone con las conclusiones obtenidas por Glavee y su equipo de trabajo³², quienes proponen que la reacción entre NaBH₄ y el metanol compite con la reacción de reducción de las sales precursoras de las nanopartículas metálicas. A pesar de que se disminuya la cantidad de NaBH₄, debido a la reacción entre éste y el disolvente (alcoholes o glicoles), se genera hidrógeno que ayuda a mantener el carácter reductor del sistema de reacción.

Por otra parte, T. S. Fisher y colaboradores³³ estudiaron la hidrólisis y alcoholisis del borohidruro de sodio y propusieron, para el caso de la interacción con el etilenglicol, la formación de una estructura cíclica como se muestra en la ecuación 1.2, la cual es una reacción rápida que ocurre a temperatura ambiente.



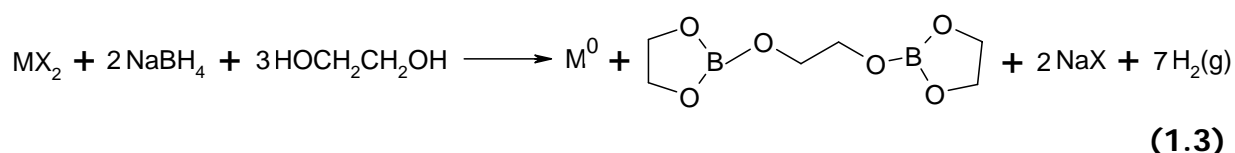
1.6.2- Compuesto de boro formado y ecuación química general

Existe una gran variedad de síntesis de metales nanoestructurados, mediante reducción de iones metálicos, donde emplean varios agentes reductores como, alcoholes³⁴, hidrógeno molecular, hidracina, formaldehído, citrato de sodio³⁵, fosfito de sodio monohidratado (NaH₂·PO₂·H₂O)³⁶ y borohidruro de sodio. Este último es el más

frecuentemente usado para la reducción de metales de transición tales como Fe, Co, Ni y Cu.

La química del borohidruro es bastante compleja y la naturaleza de los productos depende fuertemente de las condiciones de la reacción. Uno de los papeles más importantes es desempeñado por el disolvente en los mecanismos de estas reacciones, principalmente depende de la naturaleza del disolvente.

En esta tesis, durante la síntesis de las nanopartículas metálicas, en etilenglicol (diol), se propone la formación de un compuesto que tiene una estructura cíclica debido a la interacción entre la molécula del etilenglicol y el borohidruro³⁷, el cual aparece en la ecuación química general 1.3.



En donde: M= Fe(II), Cu(II), Ni(II) o Co(II) y X= Cl⁻ o Br⁻



La formación de las nanopartículas de metales cero-valentes ocurre debido a un proceso redox, en el que sucede la oxidación del hidruro a hidrógeno molecular y la reducción del catión al metal cero-valente, como se representó en las medias ecuaciones redox 1.4 y 1.5.

1.7- Hierro, cobalto, níquel y cobre. Propiedades físicas y químicas

El hierro, el cobalto, el níquel y el cobre son metales de la primera serie de transición y presentan números atómicos consecutivos en la tabla periódica, éstos son 26, 27, 28 y 29 respectivamente. Por lo tanto, sus configuraciones electrónicas pueden expresarse de la siguiente manera, $3d^{n-2}4s^2$ (siendo n el número del grupo de elementos en el que están situados). El Cu constituye una excepción y presenta la configuración electrónica $3d^{n-1}4s^1$ ($3d^{10}4s^1$). Debido a la cercanía en la tabla periódica sus propiedades físicas y químicas son relativamente similares, entre estas se puede mencionar:

- radios atómicos (Å) (1.16, 1.16, 1.15 y 1.17, respectivamente)
- altos y relativamente cercanos puntos de fusión (1538 °C, 1495 °C, 1455 °C y 1083 °C, respectivamente).
- densidad en g/mL (7.87, 8.92, 8.91 y 8.94, respectivamente)
- alta conductividad eléctrica y térmica
- son maleables y dúctiles
- tienen lustre metálico
- forman con relativa facilidad iones electropositivos
- sus primeras energías de ionización (kJ/mol) (7.59, 7.58, 7.37 y 7.45)
- tienen gran capacidad reductora
- forman compuestos estables con variados estados de oxidación
- pueden formar aleaciones entre ellos
- todos son ferromagnéticos excepto el cobre
- todos, excepto el cobre, tienen potenciales de reducción negativos ($M^{2+} + 2e^- \rightarrow M^0$)
- forman compuestos de coordinación coloreados y en la mayoría de los casos paramagnéticos

Es importante destacar que debido a la presencia de varios electrones en orbitales d, estos metales forman compuestos de coordinación con diferentes índices de coordinación. Además generalmente los complejos metálicos son coloreados.

El color de los compuestos de coordinación depende de:

- ✓ La naturaleza del ión metálico, específicamente del número de electrones en los orbitales d
- ✓ La disposición en el espacio en torno al ión metálico de los ligandos (los isómeros geométricos pueden presentar colores diferentes)
- ✓ La naturaleza del ligando

Por otra parte, otras características comunes e importantes de Fe, Co, Ni y Cu son:

- todos están ampliamente distribuidos en la Corteza Terrestre.

- Fe, Co y Cu son elementos esenciales para muchos seres vivos.
- Los cuatro elementos son siderófilos

De acuerdo a la clasificación geoquímica estos metales son esencialmente siderófilos, o sea, que tienen afinidad por el hierro, en la Naturaleza se encuentran formando sales donde en muchas de ellas está presente el hierro, pero también estos cuatro elementos exhiben atributos que corresponden a los litófilos y calcófilos, esto significa que son afines al oxígeno y al azufre, respectivamente. La afinidad de estos metales por el oxígeno es mayor que por el azufre, lo cual se puede racionalizar cuando se analizan los valores de las entalpías de formación estándares que corresponden a los óxidos y a los sulfuros de estos metales²⁹ como se muestran en la Tabla 1.3.

Los valores de las variaciones de entalpía de formación más negativos corresponden a los óxidos de estos cuatro elementos, consecuentemente el Fe, Co, Ni y Cu tienen mayor afinidad por el oxígeno.

Tabla 1.3- Valores de entalpías de formación estándares de óxidos y sulfuros de estos metales²⁹.

Óxidos	ΔH_f^0 (kJ/mol)		Sulfuros
FeO	-272.0	-100.0	FeS
α -Fe ₂ O ₃	-826.2	—	—
γ -Fe ₂ O ₃	-805.8	—	—
Fe ₃ O ₄	-1115.7	—	—
CoO	-237.9	-82.8	CoS
Co ₃ O ₄	-891.0	—	—
—	—	-147.3	Co ₂ S ₃
NiO	-0.0033 ^a	-82.0	NiS
Ni ₃ O ₄	-489.5	—	—
Cu ₂ O	-168.6	-79.5	Cu ₂ S
CuO	-157.3	-53.1	CuS

^a Valor calculado a partir de los datos obtenidos experimentalmente por Harry Seltz *et al.*³⁸.

1.8- Hierro

1.8.1- Producción y aplicaciones del hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la Corteza Terrestre después del oxígeno, silicio y aluminio con un 6.2% (62000 ppm)³⁹ y junto con el níquel son los metales más abundantes en toda la Tierra, representando aproximadamente el 35% de la masa de todo el planeta, tomando en consideración la composición del núcleo⁴⁰. En la Corteza Terrestre, el hierro está también ampliamente distribuido en forma de óxidos y carbonatos, de los cuales los principales son: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y siderita (FeCO_3). La pirita (FeS_2) es también un mineral muy común pero no es usado como fuente de hierro por la dificultad de eliminación de azufre³⁹.

México posee 951.1 millones de toneladas de mineral de hierro, que representan un 0.6% de la reserva mundial. En tanto que la reserva mundial se estima que es de 160 mil millones de toneladas⁴¹.

En cuanto a la producción mundial, México produjo 12 millones de toneladas en el 2008, lo que representó el 0.55% de la producción mundial, la cual fue de 2200 millones de toneladas, ubicándose el decimosegundo país que más produce mineral de hierro⁴⁰ (Figura 1.6).

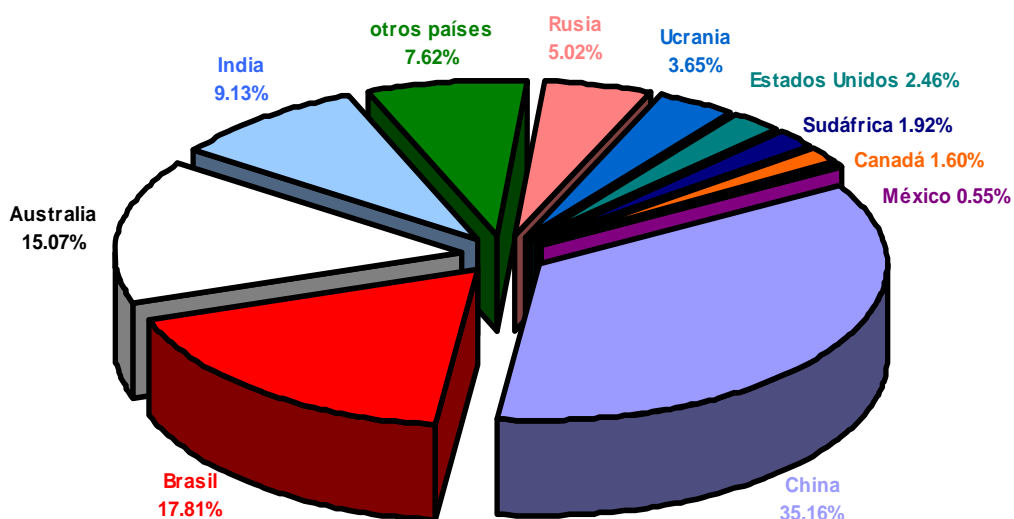


Figura 1.6. Producción mundial de mineral de Fe, 2008.

El hierro puro (pureza >99.5%) no tiene demasiadas aplicaciones, salvo excepciones para usar su potencial magnético. Sin embargo, como producto siderúrgico, es un elemento matriz para obtener una gran variedad de materiales, entre los que destaca, por su importancia comercial, el acero. Este material es una aleación de hierro que contiene hasta el 2% de carbono y es indispensable para la industria automotriz, la naval y para fabricar componentes estructurales de edificios debido a su bajo precio y dureza. Los aceros que contienen otros metales, así como no metales, tienen propiedades distintas a las del acero convencional y por lo tanto distintas aplicaciones⁴². Uno de las más importantes aplicaciones del hierro en forma de nanocúmulos, que ha sido estudiada intensamente durante una década, es en los procesos de degradación de residuos tóxicos y para la remediación de aguas subterráneas y suelos contaminados⁴³. El hierro cero-valente nanoestructurado ha resultado ser un excelente agente reductor, y exhibe una gran capacidad para la deshalogenación en compuestos orgánicos policlorados. En sentido estricto, este nanomaterial no funciona como un catalizador, ya que como producto de la interacción con los contaminantes se produce(n) alguno(s) de sus óxidos y finalmente, no se pueden regenerar las nanopartículas de hierro cero-valente. Vale la pena resaltar que los óxidos de hierro que se producen, son materiales que están distribuidos abundantemente en la Corteza Terrestre y por lo tanto, no representan algún riesgo para el Medio Ambiente. Otras aplicaciones atractivas que tienen las nanopartículas de hierro cero-valente se encuentran en otras áreas, principalmente en óptica⁴⁴, magnetismo⁴⁵ y electricidad⁴⁶.

1.8.2- Métodos de síntesis de NPs de Fe cero-valente

En la literatura existen seis rutas generales de síntesis para preparar nanopartículas de hierro cero-valente como son sonoquímica^{21a,b}, condensación de vapor químico^{23a}, micelas inversas^{26a,47}, descomposición térmica^{48c} y reducción de iones metálicos^{27,49}.

1.9- Cobalto

1.9.1- Producción y aplicaciones del cobalto

El cobalto ocupa el lugar 30 en orden de abundancia en la Corteza Terrestre, exceptuando al escandio, el Co es el menos común de todos los elementos de la primera

serie de transición, con 29 ppm. Se conocen más de 200 minerales que tienen cobalto, pero son muy pocos los que tienen importancia comercial. Los más importantes son los arseniuros y sulfuros, tales como la esmaltita (CoAs_2), cobaltita (CoAsS) y linacita (Co_3S_4). Además, el cobalto suele encontrarse asociado con níquel y también, frecuentemente con cobre y plomo^{39-42,50}.

Existen pocas fuentes de información sobre las reservas de cobalto, se estima que hay una reserva mundial de 13 millones de toneladas, donde el mayor por ciento pertenece al Congo, con un 36.15% y le sigue Cuba con un 13.85% de esa reserva total. Sin embargo, Cuba se ubica en el sexto lugar^{41c} en cuanto a la producción mundial con un 5.43% (2008), como se ilustra en la Figura 1.7.

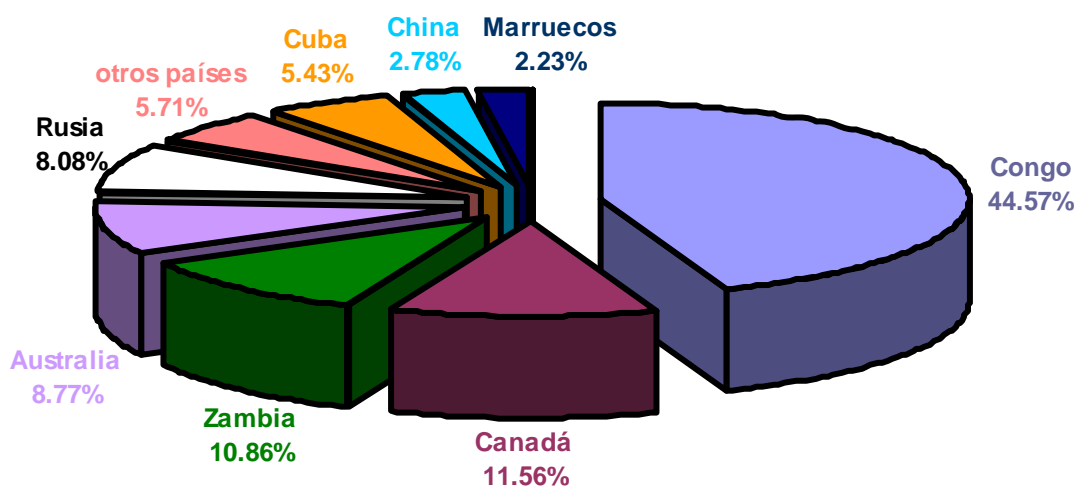


Figura 1.7. Producción mundial de cobalto, 2008.

Entre las aplicaciones que tiene el cobalto se destaca la formación de aleaciones magnéticas y resistentes al calor y a la corrosión, además se fabrican materiales resistentes al corte y al desgaste. Cantidades significativas de cobalto se consumen por sus propiedades secantes en pinturas y como agentes catalizadores. La mayor parte del cobalto utilizado en las superaleaciones se destina a determinados elementos componentes de los motores a reacción, en la industria aeroespacial, los cuales son sometidos a gran tensión y a temperaturas elevadas. Los imanes permanentes ampliamente utilizados en la industria de equipos eléctricos, utilizan el cobalto porque eleva el grado de saturación magnética y la temperatura Curie, por encima de los

valores obtenidos con otros materiales ferromagnéticos. Es un importante componente de herramientas que requieren una elevada resistencia a la abrasión⁵⁰.

Cuando el cobalto presenta tamaños nanométricos su principal aplicación es como catalizador⁵¹, específicamente en el proceso conocido como Fischer-Tropsch⁵² que convierte al CO y H₂, en olefinas y parafinas. Esta reducción de CO con H₂, ha sido ampliamente estudiada empleando también hierro⁵³ y níquel⁵⁴, aunque se ha demostrado que el cobalto, por ser un metal con estructura cristalina hexagonal a temperatura ambiente, es un catalizador más eficiente⁵⁵. Otra de sus aplicaciones es en biomedicina como un ferrofluido⁵⁶, como agente de contraste en imágenes de resonancia magnética⁵⁷ y en el combate del cáncer⁵⁸.

1.9.2- Métodos de síntesis de NPs de Co cero-valente

Las nanopartículas de Co⁰ han sido sintetizadas principalmente por descomposición térmica a partir del octacarbonil dicobalto [Co₂(CO)₈]⁵⁹, acetato de cobalto [Co(CH₃COO)₂]⁶⁰ y el complejo bis(salicilideno) de cobalto(II)-oleilamina⁶¹. También, se ha empleado el Co₂(CO)₈ como sal precursora a través de la descomposición de ésta mediante reflujo en o-diclorobenceno⁶² o en tolueno⁶³. Otros de los métodos empleados para sintetizar cobalto cero-valente es a través del depósito de vapor químico⁶⁴, radiolítico⁶⁵, sonoquímico⁶⁶, electroquímico⁶⁷, en micelas inversas⁶⁸ y por reducción química empleando diferentes agentes reductores como la hidrazina⁶⁹, formato de sodio⁷⁰, hidrotrietilborato de litio [LiBH(C₂H₅)₃]⁷¹, hidrógeno⁷² y el más usado, el borohidruro de sodio (NaBH₄)⁷³.

1.10- Níquel

1.10.1- Producción y aplicaciones del níquel

El níquel es el séptimo metal de transición más abundante y dentro de todos los elementos el número 22 más abundante en la corteza terrestre (99 ppm). Los minerales que contienen níquel de mayor importancia comercial son de dos tipos³⁹:

a) Lateritas, las cuales son minerales de óxidos/silicatos tales como garnierita (Ni, Mg)₆Si₄O₁₀(OH)₈ y limonita niquelosa (Fe, Ni)O(OH).nH₂O, éstas se encuentran en zonas tropicales como Nueva Caledonia, Cuba y Queensland.

b) Sulfuros tales como pentlandita $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$, asociado con cobre, cobalto y metales preciosos. Estos minerales son encontrados en regiones cuyas temperaturas son como las de Canadá, Rusia y Sudáfrica.

Cuba es el segundo país que contiene mayor cantidad de minerales de níquel después de Australia, con 23 millones de toneladas^{41c}. En cuanto a la producción mundial representa el séptimo país que produce la mayor cantidad de este metal con una producción anual de 77000 toneladas métricas (2008) lo que representa un 4.79%.(Figura 1.8).

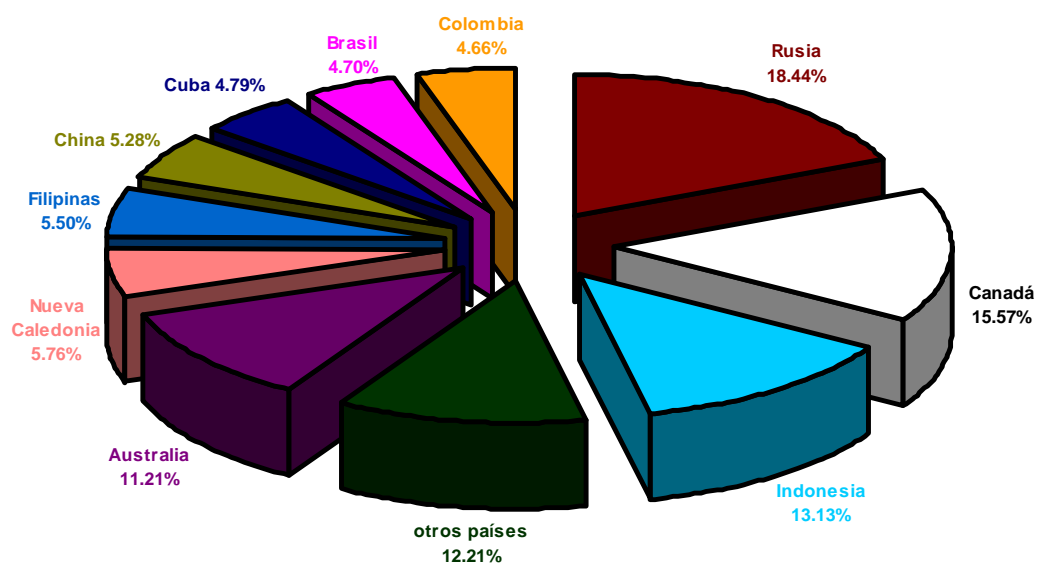


Figura 1.8. Producción mundial de Níquel, 2008.

El mayor por ciento del consumo de níquel, alrededor de 65% se emplea en la fabricación de acero inoxidable austenítico, esto quiere decir que son aceros con más de un 7% de níquel. Otro 12% se emplea en obtención de superaleaciones y el restante 23% se utiliza para baterías recargables, catálisis, acuñación de monedas, recubrimientos metálicos y fundición⁷⁴.

- ❑ Alnico, aleación para imanes
- ❑ El mu-metal (aleación de Ni-Fe más Cu y Mo) se usa para apantallar campos magnéticos por su elevada permeabilidad magnética
- ❑ Las aleaciones níquel-cobre (monel) son muy resistentes a la corrosión utilizándose en motores marinos e industria química

- ❑ La aleación níquel-titanio (nitinol-55) presenta el fenómeno de efecto térmico de memoria (metales) y se usa en robótica, también existen aleaciones que presentan superplasticidad
- ❑ Catalizador en la hidrogenación de aceites vegetales
- ❑ Acuñación de monedas, tanto níquel puro como la aleación cuproníquel

Las nanopartículas de níquel especialmente son empleadas como catalizadores en una amplia variedad de procesos como en hidrogenación de olefinas⁷⁵, reducción de compuestos carbonilos⁷⁶ y craqueo de metano⁷⁷. También se han empleado las NPs de Fe-Ni sobre Al₂O₃ para la dechloración de cloroformo y tricloroetileno⁷⁸.

1.10.2- Métodos de síntesis de NPs Ni cero-valente

Las nanopartículas de Ni cero-valente han sido obtenidas por varios métodos entre los que se encuentran el método por ablación láser⁷⁹, descarga de arco anódico de plasma (*anodic arc discharge plasma*)⁸⁰, irradiación-gamma⁸¹, método sonoquímico⁸², descomposición térmica a partir de [Ni(glicinato)₂(H₂O)₂]⁸³, reducción térmica⁸⁴, por microondas⁸⁵, miscelas inversas⁸⁶ y reducción química empleando hidrazina⁸⁷, Litio cero-valente en polvo⁸⁸, hidrógeno⁸⁹ y borohidruro de sodio⁹⁰. Se han encontrado dos trabajos en los que se emplean nanopartículas de platino como semillas, para la formación de las nanopartículas de níquel⁹¹.

1.11- Cobre

1.11.1- Producción y aplicaciones del cobre

La abundancia relativa del cobre en la Corteza Terrestre es de 68 ppm, donde se encuentra como sulfuros, óxidos o carbonatos. Sus mejores minerales son Pirita de cobre (calcopirita), CuFeS₂, la cual se estima que existe en un 50% de todos los depósitos de cobre; calcocita, Cu₂S; cuprita, Cu₂O y malaquita, Cu₂CO₃(OH)₂³⁹.

La reserva mundial de cobre se estima que es de 1 millón de toneladas y de esta cantidad, México tiene aproximadamente el 4%. En cuanto a la producción mundial ocupa el decimosegundo lugar con una producción del 1.72%, de 15700 millones de toneladas (2008)^{41c}, esto se ilustra en la Figura 1.9.

Los usos del cobre se remontan a finales del quinto milenio antes de Cristo, cuando las poblaciones del Medio Oriente emplearon este metal, en estado puro o como aleaciones para fabricar armas, monedas y utensilios domésticos. El uso del cobre y sus aleaciones fue de tal importancia que ese período se conoce como la "Edad de Bronce", en la historia de la humanidad. El cobre por excelencia se ha empleado como material conductor en forma de cable, ya que es el metal no precioso con mayor conductividad eléctrica. El 45 % del consumo de la producción anual de cobre se utiliza con este fin y el resto se emplea en electroimanes, motores eléctricos, interruptores, magnetrón de hornos de microondas, lentes de cristal de cobre, empleados en radiología para la detección de pequeños tumores, para fabricar instrumentos musicales y cuerdas para algunos de ellos, así como accesorios para las casas y edificios tales como llaves de agua, cerraduras, manijas y pasamanos.

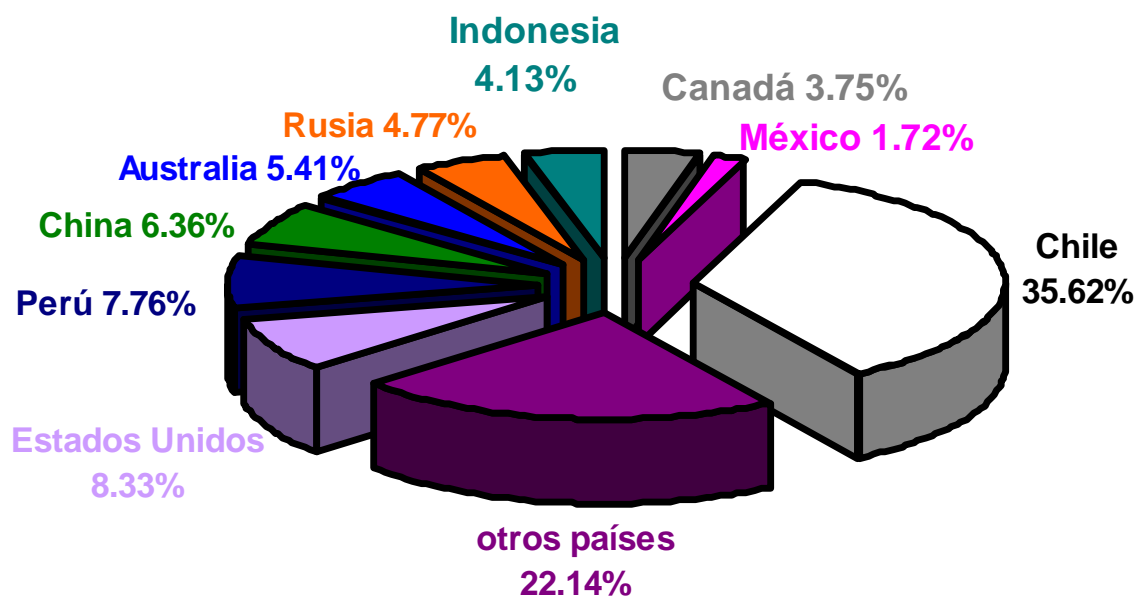


Figura 1.9. Producción mundial de cobre (2008).

Otras importantes aplicaciones del cobre se deben a la formación de aleaciones. El amplio uso de las aleaciones de cobre se debe a una larga historia y exitosos usos. Contribuye notablemente a esta variedad de usos la facilidad de obtención desde una multitud de fuentes, la accesibilidad de una amplia gama de propiedades físicas y mecánicas y la docilidad para posteriores transformaciones como mecanizado, soldaduras, pulido y cromado⁹². Entre las aleaciones más destacadas por sus usos y

propiedades se menciona al latón (aleación de Cu:Zn), bronce (aleación de Cu:Sn), cobre-níquel para acuñación de monedas, y cobre-níquel-cinc, éstas últimas llamadas níquel plateado, debido a su color blanco brillante, aunque éstas no contienen plata. Otros de los usos de las aleaciones de cobre tenemos la confección de esculturas (Ej. Estatua de la Libertad en Nueva York) y construcción de campanas.

Una sobresaliente propiedad del cobre y sus aleaciones es su acción antimicrobiana conocidas desde la antigüedad por ser bactericidas y fungicidas. Recientes estudios informan que algunas bacterias, incluyendo ciertas cepas nocivas de *Escherichia coli* y del *Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina (*Methicillin Resistant Staphylococcus Aureus*, MRSA son sus siglas en inglés, el cual produce una infección que generalmente se adquiere en los hospitales), son aniquiladas en unas pocas horas cuando son colocados sobre superficies de cobre o aleaciones de cobre a temperatura ambiente⁹³.

Las propiedades antimicrobianas que manifiestan la plata y el cobre se cree que se deben a que reaccionan con algunas proteínas por combinación de grupos -SH de enzimas; consecuentemente esta reacción conduce a la inactivación de las proteínas de los gérmenes⁹⁴.

Cuando el cobre es preparado con tamaños nanométricos, se espera que sus propiedades antimicrobianas sean mejores, debido especialmente a la gran relación superficie/volumen que estas nanopartículas metálicas presentan. Con el desarrollo de la nanotecnología, se han estudiado las características antimicrobianas de las nanopartículas de cobre⁹⁵, en estos trabajos se ha demostrado la efectividad del cobre nanoestructurado contra la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, así como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* y *Bacillus subtilis*. Esta última bacteria tiene la habilidad para formar una resistente endospora protectora, permitiendo al organismo tolerar condiciones ambientalmente extremas, sin embargo se ha demostrado que a concentraciones de partículas de 28.20 µg/mL se alcanza un 90% de efectividad antimicrobiana⁹⁶.

Los estudios sobre la efectividad de las nanopartículas de cobre sobre los virus son todavía más escasos comparados con las propiedades antibacteriana de éstas.

Primeramente es importante destacar que los virus son los gérmenes patógenos más pequeños que existen, sus dimensiones máximas son menores a 30 nm.

Entre los escasos trabajos encontrados sobre la aplicación de metales para destruir a virus de la influenza se encuentra el empleo de iones cobre para desactivar y cambiar morfológicamente al virus de la influenza aviar⁹⁷. En este trabajo guiado por Ogawa, revela que iones cobre inhiben la infectividad de la cepa H9N2 con concentraciones de 2.5-250 μM en 3 a 6 horas. Específicamente la actividad de la neuraminidasa fue drásticamente reducida por 25 mM de Cu^{2+} .

El virus de la influenza A H1N1 puede sobrevivir en superficies ambientales incluyendo aceros inoxidable⁹⁸. Sin embargo, existen estudios realizados que sugieren que las superficies de cobre o de materiales basados en cobre reducen la transmisión del virus de la influenza tipo A, aunque su mecanismo de acción no es muy claro todavía⁹⁹. Se ha especulado que la toxicidad del cobre sobre los microorganismos se debe a la interferencia con la fosforilación oxidativa, balance osmótico y a la alteración en la estructura conformacional de ácidos nucleicos, membranas y proteínas¹⁰⁰.

Existe un trabajo en la referencia 100, donde estudian la actividad antibacteriana, antifúngica y antiviral de cobre metálico en fibras textiles. Los resultados arrojaron que las telas que contienen cobre presentan una inhibición de los hongos en 1 hora respecto a la fibra textil control.

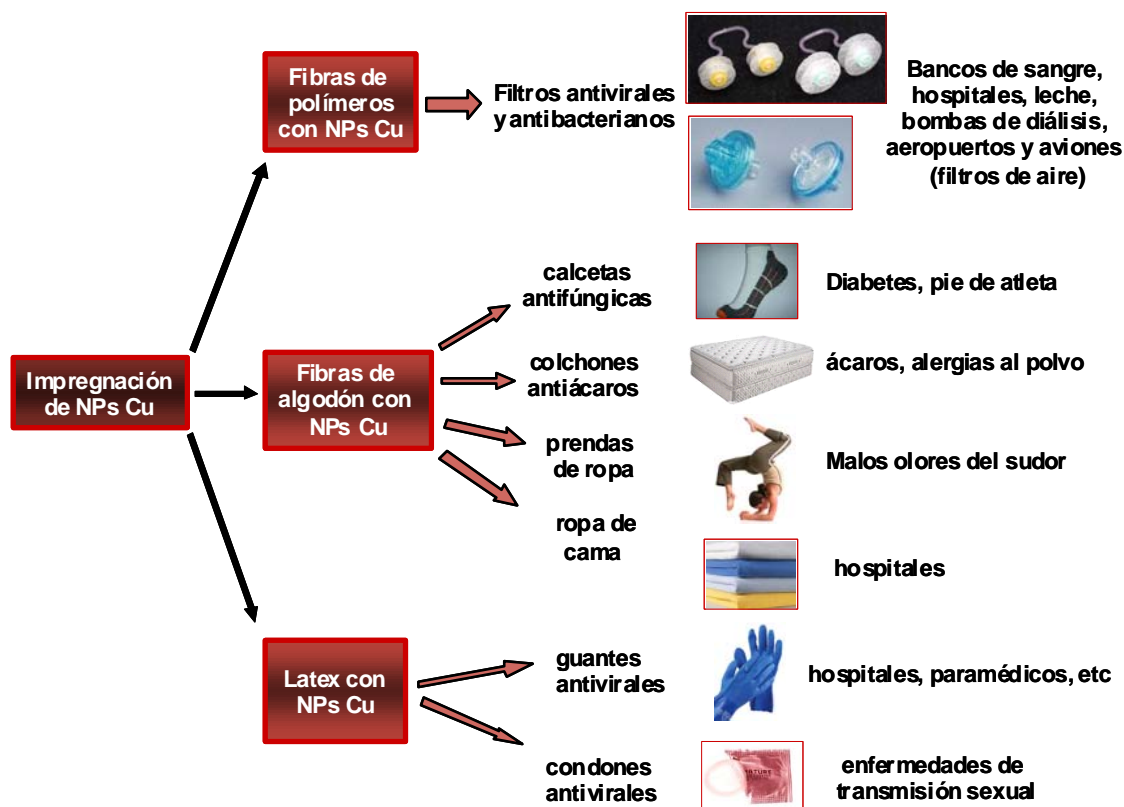


Figura 1.10. Esquema de aplicaciones de las NPs Cu en diferentes tipos de fibras y látex.

La actividad antiviral fue evaluada en latex y poliéster impregnado con cobre y en contacto con células de HIV-1 y la infectividad viral fue reducida y neutralizada. En la Figura 1.10 se muestra un esquema de potenciales aplicaciones relativas a la salud de fibras textiles (algodón, fibras poliméricas o latex) con partículas de cobre impregnada en éstas.

Se han dado a conocer otras aplicaciones de las nanopartículas de cobre entre las que se encuentran en óptica¹⁰¹, magnetismo¹⁰², dispositivos para sensores¹⁰³, en catálisis¹⁰⁴ y en remediación ambiental¹⁰⁵.

1.11.2- Métodos de síntesis de NPs Cu cero-valente

Entre los numerosos métodos que se han empleado para obtener nanopartículas de cobre cero-valente se puede mencionar la reducción térmica y sonoquímica^{21c-d}, litografía²⁴, irradiación^{25b}, síntesis por vapor metálico^{23c-f}, a través de fase gaseosa¹⁰⁶, micelas inversas^{26d-f}, electroreducción²², reducción asistida por microonda¹⁰⁷ y reducciones química empleando diferentes agentes reductores¹⁰⁸.

1.12- Corrosión

Es importante resaltar los problemas de corrosión que sufren estos metales. Primeramente la corrosión se define como, el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente¹⁰⁹. En un contexto más amplio, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna.

Es importante distinguir dos clases de corrosión:

- a) Corrosión Seca: Es cuando el ataque se produce por reacción química, sin intervención de corriente eléctrica.
- b) Corrosión Húmeda: Se llama húmeda cuando es de naturaleza electroquímica, es decir que se caracteriza por la aparición de una corriente eléctrica dentro del medio corrosivo.

A grandes rasgos la corrosión química se produce cuando un material se disuelve en un medio líquido corrosivo hasta que dicho material se consume o, se sature el líquido. La corrosión electroquímica se produce cuando al poner ciertos metales con alto número de electrones de valencia, con otros metales, estos tienden a captar dichos electrones libres produciendo corrosión.

Algunos de los resultados obtenidos en esta tesis, se pueden usar para minimizar la corrosión metálica que es un problema industrial importante, pues puede causar accidentes (ruptura de piezas) y muchos otros inconvenientes más.

1.13- Compuestos contaminantes

Un contaminante se define como toda sustancia que se encuentre presente en mayor proporción a la natural como resultado de la actividad humana y que ejerce un efecto pernicioso sobre el ambiente o sobre algo valioso para el ambiente¹¹⁰.

1.13.1-Compuestos organofosfatados

Como se mencionó en la sección 1.5.1, los metales con dimensiones nanométricas tienen una alta relación superficie/volumen, una gran energía de superficie. En el

lenguaje propio de la catálisis heterogénea, estos átomos metálicos con esferas de coordinación insaturadas son conocidos como *puntos calientes*¹¹¹; con esta denominación se trata de enfatizar que son sitios preferenciales para realizar transformaciones catalíticas. Las NPs de Fe, Co, Ni y Cu, con diámetros menores a 10 nm, tienen gran cantidad de defectos superficiales, lo que implica la existencia de una gran cantidad de *puntos calientes*. Estos *puntos calientes* son sitios en los que la dureza electrónica es muy pronunciada (sitios ácidos de Lewis o Pearson) y son capaces de polarizar enlaces del tipo P - O. Estas características unidas al hecho de que su valencia es cero, le confiere a los metales nanoestructurados una gran reactividad química, capaz de hidrolizar enlaces como los de P-O en los diésteres de fosfato ($\Delta H^\ddagger=62.3$ kJ/mol) y en los monoésteres de fosfato ($\Delta H^\ddagger=127.9$ kJ/mol)¹¹² y posteriormente reducir grupos nitro aromáticos a aminas aromáticas.

La hidrólisis del enlace fosfodiéster en los ésteres de fosfatos ha sido de mucho interés tanto para químicos como para los biólogos. En los seres vivos estos enlaces están estrechamente relacionados con la conducción y almacenamiento de información en materiales genéticos como ADN y ARN, transferencia de energía y fosfoacilación de proteínas. Adicionalmente, la mayoría de las coenzimas son ésteres de ácido fosfórico y pirofosfórico. Además muchos metabolitos intermediarios también son ésteres de fosfatos¹¹³.

También, los ésteres de fosfato se han empleado ampliamente en la formulación de insecticidas, los cuales son arrastrados por las lluvias a las aguas subterráneas y una parte se absorbe en las plantas y se distribuye en todo su sistema. Estos son compuestos neurotóxicos para los mamíferos¹¹⁴. La familia de compuestos organofosfatados inhibe la enzima *acetilcolinesterasa* que hidroliza el neurotransmisor *acetilcolina*. Los neurotransmisores son moléculas secretadas por una célula nerviosa para activar la célula adyacente, el neurotransmisor se difunde a través del espacio entre las dos células, estableciendo la sinapsis cuando se une a los receptores de la segunda célula. Existen muchos tipos de neurotransmisores, pero la acetilcolina es el único responsable de activar el motor de las células nerviosas. Una vez que la acetilcolina se une al receptor la célula nerviosa se mantiene activada hasta que la acetilcolinesterasa, presente en la sinapsis, degrada la acetilcolina. Si se inhibe la

actuación de la enzima el nervio se mantiene activo de forma incontrolada, originando parálisis y muerte¹¹⁵.

Un ejemplo representativo de este grupo de compuestos orgafofosfatados es el bis(4-nitrofenil)fosfato (BNFF). Este compuesto es un contaminante de toxicidad aguda, esto significa que puede provocar en un corto periodo de tiempo o en una sola exposición, daños o la muerte de un organismo, según la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005¹¹⁶, esta normatividad establece las características, el procedimiento de identificación y clasificación de los residuos peligrosos. Debido a la toxicidad que los compuestos organofosfatados exhiben, la cual es mayor que la de los compuestos organoclorados, se han realizado muchos esfuerzos dirigidos a estudiar procesos catalíticos de la hidrólisis de este diéster de fosfato (BNFF). Con este propósito se han empleado varios agentes nucleofílicos como catalizadores en la ruptura del enlace P-O. Se puede mencionar como ejemplo el uso de complejos de iones metálicos como, tetrametiletilenediamina de Cu (II) y N-n-hexadecil-N,N,N-trimetiletilendiamina de Cu(II)¹¹⁷, una serie de complejos de lantano mono y dinucleares¹¹⁸, complejos dinucleares de Ni(II) y Zn(II)¹¹⁹, el complejo N-metildietanolamina de Ce(III)¹²⁰, complejos de manganeso trivalente con ligandos de base de Schiff¹²¹, metaloenzimas de alquilmultiamina¹²² y bipyridilo de cobre¹²³.

1.13.2- Compuestos organoclorados

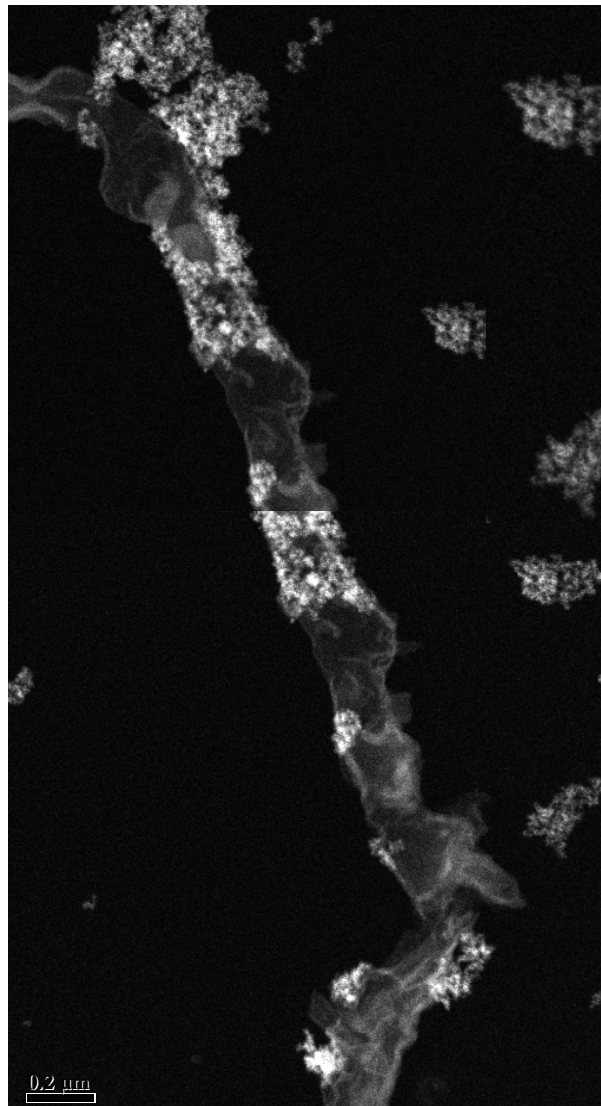
Los procesos de degradación de los compuestos organoclorados pueden llevarse a cabo por medio de la oxidación o por reducción química. La degradación mediante reducción química resulta más ventajosa, desde el punto de vista ambiental, en comparación con la oxidación química, ya que esta última puede producir compuestos tan tóxicos como los contaminantes de origen. Un ejemplo típico es el caso de los clorofenoles, resultantes de la degradación oxidativa de algunos bifenilos policlorados (BPC)¹²⁴.

Con respecto al uso de hierro nanoestructurado para realizar la reducción de moléculas contaminantes, se han publicado estudios que demuestran, desde el punto de vista termodinámico, que se favorece la reacción entre hierro cero-valente y moléculas organocloradas, debido a los altos valores positivos del potencial de reducción que presenta el hierro cero-valente⁴⁴. La degradación de los contaminantes (RCI) se lleva a

cabo hasta la formación de su hidrocarburo correspondiente (RH)¹²⁵ debido a que el hierro nanoestructurado tiene una gran reactividad química, capaz de romper enlaces relativamente fuertes como los C-Cl ($\Delta H_{\text{dis}}=339$ kJ/mol). Esta alta reactividad tan pronunciada de los nanocúmulos de Fe se ha encontrado que es muy superior a la reactividad de hierro cero-valente en la escala micro¹²⁶.

Como productos de la reacción de los nanocúmulos de Fe se obtienen óxidos de hierro como son la magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Es justamente la compatibilidad que presentan estos óxidos con el Medio Ambiente otra razón poderosa para su aplicación en la solución de la remediación ambiental como se ya se mencionó en la sección 1.7.1.

Uno de los contaminantes organoclorado liberados al ambiente que mayor atención se le está prestando es el percloroetileno (PCE) o tetracloroetileno. Este se encuentra en las aguas residuales debido al uso intensivo en las lavanderías que prestan el servicio de lavado en seco. Otro de los usos de este compuesto es como desengrasante de metales, así como materia prima para la producción de otros compuestos químicos. Además, este compuesto se destaca por su toxicidad ya que induce daños severos a la salud humana y es bioacumulable. Es considerado carcinogénico y teratogénico (genera transformaciones morfológicas, malformaciones)¹²⁷. Debido a la movilidad del PCE en las aguas subterráneas, su toxicidad a bajos niveles de concentración y su densidad, provoca que las actividades de remoción de este contaminante sean especialmente complicadas, en comparación con la limpieza de derrames de petróleo.



CAPÍTULO 2
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.
HIPÓTESIS. OBJETIVOS

2- Planteamiento del problema

El gran interés que existe en los procesos de síntesis de nanopartículas metálicas cero-valentes, se debe a las múltiples y variadas aplicaciones que éstas tienen. Basta con mencionar que los materiales en la escala nanométrica exhiben inusuales propiedades químicas y físicas en comparación con los materiales que tienen la misma composición pero que se encuentran como poli- o macrocristales. Las aplicaciones más conocidas y más empleadas de específicamente nanopartículas de Fe, Co, Ni y Cu se deben a su activo poder catalítico, debido a la gran superficie específica que estos metales adquieren cuando sus tamaños se reducen a la escala de los nanómetros, particularmente por debajo de los 10 nm¹²⁸. En estas dimensiones la mayoría de los átomos que conforman los nanocúmulos quedan expuestos a la superficie.

La actividad catalítica de estos nanometales ha sido empleada principalmente en la remediación ambiental, ya que los productos de reacción de estos metales se encuentran ampliamente distribuidos en la Corteza Terrestre y por lo tanto, son compatibles con el Medio Ambiente. Se ha demostrado que estos metales tienen alta eficiencia de degradación de contaminantes como son el cromo hexavalente, nitratos nitroaromáticos, colorantes tipo *azo* y pesticidas.

Un problema importante que se debe resolver para que estos metales nanoestructurados se puedan utilizar en todas las aplicaciones antes mencionadas, consiste en evitar la formación de óxidos en su superficie. La velocidad de formación de los óxidos es alta, debido a la gran afinidad que estos metales tienen por el oxígeno. La cubierta de óxidos bloquea la superficie de los NCs metálicos disminuyendo así la capacidad reductora de estas nanoespecies y consecuentemente, decrece su eficiencia para degradar contaminantes.

Encontrar un método de síntesis en el que se minimice y si es posible que se evite la formación de los óxidos en la superficie de éstos nanocúmulos metálicos es un gran reto, el cual se torna más difícil si los tamaños de los NCs metálicos se encuentran por debajo de los 10 nm, en estos casos el recubrimiento de óxido adquiere mayor espesor. La síntesis de las nanopartículas metálicas se logró mediante un método coloidal, ya que estos métodos tienen muchas ventajas con respecto a otros métodos previamente publicados. Algunas de las ventajas que se pueden mencionar de los métodos coloidales

son **(a)** no se requiere instrumentación costosa, ni muy específica, **(b)** es posible controlar el tamaño de partícula ajustando la concentración de la sal precursora, **(c)** es posible modificar la superficie de las nanopartículas empleando modificadores de superficie a través de interacciones electrostáticas, en condiciones de reacción moderadas.

La desventaja de la obtención de las nanopartículas a partir de dispersiones coloidales es que cuando se usan concentraciones mayores a 1×10^{-2} M, se favorece la aglomeración y crecimiento caótico de las partículas y por lo tanto es difícil obtener coloides uniformes y bien dispersos.

Por otro lado, es pertinente resaltar que hasta donde se sabe, no existen publicaciones que traten el tema de las interacciones entre materiales nanoestructurados y compuestos organofosfatados. Es en este sentido que nuestro grupo de investigación es pionero en la aplicación de nanopartículas inorgánicas para la degradación de los compuestos organofosfatados.

Finalmente, se tiene especial interés en determinar la eficacia de nanopartículas de hierro cero-valente con diámetros muy pequeños (inferiores a 11 nm) y desprovistas de recubrimientos superficiales de óxidos, cuando se apliquen en los procesos de degradación de compuestos organoclorados. En este caso, se espera que las nanopartículas de Fe manifiesten mayor capacidad para degradar al percloroetileno, que es una especie contaminante muy peligrosa para la salud humana.

Los resultados obtenidos de esta tesis tendrán aplicaciones en al menos tres campos importantes, materiales magnéticos, la química ambiental y en el tema de corrosión.

2.1- Objetivo general

El objetivo principal de esta tesis consiste en generar un nuevo método general de síntesis de nanopartículas metálicas, a partir de dispersiones coloidales estables. Esta nueva ruta de síntesis debe ser confiable, sencilla, de bajo costo, que ocurra en condiciones de reacción normales y que produzca nanocúmulos de alta calidad, sin que se formen óxidos en la superficie.

2.2 Objetivos particulares

Para lograr el objetivo general se propusieron los siguientes objetivos particulares:

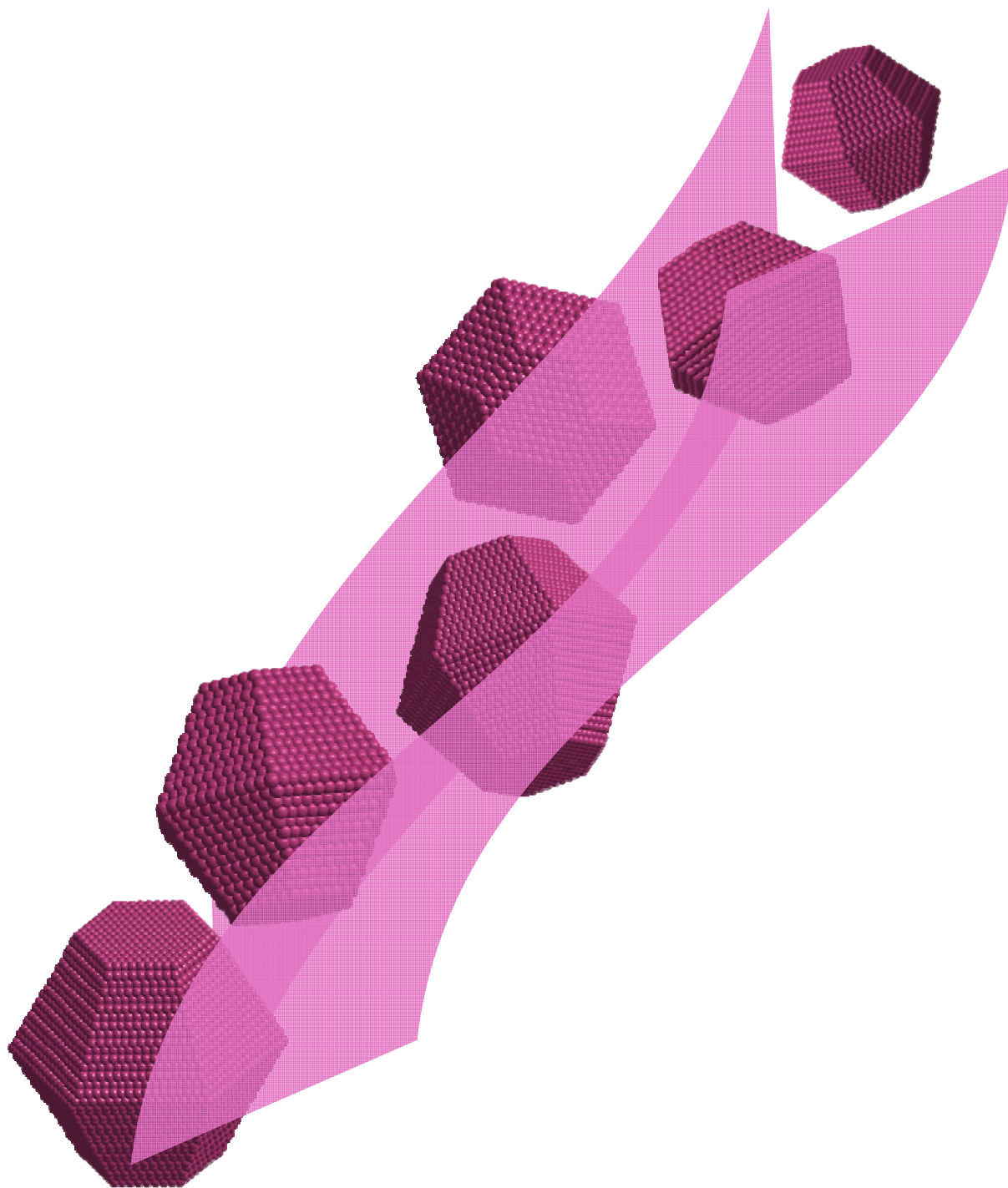
1. Sintetizar nanopartículas de hierro, cobalto, níquel y cobre cero-valentes, en dispersiones coloidales estables. Los nanocúmulos obtenidos deben tener distribuciones de tamaños preferentemente monodispersas, muy estrechas y con diámetros promedio inferiores o iguales a 10 nm.
2. Utilizar disolventes orgánicos, polares, compatibles con el Medio Ambiente y de bajo costo para preparar dispersiones coloidales suficientemente estables en el tiempo.
3. Utilizar las espectroscopias de dispersión Raman, infrarroja, de absorción electrónica, en la región UV-visible, la difracción de rayos-X en polvos y la microscopia de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM), entre otros métodos instrumentales para caracterizar a las nanopartículas metálicas recién preparadas.
4. Crear sistemas de reacción en los que ocurran procesos de degradación racionales y eficientes de compuestos contaminantes como son el bis(4-nitrofenil)fosfato y el percloroetileno, debido a la acción de las nanopartículas metálicas de Fe, re-dispersadas en disolventes adecuados.

2.3- Hipótesis

Para lograr los objetivos de esta tesis se elaboraron las siguientes hipótesis:

1. La síntesis de las nanopartículas cero-valentes de hierro, cobalto, níquel y cobre se puede lograr gracias a la gran capacidad electrodonadora de la especie borohidruro, que en combinación con un el etilenglicol generan un medio de reacción con carácter muy reductor. Adicionalmente, el etilenglicol es un disolvente muy viscoso, por esta razón es posible que se retarden los procesos de difusión, ayudando a producir partículas muy pequeñas y también, es probable que las moléculas de este disolvente sean capaces de adherirse fuertemente a las superficies de los nanocúmulos de estos metales. Igualmente, se intenta aprovechar la capacidad coordinante de la trietilamina para ayudar a proteger a las partículas metálicas. Consecuentemente, es razonable suponer que debido a que las moléculas de etilenglicol y trietilamina se adhieren a la superficie de los nanocúmulos de Fe, Co, Ni y Cu, se puede evitar la formación de óxidos en sus superficies.

2. Debido a la gran capacidad reductora que se espera manifiesten los nanocúmulos de hierro cerovalente y también, como una consecuencia de la gran relación superficie/volumen que tienen cuando sus diámetros son inferiores a 10 nm, es posible que estas nanopartículas metálicas participen activamente en la degradación rápida y eficiente de los compuestos organofosfatados y los organoclorados, en condiciones normales de reacción.



CAPÍTULO 3
PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Preparación de dispersiones coloidales

3.1.1- Metodología general

Las síntesis realizadas en el presente trabajo, tienen una serie de aspectos comunes entre sí que son característicos de la aproximación coloidal para la obtención de nanopartículas, los cuales se resumen a continuación:

- La preparación de las dispersiones coloidales con las características que aquí se presentan exige una limpieza excepcional de todo el material de vidrio utilizado. Para ello los recipientes son cuidadosamente lavados con una mezcla $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:1, detergente especial de laboratorio *Alconox* y agua ultra pura desionizada (18 M Ω).
- Los disolventes orgánicos polares que se utilizaron, siempre fueron burbujeados previamente con argón, debido a que en estos medios de reacción tienen disueltas cantidades significativas de oxígeno molecular.
- Siempre que fue necesario secar a los disolventes (EG, DMF, MeOH, EtOH y acetona), para este fin se usó malla molecular (4Å), previamente activadas a 500 °C, durante 16 horas, las que se pusieron en contacto con los disolventes, durante un tiempo no menor a 24 horas.
- Las síntesis de las dispersiones coloidales de nanopartículas que aquí se presentan, fueron repetidas por lo menos tres veces, para garantizar su reproducibilidad.

3.1.2- Reactivos e Instrumentos

A continuación se enlistan a todas las sustancias que se usaron en esta tesis:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cloruro de cobre dihidratado (J. T. Baker, 99.5%)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sulfato de cobre pentahidratado (J. T. Baker, 99.99%)

FeBr_2 , bromuro de hierro (II) (Aldrich, 98%)

NiCl_2 , cloruro de níquel (II) (Aldrich, 99.99%)

CoCl_2 , cloruro de cobalto (II) anhidro (Aldrich, 97%)

NaBH_4 , borohidruro de sodio (Mallinckrodt, 96%)

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, trietilamina (TEA) (Aldrich, 99.5%)

EG, etilenglicol (J. T. Baker, 99.9%)

DMF, N,N'-dimetilformamida (J. T. Baker, grado cromatográfico)

C_2Cl_4 , percloroetileno (grado comercial)

$C_{12}H_9N_2O_8P$, bis(4-nitrofenil)fosfato (Aldrich, 99%)
 $C_6H_5NO_3$, *p*-nitrofenol (Aldrich, 99%)
 $C_6H_7PO_5$, *p*-nitrofenilfosfato (Aldrich, 99%)
 CH_3OH , Metanol (J. T. Baker, grado cromatográfico)
 C_2H_5OH , Etanol (J. T. Baker, grado cromatográfico)
 $(CH_3)_2CO$, Acetona (J. T. Baker, grado cromatográfico)
 C_7H_{16} , n-heptano (Fisher, grado HPLC)
 HNO_3 , ácido nítrico (J. T. Baker, 98%)
Malla molecular zeolita 4 Å (Linde)

El EG fue secado toda la noche en una malla molecular, posteriormente se calentó a 70°C, durante 40 minutos y se burbujeó con argón por 15 minutos antes de la síntesis. Los reactivos químicos fueron usados como fueron recibidos.

El agua ultrapura (18 MΩ) fue proporcionada por un sistema desionizador (Barnstead Easy-Pure).

Para la medición de los espectros de absorción electrónica, en la región ultravioleta-visible de las dispersiones coloidales, se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (*Ocean Optics CHEM-2000*) de fibra óptica, acoplado a una PC, el *software* que se usó para el registro de los espectros es el *OOIBase32, version 1.0.0.8*, de *Ocean Optics Inc.* (1999). Las imágenes de las nanopartículas utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión de alta Resolución fueron tomadas en un microscopio tipo JEOL 2010 FaSTEM a un voltaje de aceleración 400 KV. Para ello, se evapora a temperatura ambiente, una gota de la dispersión coloidal sobre una rejilla de oro, recubierta con una película de colodión, a la cual se le ha depositado carbón amorfo previamente. Las imágenes fueron procesadas con el *software Digital Micrograph 1.2*.

Las imágenes TEM y contraste-Z fueron usadas para obtener la distribución de tamaño de partícula. Los espectros EELS fueron adquiridos en modo de difracción a 200 KeV. La composición química de las NPs de Fe fue analizada a través de un detector *Gatan Image Filter* (GIF, según sus siglas en inglés).

Las representaciones esquemáticas de las estructuras cristalinas fueron simuladas utilizando el *software especializado CaRine Crystallographic* versión 3.1, partiendo de los

parámetros de red, grupo espacial y coordenadas atómicas reducidas para el sistema en cuestión.

Los modelados de las nanopartículas se realizaron empleando el programa *Diamond Demonstration version 3.1* el cual fue descargado del sitio de *Internet* <http://www.crystalimpact.com/diamond/>. De la misma manera el programa *Shape version 7.2* fue descargado de <http://www.shapesoftware.com>.

Los espectros de difracción de rayos X de polvos fueron tomados en un equipo *Siemens* (D5000), irradiando con la K_{α} del Cobre $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Los difractogramas de las muestras de cobalto se tomaron con el equipo *Bruker Axs*, Modelo: *D8 Advance* configuración: Theta-Theta en geometría Bragg Brentano, con tubo de rayos-X de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y detector LinxEye.

Los espectros de dispersión Raman fueron obtenidos usando un espectrómetro Raman dispersivo *Almega XR*. Acoplado a este equipo se tiene un microscopio *Olympus* (BX51) y una lente objetiva *Olympus* x50 (NA = 0.80), ambos para enfocar el láser sobre la muestra, a un tamaño de punto $\sim 1 \mu\text{m}$ y para coleccionar la luz dispersada fue usado un detector con dispositivo con carga acoplada, (*CCD*, de sus siglas en inglés), termoeléctricamente enfriado a $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los espectros Raman fueron acumulados durante 80 s con una resolución de $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. La fuente de excitación fue de radiación 532 de un laser de Nd:YVO_4 (doble frecuencia). La potencia del láser incidente fue de 0.1 a 100 mW.

La carga de las partículas en dispersión coloidal fue medida utilizando un equipo *MUTEK* PCD 03. El principio de medición de este equipo se basa en la separación mecánica de los iones que se adsorben en la superficie de un coloide. El sistema consta de un recipiente de teflón, donde se introduce la dispersión, y un pistón cuyo movimiento es controlado por un motor. Los iones, momentáneamente separados del coloide por el desplazamiento mecánico, se mide su carga eléctrica aplicando una diferencia de potencial alterna (1 KHz) entre dos electrodos de oro. La corriente generada por los iones es convertida a una diferencia de potencial cuyo signo es igual al signo de la carga de los iones que se absorbe en la superficie de las partículas, y su magnitud depende de su concentración. A pesar de que los resultados se expresan en forma de una diferencia

de potencial, este no debe confundirse con el conocido potencial zeta (ζ) presente en la doble capa eléctrica que rodea a una partícula en la dispersión coloidal.

La medición de los valores de acidez de las dispersiones coloidales y de las disoluciones de los reactivos se hicieron empleando papel tornasol que tiene una escala de 0-14, marca Macherey-Nagel.

Los espectros Mössbauer fueron registrados a temperatura ambiente con una fuente de ^{57}Co , usando un espectrómetro de aceleración constante (Wissel-Electronic) operando en modo de transmisión. Todos los espectros fueron ajustados usando un algoritmo iterativo de mínimos cuadrados y una función pseudo-Lorentziana para obtener los valores de desplazamiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (Δ), semiancho de línea (Γ) y área relativa (A). Los valores de desplazamiento isomérico son reportados con respecto al nitroprusiano de sodio.

Los espectros de infrarrojo fueron medidos utilizando un espectrofotómetro de FTIR *Spectrum RXI*, "Perkin Elmer" con una resolución de 4 cm^{-1} .

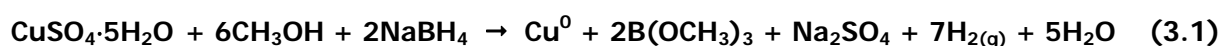
El termograma fue obtenido en un equipo *Instrument TGA Q5000 V3.10* en modo modulado en condiciones de aire dinámico de gran resolución. Las condiciones de operación de este equipo, en modo modulado, fueron $\pm 3.00\text{ }^\circ\text{C}$ cada 100 segundos. Posteriormente se comienza a incrementar la temperatura $2.00\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta llegar a los $400.00\text{ }^\circ\text{C}$, en esta temperatura se mantiene en condiciones isotérmicas durante 5 minutos. Después de este tiempo se comienza a aumentar la temperatura nuevamente a razón de $5.00\text{ }^\circ\text{C}$, hasta alcanzar los $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Las curvas de histéresis M-H se obtuvieron con un magnetómetro de muestra vibrante *LDJ, 9600*. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente con un campo magnético externo máximo de 16700 Oe (Oersted es la unidad de intensidad de campo magnético aplicado en el sistema cgs) para la muestra de cobalto y de 20000 Oe para las NPs de níquel.

3.2- Síntesis de nanopartículas de Cu cero-valente en DMF

La síntesis de las NPs de Cu en DMF, estabilizadas con TEA, se realizó añadiendo 1.25 mL de una disolución de TEA (0.1 M) en DMF a 0.00624 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Después, se adicionaron lentamente 18.75 mL de DMF, seca y bajo una corriente de argón y con

agitación magnética vigorosa, dando lugar a una disolución clara azul-verdosa. Esta mezcla de reacción se combinó con una disolución de borohidruro de sodio (0.00587 g en 5 mL de metanol); la concentración final de Cu (II) y TEA fueron 5×10^{-4} M y 5×10^{-3} M, respectivamente. El color de la disolución cambió a café claro y después de 2 horas fue formado un precipitado oscuro. Este precipitado fue separado por centrifugación y lavado 3 veces con metanol y 1 vez con acetona. Posteriormente, este fue secado bajo vacío durante 30 minutos. El producto final fue de color negro. La reacción está representada en la ecuación química general 3.1. Como se observa el subproducto de boro obtenido es el trimetoxiborano o también llamado trimetilborato, $(B(OCH_3)_3)$, el cual forma una estructura trigonal³⁷.



3.3- Síntesis de las dispersiones coloidales usando como disolvente al etilenglicol.

3.3.1- Síntesis de NPs de Fe

Se disolvieron 0.01078 g de $FeBr_2$, en 15 mL de EG, bajo agitación vigorosa y una corriente de argón, a temperatura ambiente. Posteriormente, 0.01890 g de $NaBH_4$ se disolvieron en 8.75 mL de EG y esta disolución se añadió a la disolución ferrosa. Instantáneamente, se formó una dispersión de color negra que contiene NPs de Fe cero-valente con desprendimiento vigoroso de un gas (hidrógeno gaseoso). Para aumentar la estabilidad de las NPs en la dispersión se añadieron 1.25 mL de TEA (1 M) en EG. Estas NPs metálicas fueron separadas por centrifugación, lavadas por lo menos tres veces con acetona (previamente secada con malla molecular de 4 Å y burbujeada en argón para eliminar el oxígeno molecular disuelto). Finalmente, el polvo negro resultante fue secado al vacío o bajo un flujo continuo de argón.

3.3.2- Síntesis de NPs de Ni

Una porción de 0.00648 g de $NiCl_2$ fue disuelta en 15 mL de EG, bajo agitación vigorosa y burbujeo de argón a temperatura ambiente. Posteriormente 0.01891 g de $NaBH_4$ se

disolvieron en 4.5 mL de EG y fueron añadidos inmediatamente a la disolución de NiCl_2 en EG. Instantáneamente se obtiene una dispersión coloidal de color negra debido a la formación de las NPs de Ni y también, se observa el desprendimiento de hidrógeno molecular. A continuación, se añaden 0.5 mL de una disolución 1M de TEA en EG, rápidamente después de la formación de las NPs para incrementar la estabilidad de dicha dispersión. Las NPs fueron separadas por centrifugación, siguiendo la descripción del proceso de purificación para las NPs de Fe.

3.3.3- Síntesis de NPs de Co

Una porción de 0.00649 g de CoCl_2 fue disuelto en 15 mL de EG bajo agitación vigorosa y burbujeo de argón a temperatura ambiente. Inmediatamente a esta disolución se le añaden 0.01891 g de NaBH_4 en 4.5 mL de EG. Instantáneamente el color de la disolución cambia a color negro, debido a la formación de las NPs de Co acompañado del desprendimiento de hidrógeno molecular. De la misma manera que en los casos anteriores, para incrementar la estabilidad de esta dispersión se añaden consecutivamente 0.5 mL de una disolución 1M de TEA en EG. Las NPs fueron separadas por centrifugación, siguiendo la descripción del proceso de purificación para las NPs de Fe.

3.3.4- Síntesis de NPs de Cu

La síntesis fue realizada a partir de la disolución de 0.00213 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 15 mL de EG, en un recipiente de vidrio, bajo agitación vigorosa y burbujeo de argón, a temperatura ambiente. Después, fueron añadidos 0.00473 g de NaBH_4 disueltos en 10 mL de EG. La disolución incolora o ligeramente azulada, se torna instantáneamente a negra debido a la formación de las NPs de Cu, con desprendimiento de hidrógeno molecular. Posteriormente, se añadieron a la dispersión 0.13 mL, de una disolución de TEA (1 M) en EG, para aumentar la estabilidad de las NPs de Cu. Las NPs fueron separadas por centrifugación, siguiendo la descripción del proceso de purificación para las NPs de Fe.

Por otra parte, como también se discutió en la sección 1.6.2, ocurre una rápida y vigorosa reacción entre el NaBH_4 y el EG, la cual genera hidrógeno molecular; este proceso se encuentra representado en la ecuación 1.1 y 1.2. Esta reacción secundaria compite por el borohidruro de sodio con la reacción principal. Sin embargo, además del desprendimiento de hidrógeno molecular, en ambas etapas de reacción se incrementa el carácter reductor del medio de reacción. Es importante puntualizar que se ha añadido un exceso de NaBH_4 para garantizar la reducción completa de los iones M(II) . Por esta razón es necesario que el borohidruro de sodio se disuelva en EG en el momento en que se va a llevar a cabo la reacción y no dejar pasar un tiempo después que esté disuelto, de lo contrario se consume todo el NaBH_4 en esta última reacción.

3.4- Interacción de compuestos contaminantes con dispersiones de NPs de Fe

Las interacciones se realizaron en fase líquida. La degradación del BNFF se realizó en agua desionizada y la del PCE en n-heptano. Es importante explicar por qué se usó n-heptano para hacer la interacción con el percloroetileno. La respuesta está relacionada con la solubilidad del PCE y sus productos de reacción, ya que esto permitió hacer el seguimiento por medio de la espectroscopia de absorción electrónica en la región del UV-visible. Las nanopartículas se dispersaron previamente en cada disolvente, según sea el caso y posteriormente se añade la cantidad de contaminante necesario para que la concentración de esta sustancia quede en una relación molar de 1000 veces mayor que la concentración de los NCs de Fe. Las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente y los disolventes fueron burbujeados en argón previamente.

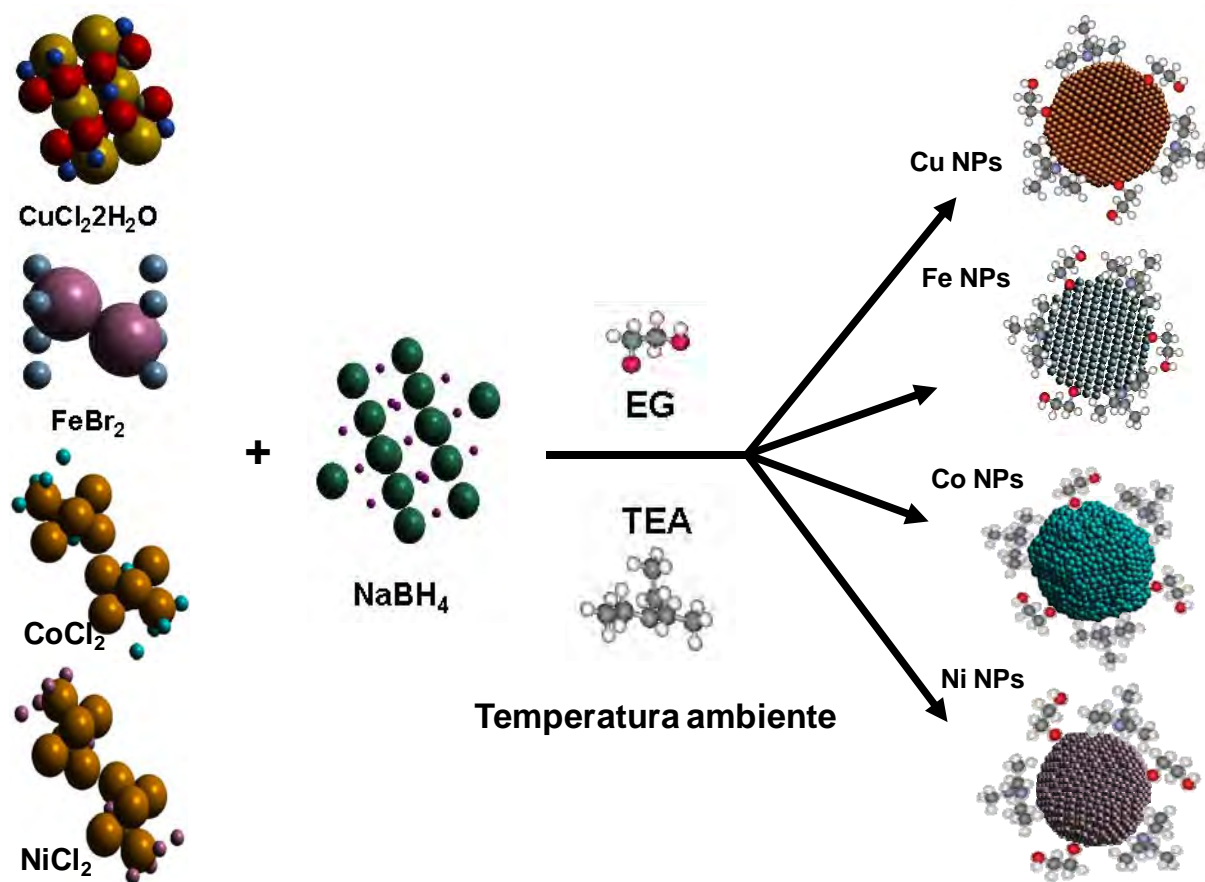
3.4.1- Interacción de una dispersión de NPs de Fe con BNFF

Se suspendieron 8.65 mg de NPs de Fe cero-valente, en polvo, en agua desionizada, hervida antes de usarse y burbujada en argón. Posteriormente se añaden 0.85 mg de BNFF a esta dispersión de las nanopartículas y se dejan interactuar durante 10 minutos en agitación vigorosa. En este tiempo se toma una alícuota de 8 mL de la mezcla reaccionante, la cual permanece bajo agitación. Esta porción se centrifuga y se toma el sobrenadante para medir en el espectrofotómetro UV-visible. La concentración final de nanocúmulos de Fe en esta mezcla fue igual a 1×10^{-7} M, mientras la concentración final

del BNFF es de 1×10^{-4} M. De una manera similar se realizaron las interacciones con *p*-NF y *p*-NFF.

3.4.2- Interacción de una dispersión de NPs de Fe con PCE

Para preparar la disolución de PCE a la concentración necesaria se tomó un volumen de 4.14 mL de PCE puro (densidad (PCE)= 1.622 g/mL) y se enrasó con n-heptano en un matraz de 25 mL (disolución S1). De la disolución S1 se tomaron 0.25 mL y se aforaron en otro matraz de 25 mL (S2). De esta última disolución S2 se tomaron 2.5 mL y se ajustaron a 25 mL (disolución S3). Se tomó de la disolución S3 una alícuota de 2.5 mL y se añadió a un frasco con las NPs de Fe dispersas en 22.75 mL de n-heptano. La mezcla final se encuentra a una concentración de partículas de 1×10^{-7} M y la concentración del PCE es de 1×10^{-4} M. Esta mezcla reaccionante se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Después de este tiempo se tomaron 8 mL de la mezcla reaccionante, manteniendo la agitación vigorosa, de esta forma se procura obtener una muestra lo más homogénea posible. Estos 8 mL se centrifugan durante 5 minutos y se toma la disolución sobrenadante para medir el espectro de absorción electrónica.



CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1- Nanopartículas de Cu cero-valente obtenidas por el método de la DMF

Los primeros intentos de obtención de las NPs de Cu se hicieron empleando la DMF como disolvente, como fase continua, para obtener una dispersión coloidal donde se mantuvieran estables. Como se muestra en la Tabla 1.2, de la sección 1.6, este disolvente tiene una constante dieléctrica relativamente grande y un valor de momento dipolar mayor que el del agua, lo que ayuda a disolver muy bien a las sales metálicas que son las especies precursoras en la formación de las nanopartículas. Además, este disolvente exhibe propiedades reductoras. Adicionalmente, el nitrógeno de la molécula de la DMF manifiesta una gran afinidad por la superficie de las partículas, de tal forma que este disolvente ayuda a estabilizarlas una vez que se han formado.

4.1.1- Caracterización por medio de la espectroscopia de la absorción e electrónica

En la Figura 4.1 se muestra la evolución en el tiempo de los espectros de absorción electrónica de una dispersión de NPs Cu en DMF. Después de 2 minutos que se inició la reacción, la mezcla reaccionante permanece incolora y el espectro no tiene alguna banda de absorción. Transcurridos 20 minutos de iniciada la reacción, la mezcla reactiva comienza a adquirir un color café claro, este cambio se atribuye a la formación de las NPs Cu. Además, en este espectro se puede apreciar la aparición de dispersión luminosa en forma significativa, en todo el intervalo de longitudes de onda de la región visible. A los 30 minutos aparece la banda de resonancia plasmónica, cuyo máximo se encuentra en 597 nm, lo que concuerda con los datos informados en la literatura para las NPs Cu cero-valente¹²⁹. Después de este tiempo, se observa que el máximo de la banda de resonancia plasmónica se desplaza ligeramente a mayores longitudes de onda, esto sugiere que las nanopartículas comienzan a agregarse y/o a crecer. Poco tiempo después, se observa que las partículas precipitan o flocculan.

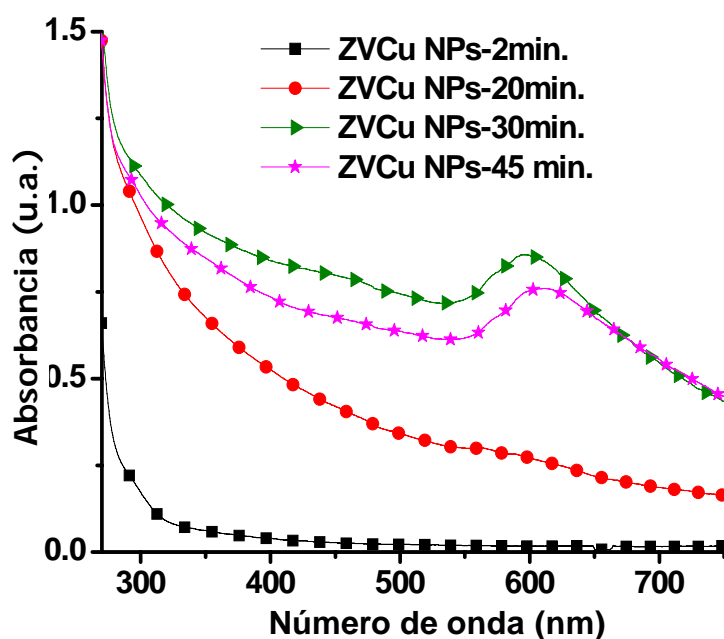


Figura 4.1. Evolución en el tiempo de los espectros de absorción electrónica, en el intervalo UV-Visible de NPs Cu estabilizadas con TEA en DMF, a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), TEA (5×10^{-3} M) y NaBH_4 (3×10^{-3} M) a temperatura ambiente. La banda de resonancia plasmónica de las NPs Cu aparece a 597 nm después de 30 minutos de su preparación.

4.1.2- Caracterización usando la difracción de rayos-X en polvo

En la Figura 4.2a se muestran dos difractogramas de rayos X, en polvos, el primero exhibe los picos de difracción en 43.2, 50.2 y 74.1, valores 2θ , que corresponden a los planos (111), (200) y (220) respectivamente, del cobre (*fcc*) (JCPDS File # 04-0836). En este primer difractograma no fue detectada la formación de los óxidos, ni el óxido cúprico (CuO , tenorita), ni el óxido cuproso (Cu_2O , cuprita). Sin embargo, el sulfato de sodio (Na_2SO_4) fue identificado como sub-producto en esta reacción. Sus picos de difracción corresponden con la fase ortorrómbica de este compuesto. Después de 30 días de almacenada la muestra, a presión y temperatura ambiente, se repitió el análisis por difracción de rayos-X, y no apareció ningún pico por la presencia de ninguno de los óxidos de cobre. Cuando la muestra fue lavada con agua fue posible eliminar el Na_2SO_4 pero fue formado el óxido cúprico (Figura 4.2b). Hay que destacar que parece ser que el óxido se encuentra formando una capa en la superficie de las nanopartículas, ya que de

los picos correspondientes al cobre metálico presentan la mayor intensidad. El tamaño promedio del nanocrystal de cobre calculado según la ecuación de Scherrer fue de 8 ± 1 nm.

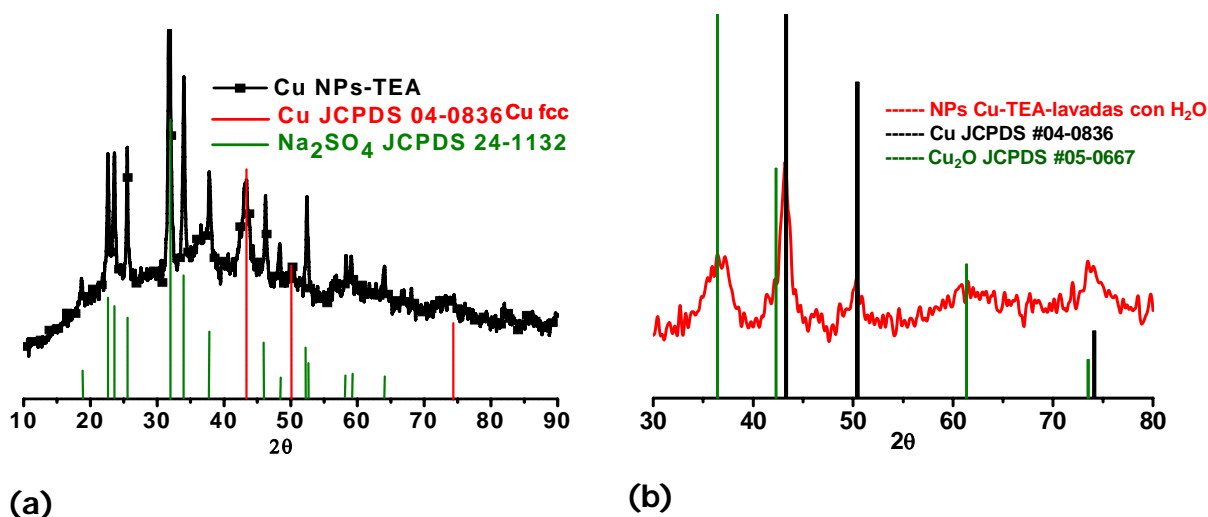


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos-X, en polvo de **(a)** nanocristales de cobre, después de 5 días de haber sido preparados. Además del cobre metálico, fue identificado el Na₂SO₄ (fase ortorrómbica) como subproducto de la reacción. **(b)** Difractograma de las NPs de cobre lavadas con agua. En este caso, adicionalmente al cobre cero-valente, se identificó la presencia de óxido de cobre (I) (Cu₂O, cuprita) como producto de la oxidación con el agua, en presencia de aire.

4.1.3- Caracterización mediante HR-TEM

El cobre cero-valente en la fase cúbica centrada en las caras (*fcc*) fue identificado mediante microscopía HR-TEM. En la Figura 4.3a, se proporciona un ejemplo en el que aparece una nanopartícula de Cu aislada y magnificada, ahí se señala la distancia entre sus planos. A partir de esta micrografía se procesó la imagen FFT que permitió medir las distancias interplanares (Figura 4.3b). Estas distancias interplanares fueron 0.208, 0.205 y 0.211 nm, las cuales corresponden a los planos (111) ($d_{111}=0.209$ nm) de Cu fcc (JCPDS # 04-0836). La Figura 4.3c muestra la red recíproca, la cual está orientada en la proyección $\langle 111 \rangle$, esta fue modelada usando el programa *CaRine*. Las reflexiones obtenidas en la FFT están de acuerdo con las reflexiones simuladas de la red recíproca.

La partícula de la Figura 4.3a también se simuló usando el *software Diamond* empleando la misma proyección $\langle 111 \rangle$ (Figura 4.3d). Así mismo fue simulado el hábito cristalino con el programa *Shape* (Figura 4.3e).

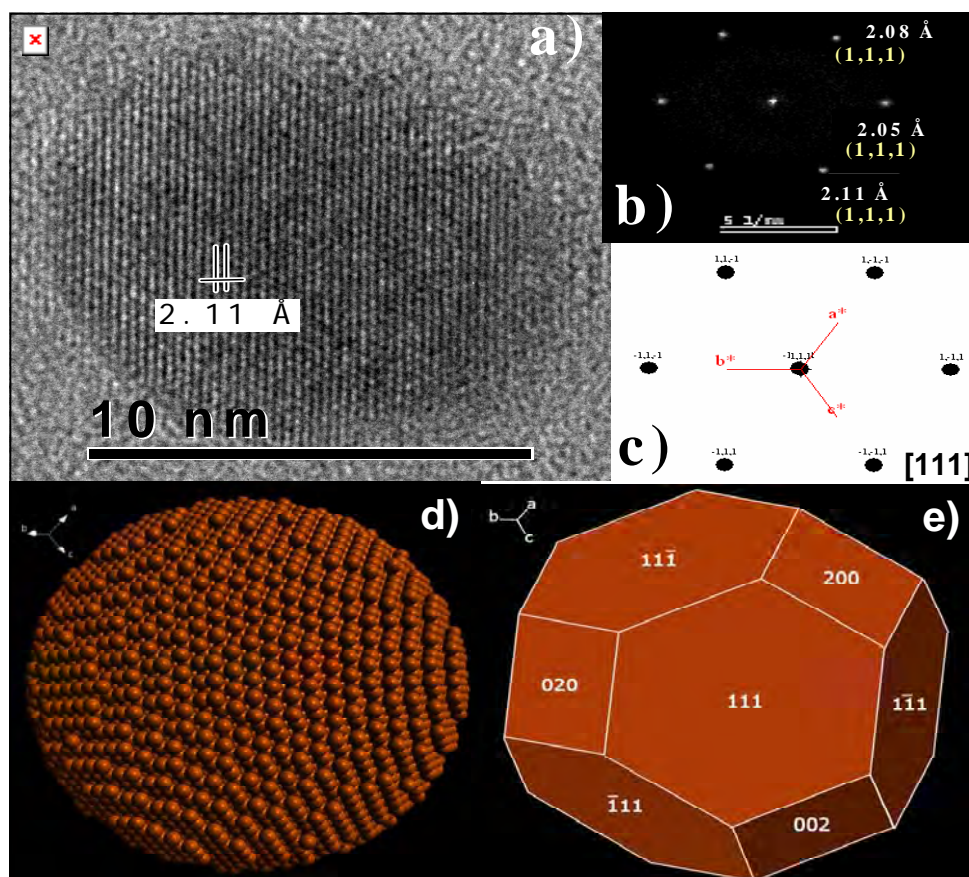


Figura 4.3. (a) Micrografía HR-TEM de NPs Cu-TEA (después de 8 días de haberse sintetizado) a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M) y TEA (5×10^{-3} M) en DMF (b) imagen FFT de la NP, orientada en la dirección 111 (c) simulación de la red recíproca, orientada en la proyección $\langle 111 \rangle$ (d) y (e) simulación del hábito cristalino en la misma proyección.

Mediante el análisis de imágenes de TEM obtenidas con contraste-Z se determinó el tamaño promedio de nanopartículas de Cu cero-valente, consecuentemente el diámetro promedio fue de 9.7 nm (SD = 3.9) a partir de 85 partículas contadas (Figura 4.4).

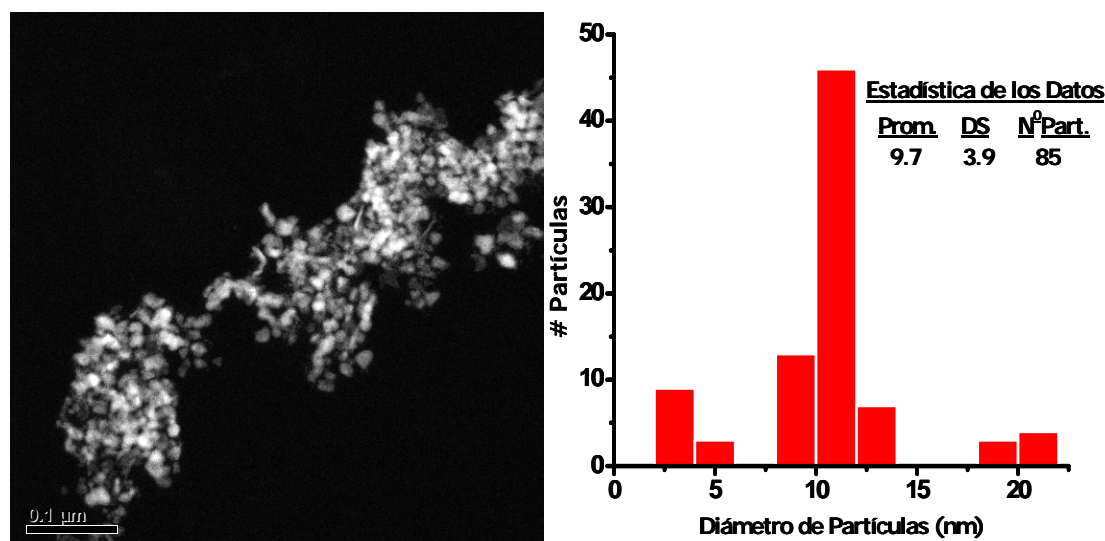


Figura 4.4. Micrografía TEM obtenida con contraste-Z de una dispersión de NPs de Cu estabilizadas con TEA a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M) y TEA (5×10^{-3} M) en DMF, después de 8 días de preparada y también, se muestra el histograma de distribución de tamaño de partículas.

Se intentó usar este método de síntesis para obtener NCs de Fe y no se produjo ningún cambio de color en la mezcla reaccionante, ni la formación de partículas que provocara de manera significativa la dispersión de la luz, la que se pudiera registrar mediante la espectroscopia de absorción electrónica. Además, para la obtención de las partículas de Cu para aplicaciones muy específicas, la presencia del sulfato de sodio como subproducto no es deseable, por lo que fue necesario generar un nuevo método de síntesis. En este nuevo método de síntesis está involucrado el etilenglicol como disolvente.

4.2- Nanopartículas de hierro cero-valente por el método del EG

4.2.1- Caracterización por medio de la espectroscopia de absorción electrónica

En la síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas de hierro empleando el EG como disolvente, se registró la evolución en el tiempo de los espectros de absorción electrónica, en la región UV-visible. También, fueron obtenidos los espectros de la sal metálica precursora y del propio EG. En todos los casos se midió con celda de 1 mm de

paso óptico, ya que la dispersión de los NCrs de hierro es muy oscura. Como se muestra en la Figura 4.5a en el momento de realizar la reacción, la dispersión coloidal obtenida exhibe una banda de absorción, muy ancha y aproximadamente dos veces más intensa que la de la sal de partida por las NPs formadas, que con el tiempo y en contacto con el aire se van degradando, lo que se ilustra en la Figura 4.5b, c y d en la que se exhiben las fotografías tomadas a las dispersiones sin y con TEA. A partir de estas imágenes, resulta evidente el papel estabilizador que juega esta especie modificadora de la superficie de los NCs metálicos.

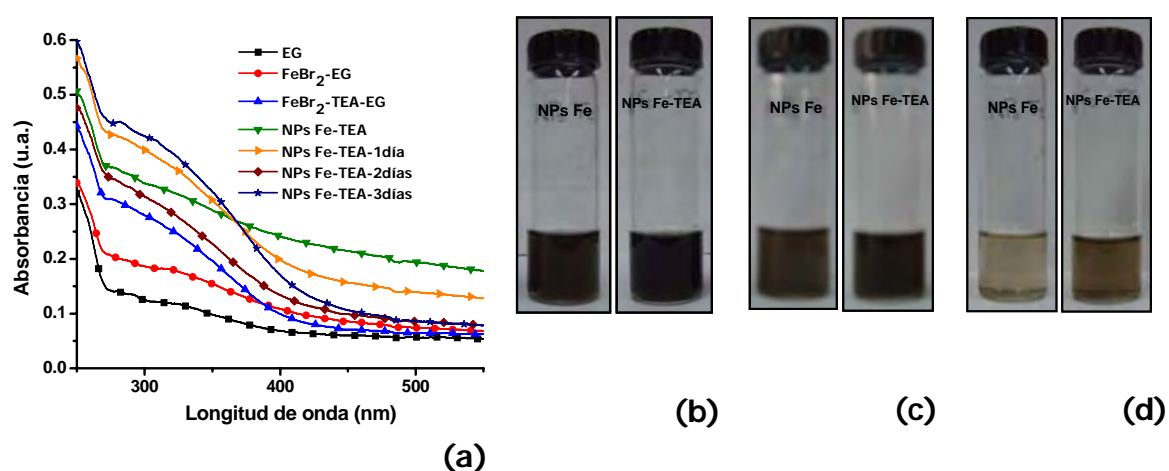


Figura 4.5. (a) Espectros de absorción electrónica de NPs Fe, obtenidas a partir de FeBr_2 (2×10^{-3} M); NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG. (b), (c) y (d) imágenes de las dispersiones coloidales de NPs de Fe con y sin TEA, inmediatamente después de llevarse a cabo la reacción, 1 día después y 2 días después, respectivamente.

Cuando la dispersión no contiene TEA las partículas son inestables en presencia de oxígeno y agua, las cuales se oxidan formando los iones de partida, los que se vuelven a reducir cuando se añade NaBH_4 , retomando la dispersión el color negro de antes.

Es importante señalar que las nanopartículas de hierro son inestables cuando se encuentran en dispersión y en contacto con el aire. Por el contrario, cuando se encuentran en forma de polvo, en un frasco cerrado al aire, su estabilidad aumenta.

4.2.2- Determinación del potencial eléctrico de superficie de las nanopartículas de hierro

En los sistemas coloidales la carga de la interfase sólido-líquido juega un rol decisivo en los mecanismos de reacción de las partículas coloidales cargadas. Prácticamente todas las partículas coloidales transportan cargas eléctricas. Esto implica la existencia de una concentración de contraiones sobre la superficie del coloide. Si estos contraiones son separados mecánicamente, (por un pistón en el equipo Müttek,) se puede medir un flujo de corriente, en mV. Esta medición de potencial eléctrico es relativa y depende de factores como: la conductividad eléctrica de la muestra, la viscosidad de la muestra, las dimensiones de la celda de medición, el tamaño de partícula y la temperatura. En esta medición el signo nos sugiere la carga total de las partículas en la dispersión y su magnitud es relativa a la concentración de iones. Sin embargo, cuando el valor del potencial es 0, nos indica que las cargas han quedado neutralizadas.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de potenciales medidos de las dispersiones coloidales de las NPs Fe y de las disoluciones de los reactivos. Como referencia tomamos el potencial del disolvente (EG) el cual fue de -183 mV. La dispersión de NPs de Fe sin TEA tiene un potencial de +90 mV y con la TEA es de +42 mV. Estos resultados son lógicos después de ver el valor del potencial de este protector de superficie en EG, el cual fue de -240 mV, más negativo que el del EG, lo que provoca una disminución en el potencial de la dispersión coloidal de las NPs de hierro cuando contiene la TEA. Además, es importante mencionar que las moléculas del disolvente también tienen afinidad por la superficie de las NPs, como se demostrará en la sección 4.2.8. El EG es un alcohol doble, ligeramente ácido, quedando el átomo de oxígeno rico en electrones completamente libre para pegarse a la superficie de las nanopartículas. De la misma manera, el par de electrones sin compartir del nitrógeno, ubicados en un orbital sp^3 en la TEA, se pega a la superficie de las partículas coloidales.

Tabla 4.1. Valores de potencial eléctrico de superficie y acidez de las dispersiones coloidales de Fe y las disoluciones de sus reactivos de partida.

	Ep (mV)	Acidez*
NPs Fe-TEA	+42	7.0
NPs Fe	+90	7.0
FeBr ₂ -TEA	-20	7.0
FeBr ₂	+88	6.0-7.0
NaBH ₄	-54	7.0
TEA	-240	6.0-7.0
EG	-183	7.0

* Este valor de acidez fue medido con papel tornasol

4.2.3- Difracción de rayos-X en polvo de las NPs de Fe

Las NPs de Fe cero-valente fueron caracterizadas por difracción de rayos-X en polvo. Para lograr el registro de los patrones de difracción de rayos-X de una muestra de hierro cero-valente, fue necesario incrementar 5 veces la concentración de la sal FeBr₂; de esta manera fue posible reunir suficiente cantidad de polvo.

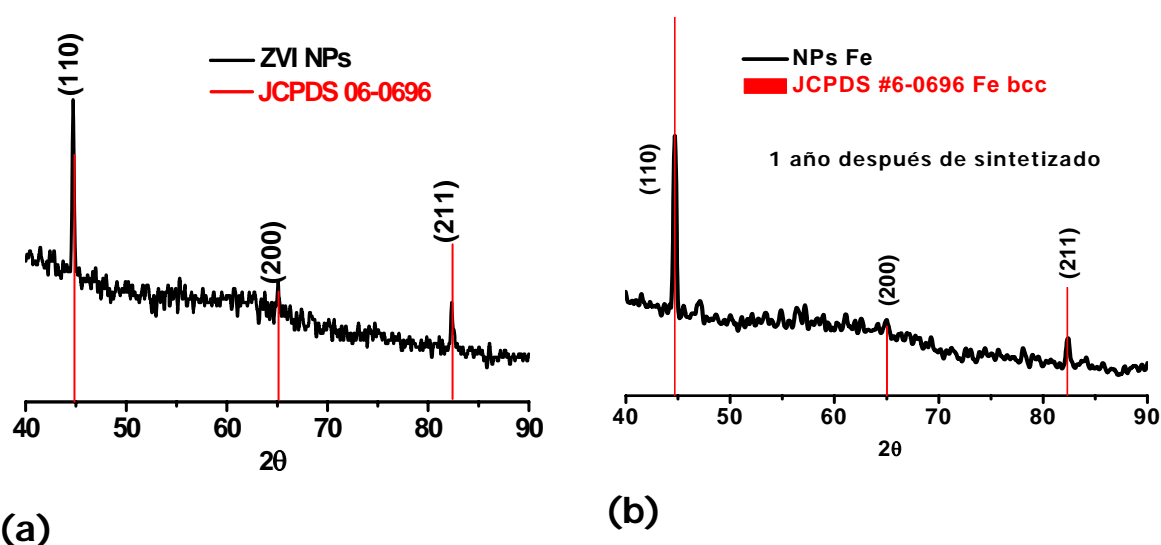


Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos-X en polvo, **(a)** de nanocristales de Fe cero-valente, obtenidas a partir de FeBr₂ (1x10⁻² M); NaBH₄ (1x10⁻¹ M) y TEA (1x10⁻¹ M), en EG, después de 15 días de sintetizada. **(b)** de la misma muestra guardada durante 1 año.

La Figura 4.6a muestra los picos de las reflexiones características de la fase cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*) también conocida como la fase α de Fe^0 , correspondiendo a los planos (110), (200) y (211), en 44.7, 65.2 y 82.3, que son los valores de 2θ , respectivamente (JCPDS # 06-0696). En este caso, no son observados picos correspondientes a las reflexiones correspondientes a la presencia de óxidos como impurezas.

Esta muestra en particular, el polvo analizado, está constituido por agregados de NPs de Fe cero-valente de gran tamaño, lo que se deduce a partir de los picos agudos y bien definidos que aparecen en el patrón de difracción de RX.

Esta muestra se guardó durante 1 año y se repitió el registro del difractograma de rayos-X en polvo, no apareció ningún pico correspondiente a alguno de los óxidos de Fe, lo que significa que el EG y la TEA son agentes protectores muy eficientes para resguardar a los NCs de Fe de la oxidación según los límites de detección de la técnica empleada (difracción de RX) (Figura 4.6b).

4.2.4- Caracterización por HR-TEM

A continuación se muestra una micrografía de HR-TEM que exhibe una NP Fe cero-valente estabilizada con TEA (en la Figura 4.7a y puede verse su magnificación en la Figura 4.7b), así como su correspondiente imagen de la transformada de Fourier (Figura 4.7c). Todas estas imágenes confirman la presencia de la fase cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), conocida como fase alfa del hierro (α -Fe) que es la fase más estable en condiciones normales de reacción (JCPDS # 06-0696). La correspondiente red recíproca en la proyección $\langle 110 \rangle$ fue simulada usando el *software CaRine* version 3.1, el cual ajusta muy bien con la reflexión obtenida en la *FFT*, Figura 4.7d. En la Figura 4.7e se muestra una simulación de una nanopartícula (usando el *software Diamond*) la cual exhibe la proyección $\langle 110 \rangle$ relativa al arreglo atómico. También fue simulado el hábito cristalino de Fe cero-valente por el programa *Shape Demo*, usando datos de la micrografía precedente, Figura 4.7f.

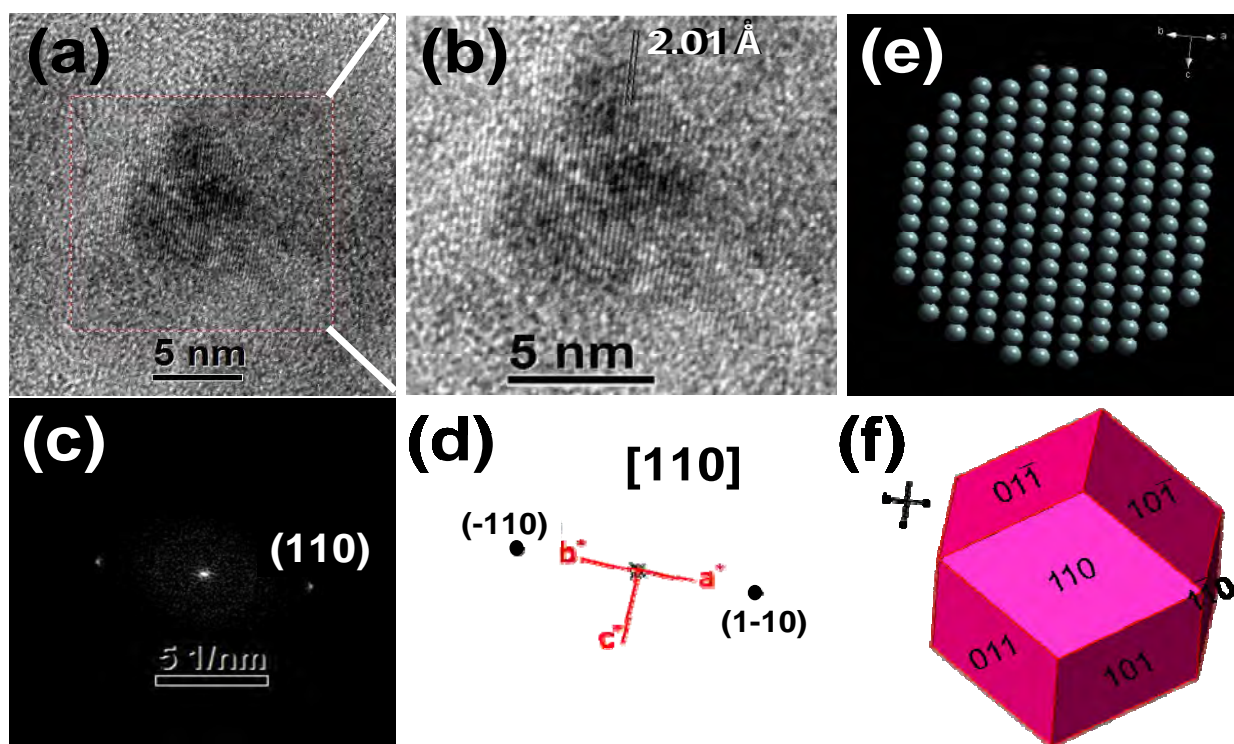


Figura 4.7. (a) Micrografía HR-TEM de una NP de Fe cero-valente estabilizada con TEA (después de un día) obtenida a partir de FeBr_2 (2×10^{-3} M); NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG. (b) Ampliación del nanocúmulo. (c) Imagen de la FFT con d_{hkl} calculados a partir de la familia planos (110) que exhibe la nanopartícula ampliada, (d) reflexiones de la red recíproca simulada de una NP orientada en la proyección $\langle 110 \rangle$ (e) y (f) Hábito cristalino simulado en la misma proyección.

Es importante mencionar que las micrografías de las NPs de hierro no son completamente nítidas. Una posible razón es la presencia de etilenglicol residual en la superficie de los NCs metálicos. Un problema importante que presentan las NPs de materiales ferromagnéticos es que las imágenes salen fuera de foco, debido a que estas partículas se convierten en pequeñas lentes magnéticas que interactúan con el haz de electrones del microscopio, provocando un fenómeno de astigmatismo propio de las lentes del microscopio que es difícil de corregir¹³⁰. Con el propósito de minimizar la falta de nitidez de las micrografías de TEM se obtuvieron imágenes en campo oscuro. En la Figura 4.8 se exhibe una representativa micrografía TEM por contraste-Z de NPs de Fe

cero-valente, a partir de ésta y otras imágenes semejantes se obtuvo un diámetro promedio de 10.2 nm (SD \pm 3.3nm) a partir de 111 nanopartículas contadas.

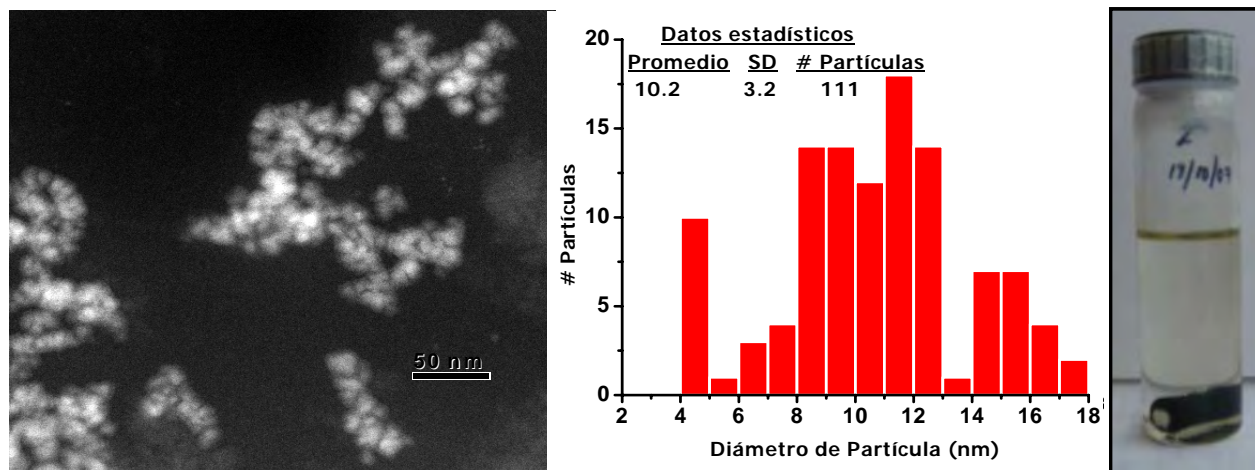


Figura 4.8. Imagen de TEM contraste-Z de nanocristales de Fe cero-valente, después de 1 día de haberse preparado a partir de FeBr_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG. También se muestra el histograma de la distribución de tamaños de las partículas y una fotografía de la dispersión de las NPs de Fe en presencia de un magneto.

4.2.5- Caracterización por espectroscopia EELS

El espectro obtenido mediante espectroscopia de pérdida de energía electrónica (*EELS*, de sus siglas en inglés, *electron energy loss spectroscopy*) a partir de una NP de Fe, revela el pico característico de Fe metálico a 708 eV ($L_{2,3}$ -edge) y fue observado el perfil característico de EELS correspondiente al hierro, véase la Figura 4.9a. Es importante resaltar que el correspondiente borde O K propio de los óxidos de hierro, que aparece a 532 eV, no fue detectado en esta muestra. Se muestra en la Figura 4.9b la imagen del mapeo correspondiente obtenida con el prisma de filtro de imagen *Gatan* (*GIF*, por sus siglas en inglés, *Gatan image filter*). En este caso, es claro que el soporte de carbón amorfo aparece en la imagen, mientras que la zona de aglomerados de Fe es brillante.

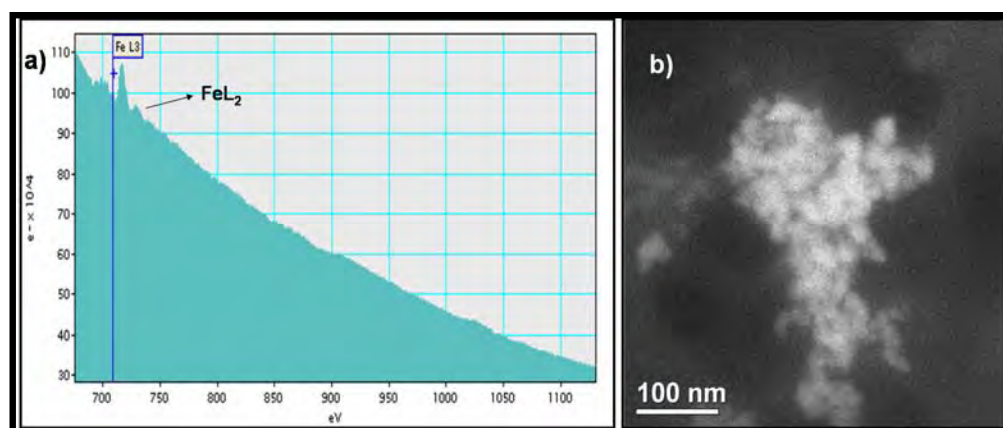


Figura 4.9. (a) Espectro EELS de la zona ilustrada a la derecha. (b) Imagen HAADF de una zona general de NPs Fe, después de un día de sintetizadas.

Todos estos resultados TEM apoyan la formación de nanocúmulos de Fe cero-valente de muy alta pureza y no se observan trazas de óxidos/hidróxidos de hierro.

4.2.6- Caracterización por espectroscopia Mössbauer

El espectro Mössbauer de las NPs Fe fue registrado después de 1 mes de su síntesis, y está representado en la Figura 4.10. El perfil general de este espectro sugiere la existencia de 2 poblaciones de NPs. El doblete (línea azul), tomando en cuenta los valores de desplazamiento isomérico, corresponden a partículas superparamagnéticas muy pequeñas (con diámetros comprendidos en el intervalo de 5-10 nm), mientras que el sexteto (línea roja) se puede relacionar con nanopartículas más grandes (> 10 nm de diámetro) con acoplamiento ferromagnético como se muestra en la Tabla 4.2¹³¹.

Tabla 4.2. Parámetros Mössbauer de NPs Fe en polvo, a temperatura ambiente.

Desplazamiento isomérico, δ^* (mm/s)	desdoblamiento cuadrupolar, Δ (mm/s)	Campo magnético hiperfino, B_n (T)
0	0	33.3
-0.05	0.6	0

*Rotativo a α -Fe.

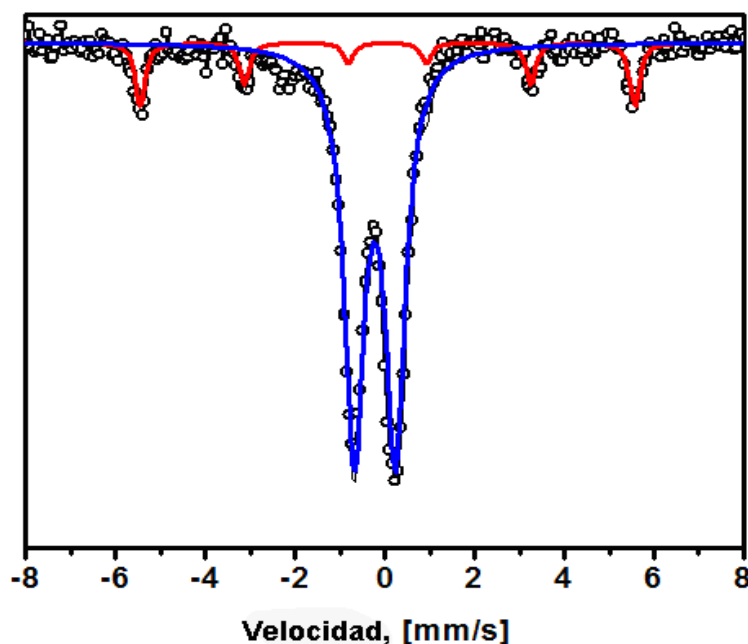


Figura 4.10. Espectro Mössbauer de nanopartículas de hierro cero-valente, registrado a temperatura ambiente, después de 1 mes haberse sintetizado a partir de FeBr_2 (1×10^{-2} M), NaBH_4 (1×10^{-1} M) y TEA (1×10^{-1} M) en EG.

4.2.7- Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman

En los últimos años, la espectroscopia de dispersión Raman ha sido extensamente usada en la caracterización de nanoestructuras, en particular para aquellas que están constituidas por óxidos metálicos. En este sentido, llevamos a cabo un estudio de NPs Fe en Raman, usando diferentes potencias del láser para corroborar la pureza de la muestra. Cuando se aplicó 10, 16 y 25 % de la potencia del láser, la muestra permaneció inalterada y no se pudo registrar un espectro de dispersión Raman, véase la Figura 4.11. Mientras que cuando se usó el 100% de la potencia del láser, el color de la muestra cambió y fueron observadas bandas de dispersión Raman parecidas a las del óxido de hierro $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita). En contraste, con el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) y el Fe_3O_4 (magnetita), las bandas de maghemita no están bien definidas y la resolución de los picos depende de la cristalinidad de la muestra¹³². Una vez más, este es una evidencia experimental sólida, que certifica la alta pureza de las NPs de Fe metálico sintetizadas por nuestro método.

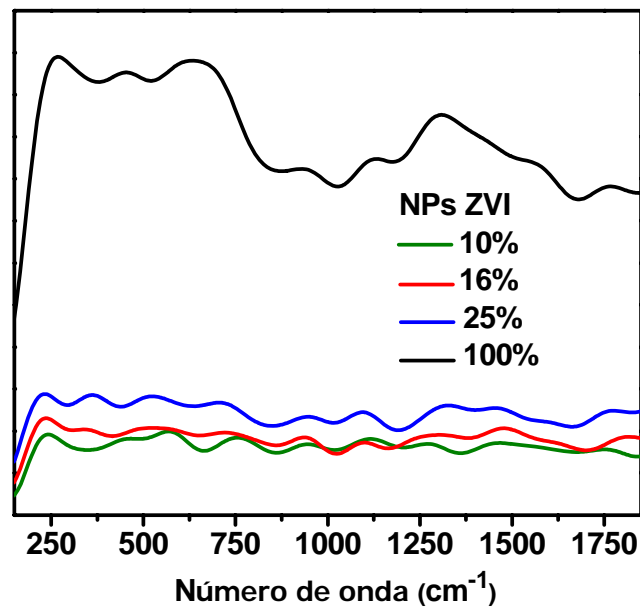


Figura 4.11. Variación de los espectros de dispersión Raman cuando se prueba el efecto de la potencia del láser sobre las NPs de Fe estabilizadas con TEA, después de 1 día de haberse preparado a partir de FeBr_2 (1×10^{-2} M), NaBH_4 (1×10^{-1} M) y TEA (1×10^{-1} M) en EG.

En la Figura 4.12 se ilustra la alteración que sufrió la muestra después que se le ha aplicado el láser al 100% de su potencia (100 mW) y se compara con la misma muestra, en la misma zona, después que se utilizó el 1% de potencia del láser (0.1mW). Esto demuestra que fue la incidencia del láser a 100% de potencia lo que provocó la formación de óxido en la muestra, también quedó evidenciado por el espectro que se encuentra en la Figura 4.11.

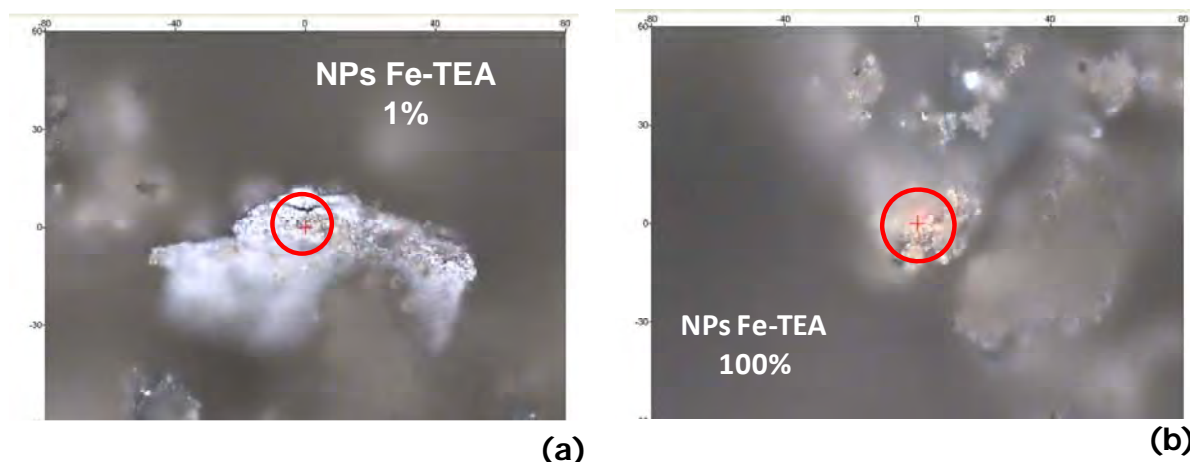


Figura 4.12. Imágenes de la muestra de las NPs de Fe estabilizadas con TEA después de ser irradiadas a **(a)** 1% y **(b)** a 100% de potencia del láser.

4.2.8- Caracterización mediante la espectroscopia vibracional de IR

Empleando esta técnica se puede estudiar y caracterizar a las especies que se encuentran pegadas a la superficie de las nanopartículas. En la Figura 4.13 se muestra el espectro IR de la muestra en polvo comparado con el espectro de la TEA pura y del EG puro.

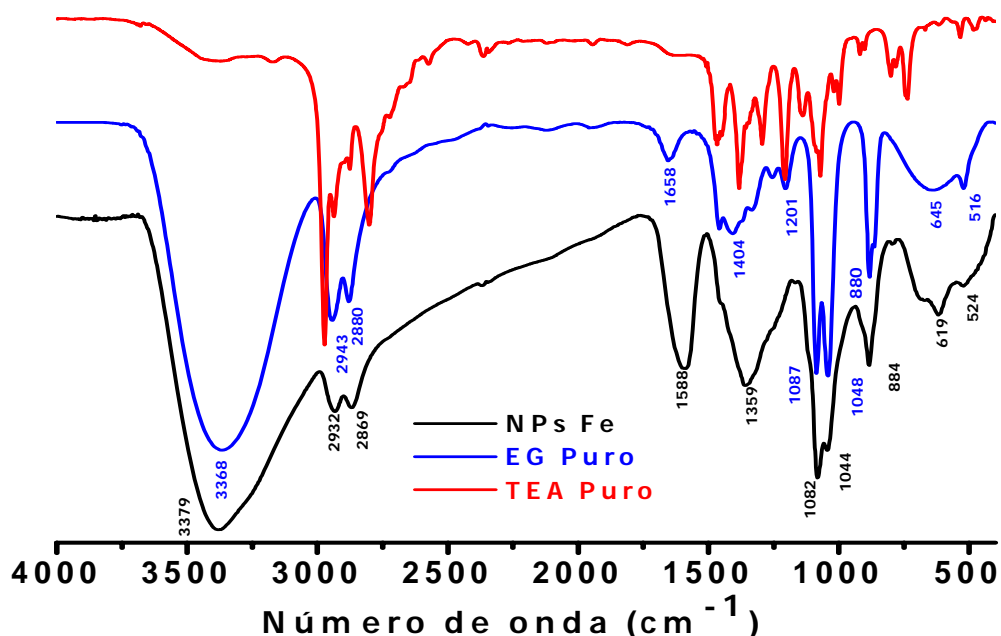


Figura 4.13. Espectros de IR de TEA pura, EG puro y de una muestra de NPs de Fe sintetizadas a partir de FeBr_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG.

El espectro IR de esta muestra revela la presencia de EG en la superficie de las NPs de Fe, ya que la mayoría de las bandas corresponden a las vibraciones de enlaces que se observan en el EG puro, aparecen también en la muestra en polvo de las NPs mencionadas. En esta misma lámina se muestra que las posiciones de las bandas se encuentran desplazadas ligeramente hacia menores números de onda, lo que sugiere que son más fuertes las interacciones entre las moléculas del EG y la superficie de las partículas, en comparación con los enlaces intramoleculares del propio disolvente. Cuando son más intensas las interacciones entre las moléculas del disolvente con la superficie de las partículas ocurre que las frecuencias correspondientes a los enlaces de las moléculas del EG sean mayores y se registren bandas de vibraciones con números de onda menores. Las mayores intensidades y el mayor ensanchamiento de cada banda, sugiere que existe una contribución significativa de las vibraciones de moléculas del disolvente pegadas a la superficie de las NPs, asociada a la de aquellas moléculas de EG que no se encuentran relativamente libres. Además, el espectro de la muestra fue obtenido a partir de un polvo hecho pastilla con KBr, mientras que los espectros del disolvente y del protector de superficie fueron registrados como sustancias puras y en forma de película, lo que también explica esas pequeñas diferencias en los espectros IR. Por otra parte, la TEA es una amina terciaria y esta no presenta señales de vibraciones de valencia, ni doblajes fuera del plano N-H, solo presenta señales de vibraciones de valencia C-N, ubicadas en la zona de la huella de la molécula, la cual no proporciona mucha información, ya que esos enlaces son comunes en la mayoría de los compuestos orgánicos, en donde también están presentes las vibraciones de valencia C-O de los alcoholes y éstas a su vez están fuertemente acopladas a las vibraciones de valencia C-C de las moléculas del EG.

En resumen, el patrón de difracción de rayos-X, las micrografías de TEM y de HR-TEM, así como los espectros de Raman y Mössbauer, demuestran que según estas técnicas de caracterización, donde la espectroscopía Mössbauer es una de las más sensible, no presentan óxidos en la superficie y se obtienen tamaños pequeños de las nanopartículas de hierro cero-valente sintetizados por este método. Además, los productos secundarios

que se forman durante la síntesis, como el compuesto de boro y NaX, probablemente son eliminados durante el proceso de purificación de las NPs. Estos productos están ausentes en las correspondientes imágenes de HRTEM y los patrones de difracción de rayos-X.

4.3- Nanopartículas de Cu

4.3.1- Caracterización por medio de la espectroscopia de absorción electrónica

Mediante la espectroscopia de absorción electrónica se evaluó el comportamiento, conforme transcurría el tiempo, de una dispersión coloidal de NPs de Cu cuando están expuestas al aire. Como se muestra en la Figura 4.14a, la mezcla reaccionante presenta una gran dispersión de la luz, en comparación con las disoluciones de la sal de partida y del EG puro, debido a la presencia de las nanopartículas que se generan durante la síntesis. Después de un día la dispersión permanece estable y después de dos días disminuye la absorbancia probablemente por la degradación de las nanopartículas ocasionada por el contacto con el aire.

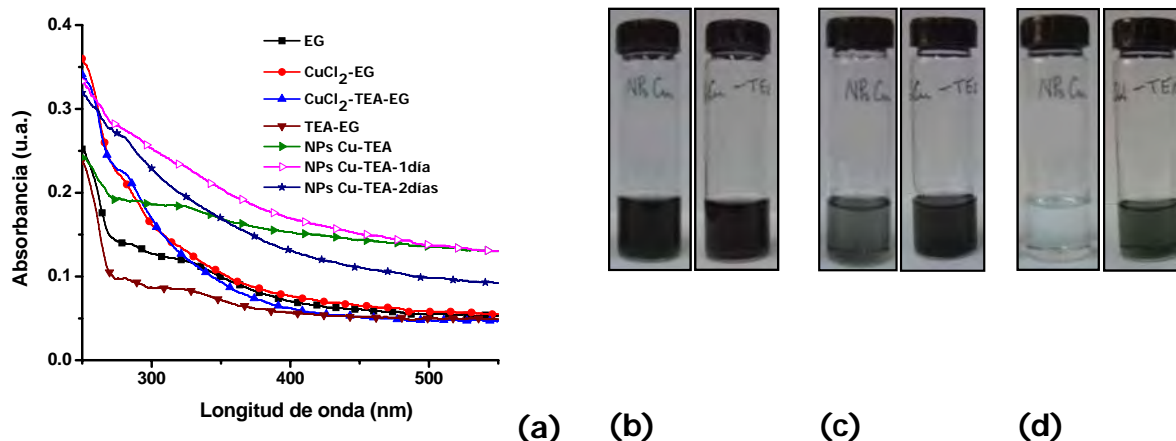


Figura 4.14. (a) Evolución de los espectro de absorción electrónica de NPs Cu estabilizadas con TEA obtenidas a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M); NaBH_4 (5×10^{-3} M) y TEA (5×10^{-3} M) en EG. Los espectros se registraron a temperatura ambiente. También, se muestran imágenes de dispersiones coloidales de NPs de Cu, sin y con TEA, (b) momentos después de llevarse a cabo la reacción, (c) 1 y (d) 2 días después, respectivamente.

La evolución en el tiempo del aspecto de algunas dispersiones coloidales que contienen NPs de Cu, cuando están en contacto con el aire, se muestra en la Figura 4.14b, c y d. Esta figura también permite comparar la estabilidad de las dispersiones cuando tienen TEA y en ausencia de esta amina. Visualmente resulta evidente que la TEA juega un papel estabilizante sobre las nanopartículas de cobre.

4.3.2 Determinación del potencial eléctrico de superficie de las nanopartículas de cobre

A las dispersiones coloidales de Cu también se les determinó el potencial eléctrico de superficie con y sin TEA, además se midió el potencial de las disoluciones de los reactivos en EG y el del propio disolvente. Se siguió el mismo procedimiento como en el caso de los coloides de las NPs de hierro. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 4.3, junto a los valores de acidez medidos con papel de tornasol. Como se observa el valor del potencial del disolvente es de -190 mV, sin embargo el potencial de las NPs Cu sin TEA es de -38 mV y con la TEA es de -58 mV. Estos valores son muy parecidos en magnitud, y de aquí puede interpretarse que la cantidad de iones negativos presentes en la dispersión es muy parecida. Es importante recordar que en este caso la síntesis de las NPs de cobre se realiza partiendo de concentraciones menores de la sal precursora (5×10^{-4} M), en comparación con el caso de la preparación de las NPs Fe cero-valente (2×10^{-3} M).

Tabla 4.3. Valores de potencial eléctrico de superficie y acidez de las dispersiones coloidales de Cu y las disoluciones de sus reactivos de partida.

	Ep (mV)	Acidez*
NPs Cu-TEA	-58	7.0
NPs Cu	-38	7.0
CuCl ₂ •2H ₂ O-TEA	-106	6.0-7.0
CuCl ₂ •2H ₂ O	-6	6.0
NaBH ₄	-54	7.0
TEA	-159	6.0-7.0
EG	-190	7.0

* Valores de acidez medidos con papel de tornasol.

4.3.3- Caracterización por difracción de rayos-X en polvo

En la Figura 4.15 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de las nanopartículas de cobre. En este caso, los picos de difracción en 43.2, 50.2 y 74.1, valores de 2θ , corresponden a los planos (111), (200) y (220) respectivamente de cobre cúbico centrado en las caras (*fcc*), (JCPDS # 04-0836). Tampoco en este caso, fueron observadas reflexiones correspondientes al óxido cúprico (CuO), o al óxido cuproso (Cu₂O). Empleando la ecuación de Debye-Scherrer se obtuvo el tamaño promedio de los cristales, este fue de 5.5 nm.

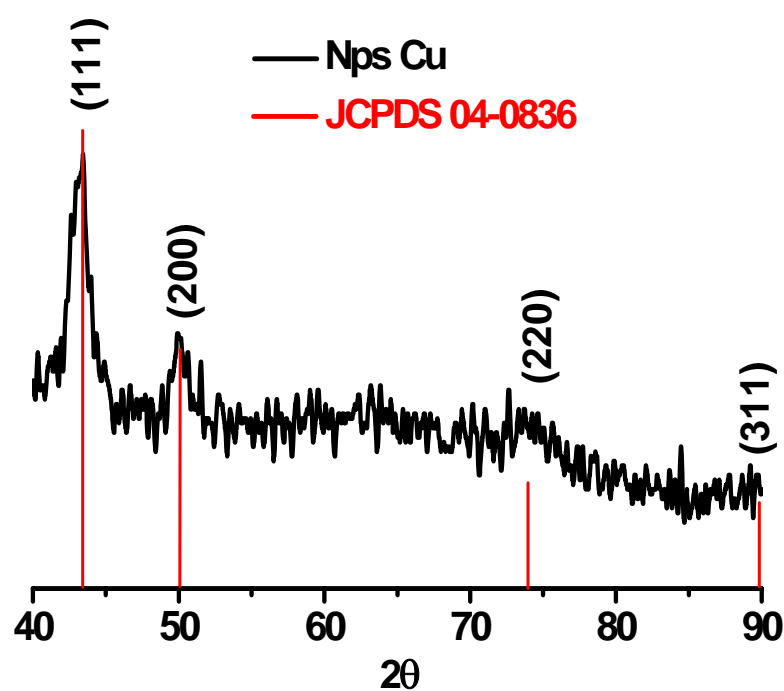


Figura 4.15. Patrón de difracción de rayos-X de nanocúmulos de Cu metálico obtenido a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M); NaBH_4 (5×10^{-3} M) y TEA (5×10^{-3} M) en EG, después de 3 días de almacenada.

4.3.4- Caracterización por medio de HR-TEM

Las micrografías de HR-TEM corroboran la formación de pequeños nanocristales de cobre cero-valente, con dimensiones cercanas a las determinadas por difracción de rayos-X en polvos. En la Figura 4.16a y 4.16b se muestra una típica micrografía HR-TEM de las NPs de Cu estabilizadas con TEA. La imagen de la transformada rápida de Fourier

(Figura 4.16c), correspondiente con la nanopartícula señalada en la Figura 4.16a y 4.16b; además, se muestran los planos preferenciales expuestos (111), ($d_{111}=0.209$ nm) de la fase de cobre (*fcc*), (JCPDS # 04-0836). También, se exhibe la red recíproca en la proyección $\langle 111 \rangle$ (Figura 4.16d). De la misma manera, se expone la simulación de un arreglo atómico usando la misma proyección, así como el hábito cristalino correspondiente (Figura 4.16e y 4.16f).

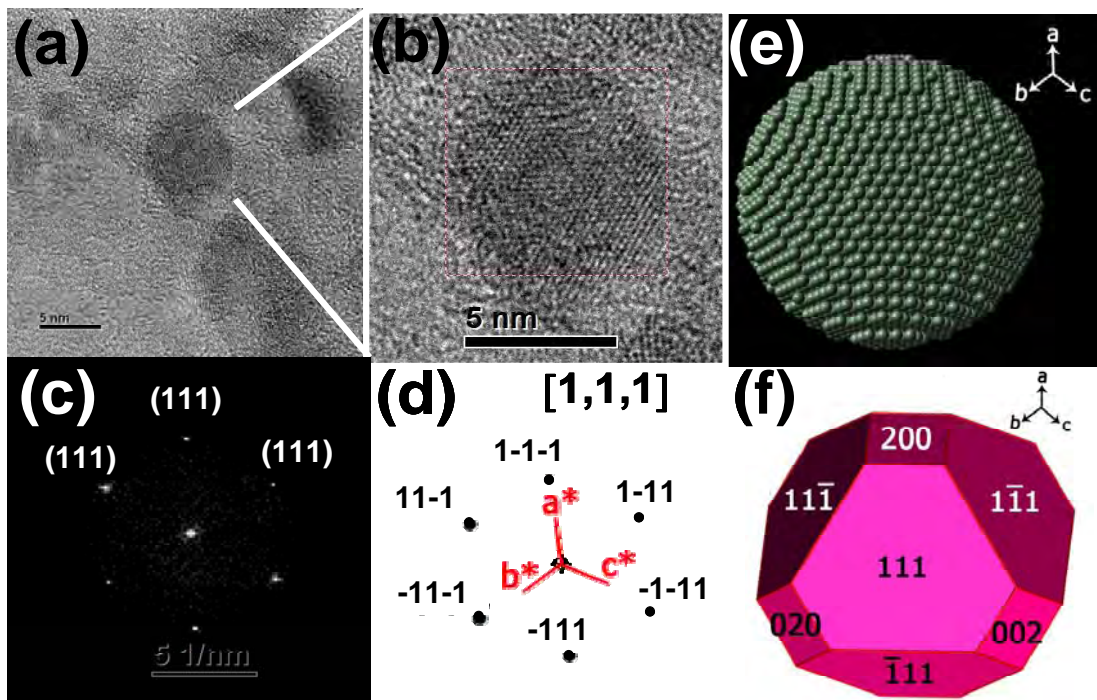


Figura 4.16. (a) Micrografía HR-TEM de NPs de Cu cero-valente estabilizadas con TEA (preparadas para el análisis) a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M) y TEA (5×10^{-3} M) en EG (b) magnificación de la nanopartícula señalada (c) imagen FFT con d_{hkl} calculada a partir del nanocúmulo amplificado orientado en la dirección 111, (d) reflexiones de la red recíproca simulada a partir de una NP orientada en la proyección $\langle 111 \rangle$ (e) y (f) hábito cristalino simulado en la misma proyección por el programa.

En la micrografía representativa de TEM de los NCrs de cobre cero-valente, se observa la forma esférica que tienen, Figura 4.17. Se calculó el diámetro promedio de 143 partículas contadas de varias micrografías y el resultado es de 9.5 nm (SD = 2.5 nm).

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en los correspondientes patrones de difracción de rayos-X y confirman la presencia de nanocúmulos de cobre cero-valente, libre de cualquier capa de óxido. La diferencia que existe entre el tamaño promedio obtenido por HR-TEM y DRX se debe a que en DRX no se observan los picos debido a una red cuyo orden cristalino sea de corto alcance y esto a su vez puede deberse a desordenes estructurales, tensiones en la red y en menor medida resolución del equipo (a veces este último suele ser despreciable), mientras que por HR-TEM se miden las partículas independientemente que éstas presenten o no, orden cristalino.

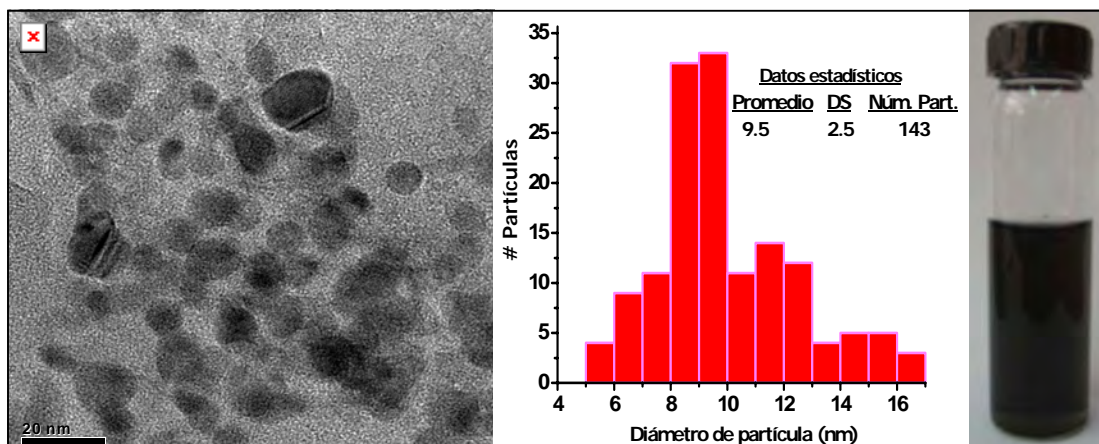


Figura 4.17. Imagen TEM de NPs Cu cero-valente estabilizadas con TEA, (preparadas para el análisis) a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M) y TEA (5×10^{-3} M) en EG, su correspondiente histograma de distribución de tamaño de partícula y una foto de la dispersión de cobre cero-valente.

4.3.5- Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman

Se sabe que los metales no tienen vibraciones activas que puedan ser identificadas mediante la espectroscopia de dispersión Raman. Sin embargo, los óxidos metálicos se pueden detectar e identificar fácilmente con esta espectroscopia, se reconoce que esta técnica es muy sensible. Es por esta razón que decidimos aplicar esta espectroscopia para demostrar la pureza de los metales y la ausencia total de óxidos.

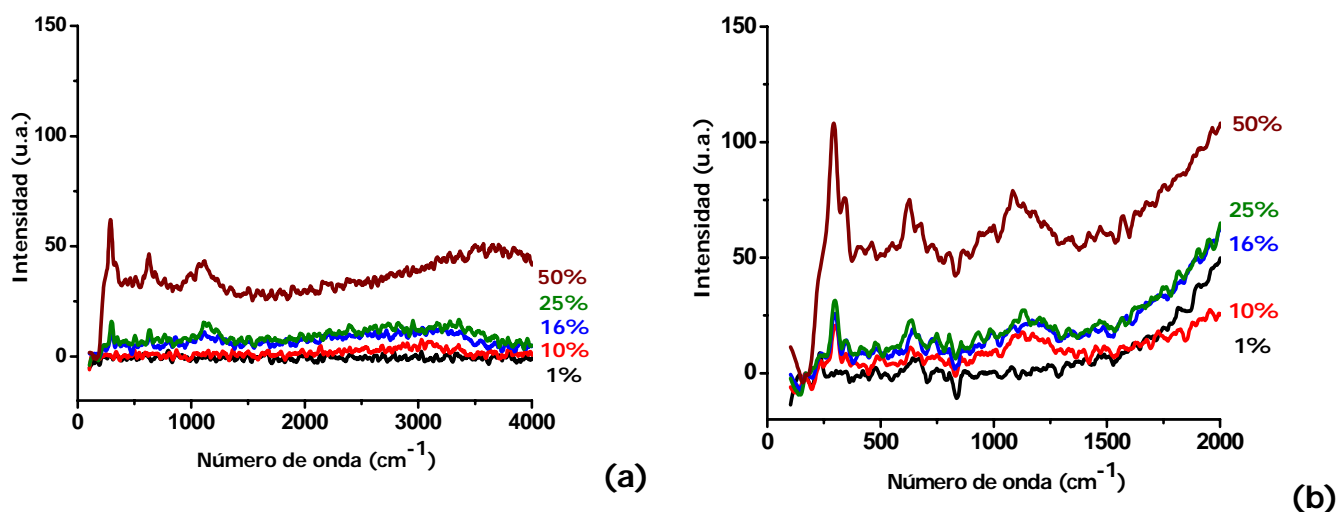


Figura 4.18. (a) Variación de la potencia del láser y su influencia sobre el espectro de dispersión Raman de las NPs Cu-TEA en polvo obtenidas a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M) y TEA (5×10^{-3} M) en EG y (b) Variación de la potencia del láser y su efecto sobre el espectro de dispersión Raman del Cu_2O .

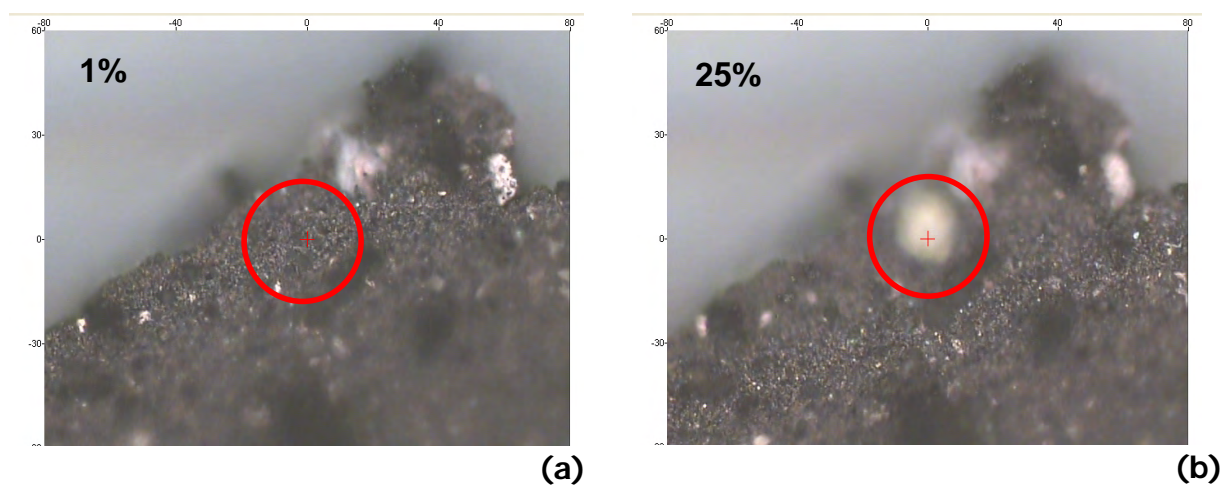


Figura 4.19. Fotos de la muestra de NPs Cu irradiada con el láser (a) a 1% y (b) a 25% de potencia.

En la Figura 4.18a se muestra como cambia el espectro de dispersión Raman de una muestra de NPs Cu en polvo, cuando se aplican diferentes potencias del láser. Como se puede ver, a partir de 16% de la potencia es que comienzan a aparecer unas bandas que coinciden con las que aparecen en la muestra de Cu_2O policristalino. Estas bandas se mantienen en todas las potencias empleadas (Figura 4.18b). La muestra fue

fotografiada después de ser irradiadas con el láser como se muestra en la Figura 4.19 y donde se observa como después de aplicar el 25% de potencia, en el lugar donde se indica que incide el láser, la muestra cambió de color, debido a la formación de óxido (cuprita) en presencia de aire.

4.3.6- Caracterización por medio de la espectroscopia de IR

La espectroscopia vibracional en la región del infrarrojo normal se empleó para detectar e identificar a las moléculas orgánicas que se pegaron a la superficie de las nanopartículas de cobre, de la misma manera que se hizo con las NPs de Fe. En la Figura 4.20 se muestra el espectro IR de la muestra de NPs de Cu en polvo, comparado con los espectros de la TEA pura y del EG puro.

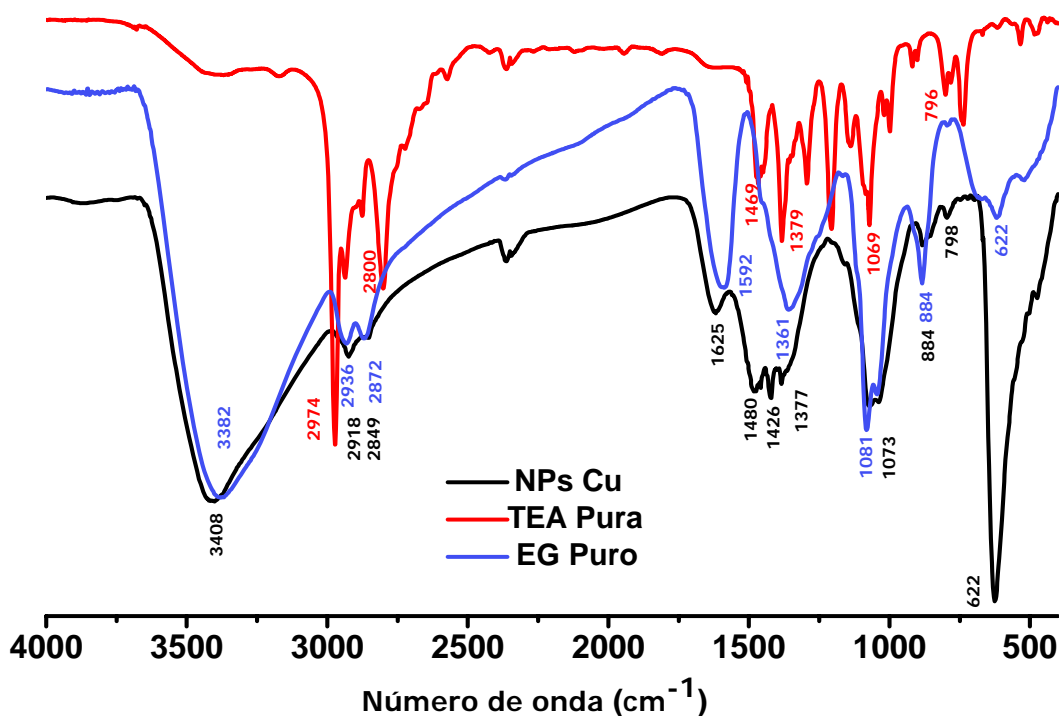


Figura 4.20. Espectro IR de TEA pura, EG puro y de una muestra de NPs Cu-TEA sintetizadas a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M) y TEA (5×10^{-3} M) en EG.

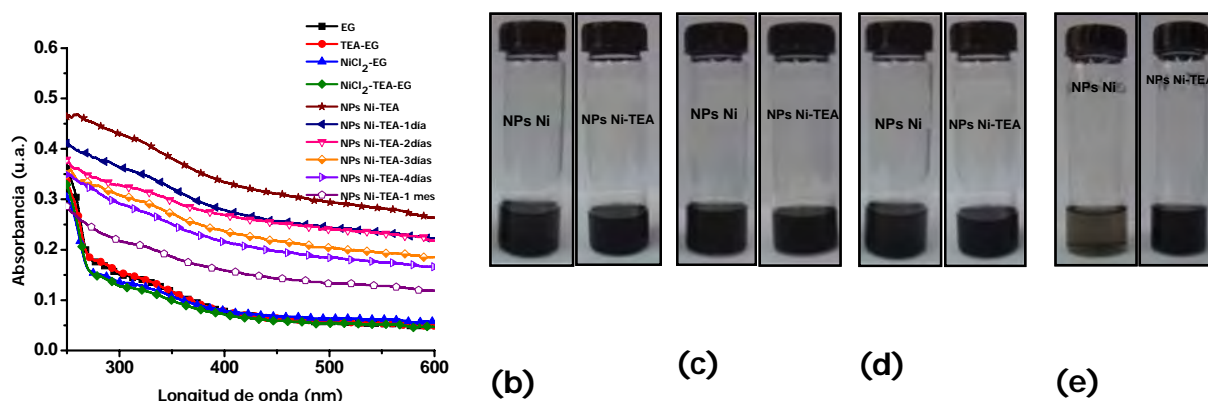
Como se observa, todas las vibraciones correspondientes a los enlaces entre los átomos del etilenglicol se encuentran presentes en la muestra de las NPs Cu en polvo. Se hace notar que en la mayoría de esas vibraciones que se ven en la muestra presentan un

pequeño desplazamiento en el número de onda y un aumento de intensidad, así como un ensanchamiento de las bandas. Este efecto es semejante al presentado en el espectro IR de la muestra de Fe. Lo que nos indica que las moléculas del disolvente también tienen afinidad por las partículas metálicas de cobre y después de haber sido lavadas varias veces con etanol y acetona y posteriormente secadas, hay una cantidad considerable de moléculas de EG quedan adheridas a la superficie de las partículas. La banda intensa en 622 cm^{-1} puede deberse a vibraciones de torción fuera del plano de grupos OH, aunque no se descarta la posibilidad que en este caso la muestra haya estado oxidada ligeramente y esa banda se deba a las vibraciones de enlaces de metal-oxígeno.

4.4- Nanopartículas de níquel

4.4.1- Caracterización mediante la espectroscopia de absorción electrónica

Las dispersiones coloidales que contienen nanopartículas de níquel son más estables conforme transcurre el tiempo, si se compara con las dispersiones estudiadas anteriormente. Este comportamiento se puede ilustrar mediante la evolución en el tiempo de los espectros de absorción electrónica de una dispersión coloidal (Figura 4.21a). Adicionalmente, en esta figura se muestran los espectros de la sal precursora y la TEA, en las concentraciones finales y del EG puro. En todos los casos se registraron los espectros usando una celda de 1 mm de paso óptico, ya que la mezcla reaccionante se tornó muy oscura. En la misma figura se puede apreciar la dispersión de la luz que provocan las partículas, la cual va disminuyendo debido a la precipitación de las NPs, ya que tienden a agregarse. A la vez, ocurre una degradación parcial y progresiva de los NCs al estar en contacto con el aire. Este proceso se puede apreciar en las fotografías de estas dispersiones coloidales que fueron tomadas en diferentes tiempos (Figuras 4.21b, c, d y e). En las fotografías se comparan las dispersiones coloidales, con y sin TEA, y se puede ver como se mantienen por más tiempo los NCrs que tienen protector de superficie en EG.



(a)

Figura 4.21. (a) Variación de los espectros de absorción electrónica de las NPs Ni estabilizadas con TEA obtenidas a partir de NiCl_2 (2×10^{-3} M); NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG. (b) Imágenes de las dispersiones coloidales de níquel, sin y con TEA, inmediatamente después de llevarse a cabo la reacción, (c) después de 1 día, (d) después de 2 días y (e) después de 1 mes, respectivamente

4.4.2- Determinación del potencial eléctrico de superficie de las nanopartículas de níquel

En la Tabla 4.4 se observan los valores de potenciales eléctricos de superficie para las dispersiones de las NPs de Ni y de la misma manera que en los casos anteriores, estos valores se comparan con los valores del disolvente y las disoluciones de los reactivos. El comportamiento es semejante a los anteriores, disminuyendo los valores de potenciales de superficies cuando se le añade la TEA.

Tabla 4.4. Valores de potencial eléctrico de superficie y acidez de las dispersiones coloidales de Ni y las disoluciones de sus reactivos de partida.

	Ep (mV)	Acidez*
NPs Ni-TEA	-63	7.0
NPs Ni	-8	6.0-7.0
NiCl_2 -TEA	+17	7.0
NiCl_2	+88	6.0-7.0
NaBH_4	-53	7.0
TEA	-147	7.0
EG	-172	7.0

* La acidez de las dispersiones coloidales se midió usando papel tornasol

4.4.3- Caracterización por difracción de rayos-X en polvo

Las NPs de Ni cero-valente fueron caracterizadas por difracción de rayos-X en polvo. En el difractograma que aparece en la Figura 4.22 se muestra un pico de la reflexión que se puede asociar a la fase cúbica centrada en las caras (*fcc*) de Ni⁰, correspondiente al plano (111), en 44.5, valor de 2θ (JCPDS # 04-0850). Este pico es muy ancho y se encuentra desplazado ligeramente de la posición del pico de mayor intensidad de Ni cero-valente documentado en la ficha mencionada. El ensanchamiento del pico puede atribuirse a que existe un orden cristalino de muy corto alcance y su desplazamiento, con respecto a la posición previamente informada, puede deberse a un cambio del parámetro de red, probablemente ocasionado por la disminución del tamaño de partícula¹³³. Los planos (200) y (220) correspondientes a valores de 2θ , 51.8 y 74.4 respectivamente, no ocasionan reflexiones visibles en el difractograma, en caso de que se haya formado el Ni cero-valente.

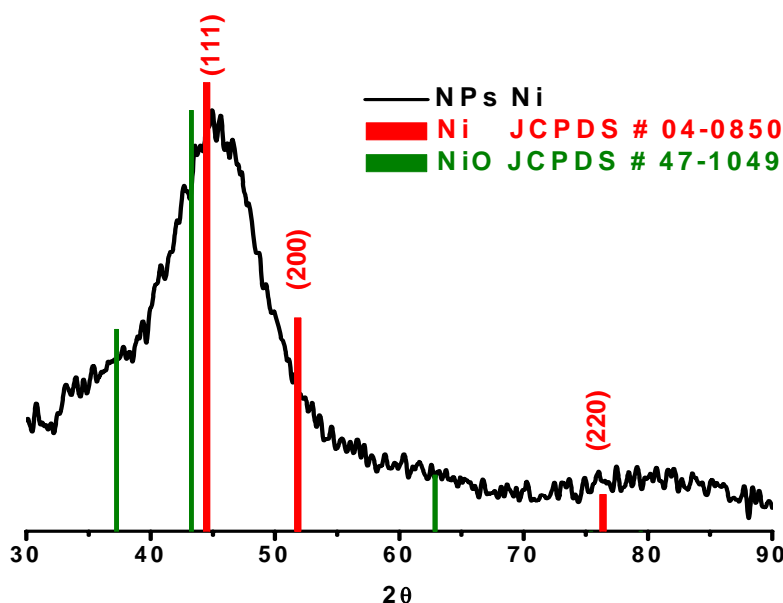


Figura 4.22. Patrón de difracción de rayos-X de nanocrisales de Ni cero-valente, obtenidos a partir de NiCl₂ (2×10^{-3} M); NaBH₄ (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M), en EG; el registro del difractograma se hizo después de 5 días de haber sido preparadas las NPs.

Debido a que únicamente se observa un pico en este difractograma y que el óxido de Ni(II) (NiO) presenta el pico de mayor intensidad en 43.28 valor de 2θ (JCPDS # 47-

1049) muy cerca del de Ni metálico, este resultado no es concluyente. Además tanto Ni⁰ como NiO tienen estructura cristalina *fcc*.

4.4.4- Caracterización por HR-TEM

La Figura 4.23a muestra una micrografía HR-TEM que exhibe una nanopartícula magnificada de Ni cero-valente, estabilizada con TEA, así como su correspondiente imagen de la transformada de Fourier (FFT, Figura 4.23b) confirman la presencia de la fase cúbica centrada en las caras (*fcc*) del Ni cero-valente (JCPDS # 04-0850). La correspondiente red recíproca en la proyección <0-11> fue simulada, la cual se ajusta muy bien con la reflexión obtenida en la FFT, véase la Figura 4.23c.

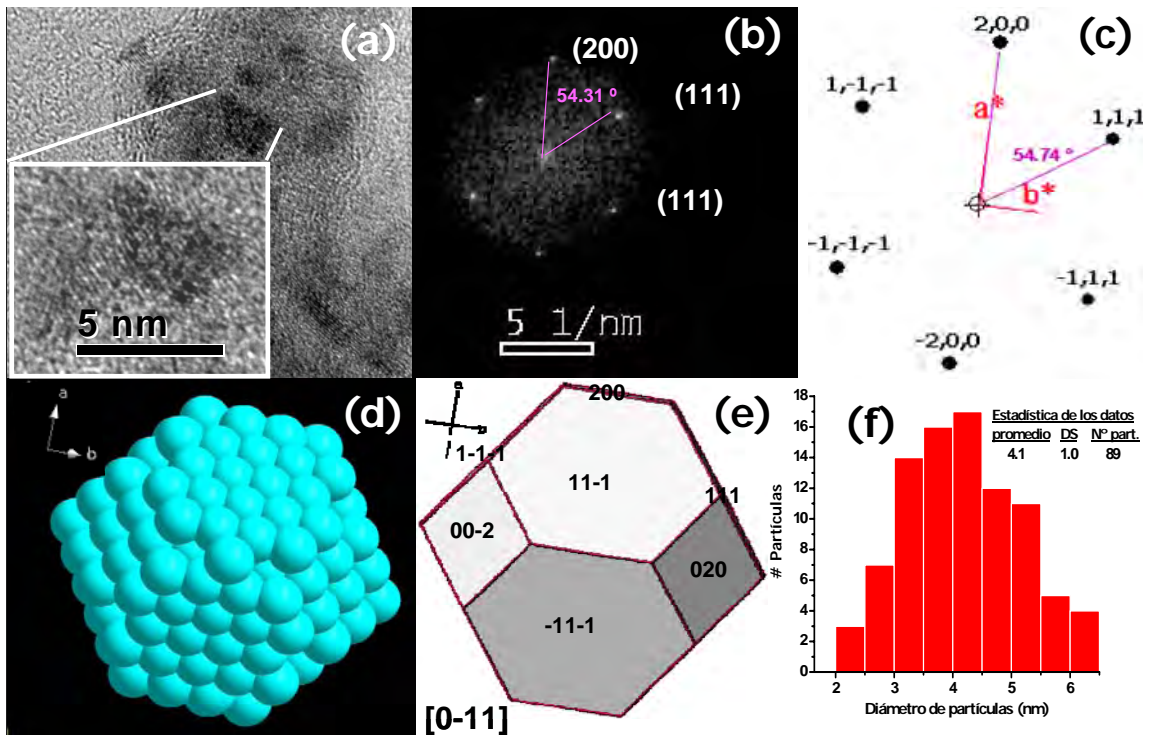


Figure 4.23. (a) Micrografía HR-TEM y ampliación de una nanopartícula de Ni cero-valente estabilizadas con TEA (después de un día) a partir de NiCl₂ (2x10⁻³ M); NaBH₄ (2x10⁻² M) y TEA (2x10⁻² M) en EG (b) Imagen FFT con d_{hkl} calculadas a partir de la familia planos (200) y (111) que exhibe la nanopartícula ampliada (c) Simulación de la red recíproca de la NP indicada, orientada en la proyección <0-11> (d) y (e) Hábito cristalino simulado en la misma proyección y (f) histograma de distribución de tamaño.

Además, se calculó el ángulo entre la familia de planos (200) y (111) y coincide con el medido entre esos mismos planos en la *FFT*. En las Figuras 4.23d y 4.23e, se muestran las simulaciones de una nanopartícula de Ni, la cual exhibe la proyección <0-11> relativa al arreglo atómico y el hábito cristalino de Ni cero-valente. También, se muestra el histograma de distribución de tamaños (Figura 4.23f), de donde se obtuvo un diámetro promedio de 4.1 nm (SD \pm 1.0 nm) a partir de 89 nanopartículas contadas.

4.4.5- Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman

Una muestra de NPs Ni cero-valente, en polvo, fue analizada usando la espectroscopia Raman con el objetivo de detectar la presencia de óxidos en la superficie de las partículas. Para ello se estudió la evolución de la formación de óxidos en la muestra empleando diferentes potencias del láser y se comparó con una muestra de óxido de níquel (II) (NiO) comercial. Como se observa en la Figura 4.24, cuando se usa el 1% de potencia del láser no aparece señal, mientras que a esa misma potencia en la muestra de NiO ya aparecen las señales propias de los enlaces Ni-O, aunque tengan muy baja intensidad. Cuando la potencia se aumenta hasta el 10%, en los NCs comienza a desarrollarse la formación del NiO, donde se destaca principalmente la señal que se encuentra en los alrededores de 500 cm^{-1} .

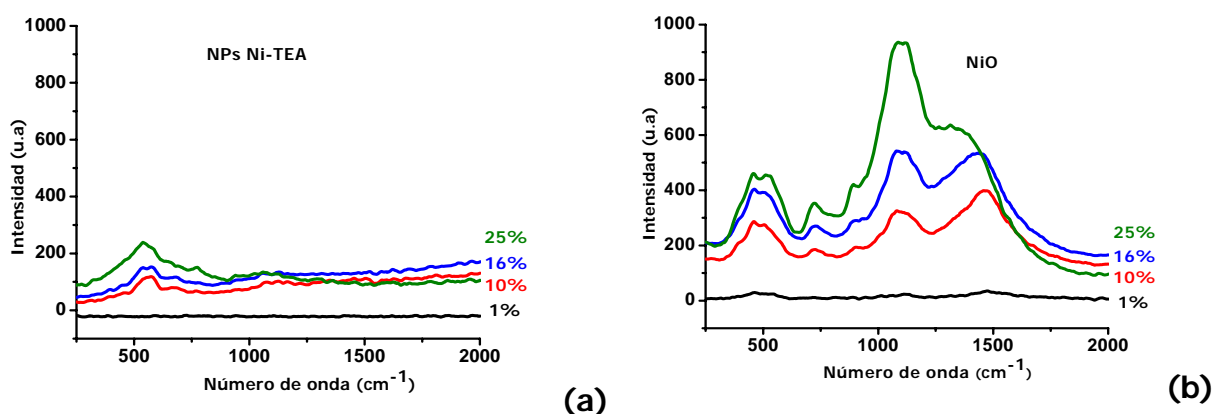


Figura 4.24. Efecto de la potencia del láser en los espectros de dispersión Raman de (a) NPs Ni estabilizadas con TEA, los espectros fueron registrados después de 2 días de haber sido preparada la dispersión, a partir de NiCl_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG y (b) NiO comercial.

La señal cuyo máximo aparece a 1100 cm^{-1} en la muestra del NiO, no se observa en la muestra de las NPs de Ni, a pesar de que esta es la señal más intensa, en la muestra del óxido. El cambio visual que sufre la muestra de las NPs Ni, después de hacerle incidir el láser a diferentes potencias, se puede ver en la Figura 4.25. Como se aprecia la muestra cambia debido a la formación de óxido de níquel (II), provocado por la incidencia del láser a 25% de potencia.

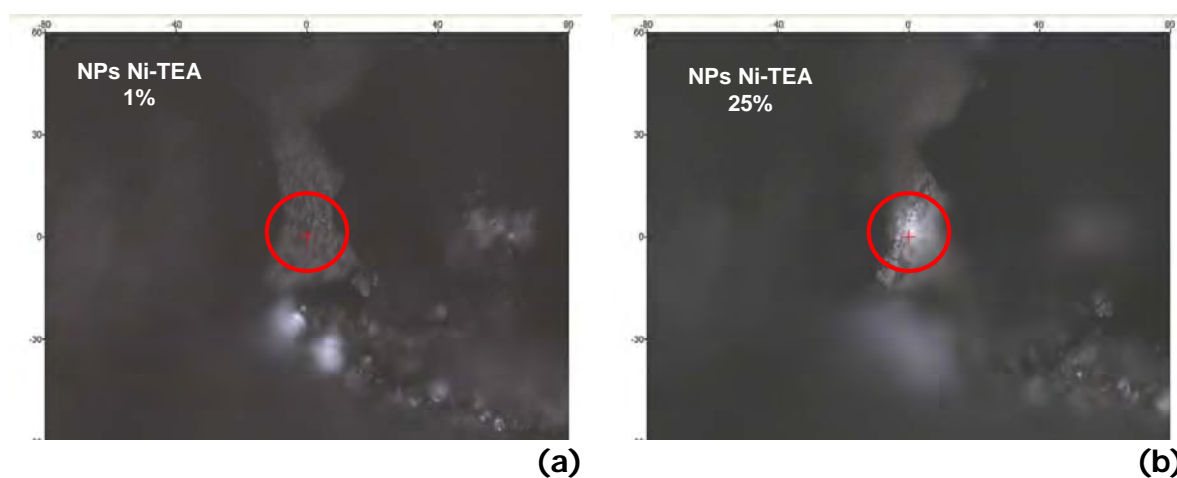


Figura 4.25. Fotos de una muestra de NPs Ni estabilizada con TEA, después de haberse irradiado con un láser a **(a)** 1% y a **(b)** 25% de potencia del láser.

4.4.6- Caracterización por medio de la espectroscopia IR

Al igual que cuando se hizo la caracterización de las NPs de Cu y de Fe cero-valentes, por medio de la espectroscopia IR, las NPs Ni metálico también tienen un espectro de infrarrojo muy parecido al de los nanocúmulos metálicos antes mencionados, esto se puede apreciar en la Figura 4.26. La información que proporcionan estos espectros es que hay una cantidad considerable de moléculas de etilenglicol asociadas a la superficie de los NCrs de níquel, las cuales contribuyen a la estabilización de las Nps de Ni⁰.

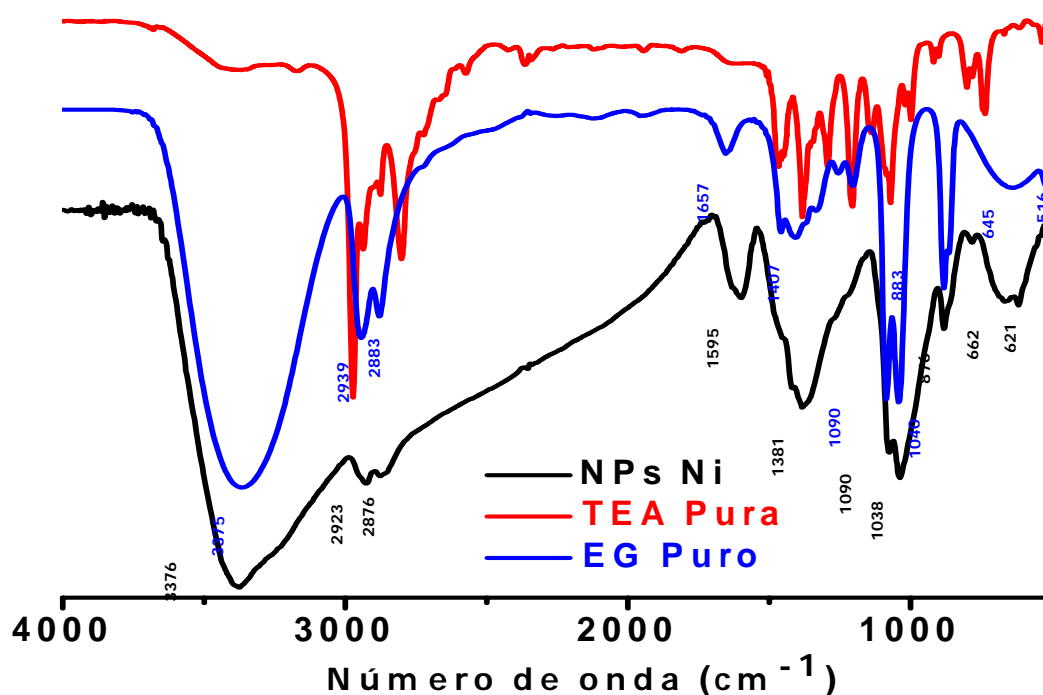


Figura 4.26. Espectro IR de TEA pura, EG puro y de una muestra de NPs Ni-TEA sintetizadas a partir de NiCl_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG.

En este punto es conveniente comentar que además, de todas las evidencias espectroscópicas y de microscopía, que en conjunto resultan definitivas para afirmar que se han sintetizado nanocúmulos de níquel cero-valente de muy alta pureza, sin trazas de óxidos. Tomando en consideración que algunos metales puros, finamente divididos, como el Fe, Pt o el Ni Raney, son pirofóricos¹³⁴.

4.4.7- Respuesta magnética de las nanopartículas de níquel

También se registró la curva de magnetización (M-H) de los nanocúmulos de níquel la cual se muestra en la Figura 4.27. En esa gráfica se aprecia que la magnetización de esta muestra es muy reducida, observándose una tendencia a formar una "S", lo cual es un indicio de un comportamiento superparamagnético, ya que no existe una histéresis, es decir no hay campo coercitivo, ni magnetización remanente.

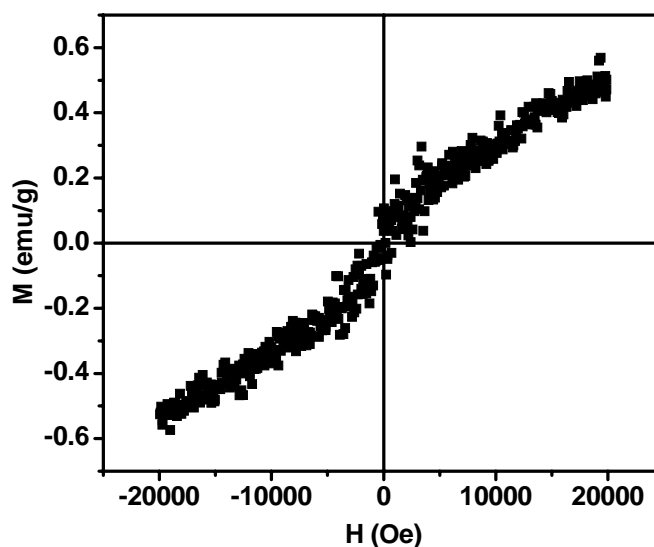


Figura 4.27. Curva de histéresis de una muestra de nanopartículas de níquel, registrada a temperatura ambiente. Esta muestra fue sintetizada a partir de NiCl_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG.

Las nanopartículas de Ni cero-valente tienen un tamaño promedio de partícula igual a 4.1 nm, como se comentó en la sección 4.4.4, este diámetro se encuentra muy por debajo del valor de tamaño crítico para partículas esféricas de níquel metálico, el cual es de 55 nm¹³⁵. Este tamaño crítico indica el tamaño por debajo del cual es alcanzado el estado de monodominios, que tiene como condición que se iguale la energía magnetostática a la energía de formación de pared de dominios. Este valor depende de la forma de las partículas y en este caso específico se indica para partículas esféricas (véase el Anexo C).

En partículas superparamagnéticas existe una rotación coherente del espín de una dirección a otra, la cual está limitada por la energía de anisotropía que en este caso es proporcional al volumen de la partícula, como lo indica la ecuación 4.1.

$$E_K = K_{\text{eff}} V \quad (4.1)$$

Donde K_{eff} es la constante de anisotropía y V es el volumen de la partícula.

Al disminuir el volumen hasta un valor crítico (V_c), la energía de agitación térmica (E_{AT}) llega a igualarse a E_K .

$$E_{AT} = K_B T/2 \quad (4.2)$$

$$K_B T/2 = K_{eff} V_c \quad (4.3)$$

$$V_c = K_B T/2K_{eff} \quad (4.4)$$

Para el Ni la $K_{eff} = 4.5 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ entonces el diámetro crítico por debajo del cual existe superparamagnetismo para el níquel *fcc* es de 10 nm. Este resultado está de acuerdo con lo interpretado de la curva M-H.

4.5- Nanopartículas de Co

4.5.1- Caracterización por medio de la espectroscopia de absorción electrónica

De la misma manera en que se realizó la caracterización de los nanocúmulos metálicos anteriores, fueron registrados los espectros de absorción electrónica de una dispersión coloidal de cobalto, conforme transcurrió el tiempo como se muestra en la Figura 4.28a. Estos espectros además se compararon con los de la sal metálica de partida, del EG puro y de la TEA, a las concentraciones finales. En esta figura, una vez más, se puede advertir la aparición de la dispersión de la luz que provocan las partículas suspendidas, este es un comportamiento similar a los metales estudiados anteriormente. Esto se puede confirmar en las fotos de estas dispersiones coloidales, tomadas a través del tiempo (Figura 4.28b, c y d). Y también, de forma similar, ocurre la degradación de las partículas de cobalto cuando la dispersión está en contacto con el aire. Otra cosa que puede apreciarse es que cuando la dispersión contiene TEA resulta bastante más estable que la que no contiene amina.

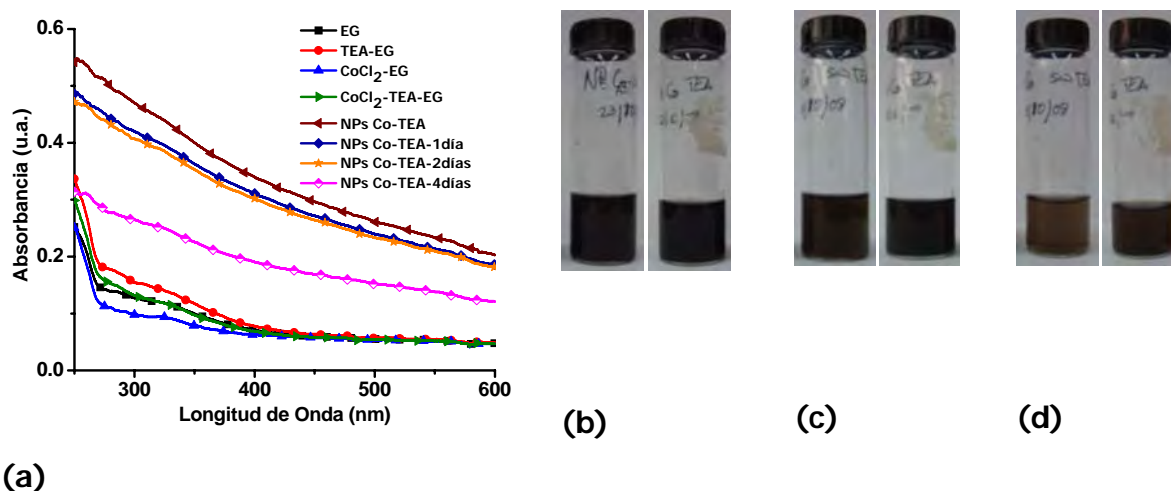


Figura 4.28. (a) Variación en el tiempo de los espectros de absorción electrónica de NPs Co estabilizadas con TEA obtenidas a partir de CoCl_2 (2×10^{-3} M); NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG. (b) Imágenes de las dispersiones coloidales de cobalto, sin y con TEA, inmediatamente después de llevarse a cabo la reacción, (c) después de 1 día, (d) después de 2 días.

4.5.2.- Determinación del potencial eléctrico de superficie de las NPs de Co

Las dispersiones de las nanopartículas de Co tienen un potencial eléctrico de superficie más positivo que la sal de partida, como se puede observar en la Tabla 4.5. El potencial eléctrico de superficie correspondiente a los coloides que contienen NCs de cobalto estabilizados con la TEA, es un poco menos positivo, que para aquellas NPs de Co que no tienen TEA. Esta es una tendencia similar a las que hemos observado en los casos anteriores de las dispersiones coloidales de Cu, Fe, Ni con respecto a las disoluciones de los reactivos y del disolvente.

Tabla 4.5. Valores de potencial eléctrico de superficie y acidez de las dispersiones coloidales de Co y las disoluciones de sus reactivos de partida.

	Ep (mV)	Acidez*
NPs Co-TEA	+40	7.0
NPs Co	+64	6.0
CoCl ₂ -TEA	+34	7.0
CoCl ₂	+51	6.0-7.0
NaBH ₄	-53	7.0
TEA	-162	7.0
EG	-193	7.0

*La acidez fue medida usando papel tornasol

4.5.3- Caracterización por HR-TEM

La Figura 4.29a muestra una micrografía seleccionada de HR-TEM, correspondiente a NPs Co estabilizadas con TEA. De esta micrografía se obtuvo la amplificación de un nanocúmulo (Figura 4.29b) y a su vez se generó la correspondiente imagen de la transformada rápida de Fourier (*FFT*, Figura 4.29c). Es a partir de este patrón de difracción electrónica que se confirma la presencia de la fase hexagonal (hcp), también conocida como α -Co (ICSD # 52933). También, se hizo la simulación de la red recíproca correspondiente, en la proyección $\langle 2-25 \rangle$, usando el programa *CaRine* y ésta concuerda muy bien con las reflexiones obtenidas en la FFT, Figura 4.29d. De la misma manera, esta nanopartícula de cobalto se modeló usando el programa *Diamond* y a su vez se simuló su hábito cristalino, empleando el software *Shape* en la misma dirección $[2-25]$ (Figuras 4.29 y 4.29f).

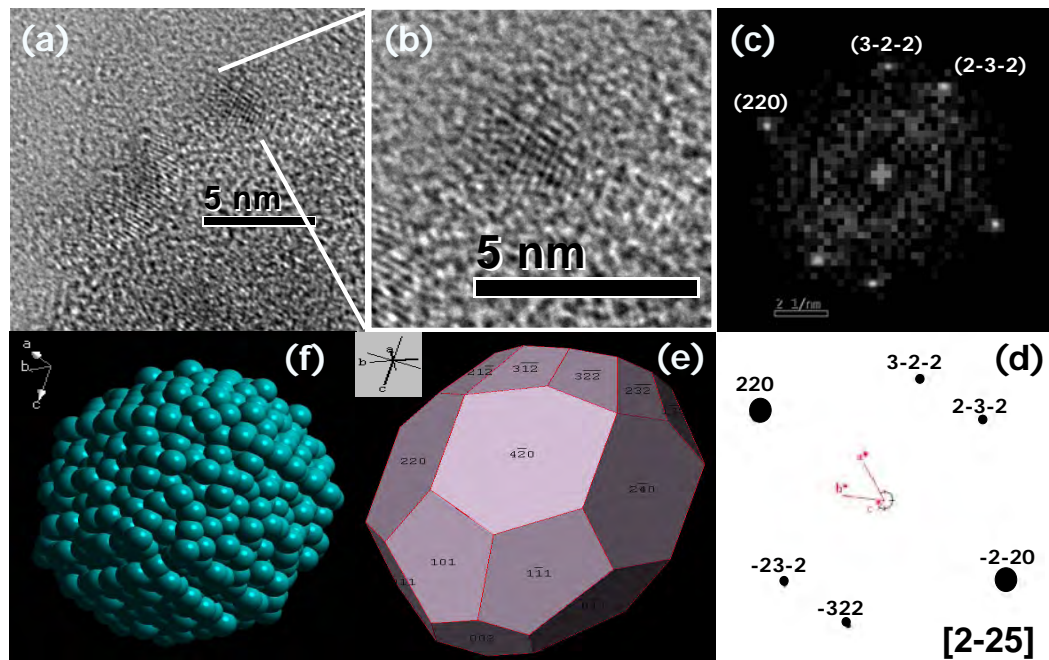


Figure 4.29. (a) Micrografía de HR-TEM de NPs Co (registrada después de 1 día de haberse sintetizado) a partir de CoCl_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG. (b) Ampliación del NC. (c) Imagen FFT del NC seleccionado, orientado en la dirección $[2-25]$. (d) Simulación de la red recíproca de la NP indicada, orientada en la Proyección $\langle 2-25 \rangle$ (e) y (f) Modelación del hábito cristalino, en la misma proyección.

4.5.4- Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman

Se obtuvieron los espectros de dispersión Raman irradiando la muestra con varias potencias del láser (Figura 4.30a). A partir del 50% de la potencia, comienza a aparecer una de las señales que corresponden al espectro de dispersión Raman del Co_3O_4 , véase la Figura 4.30b. El Co_3O_4 , es el óxido de cobalto más estable a temperatura ambiente, véase la Tabla 1.3.

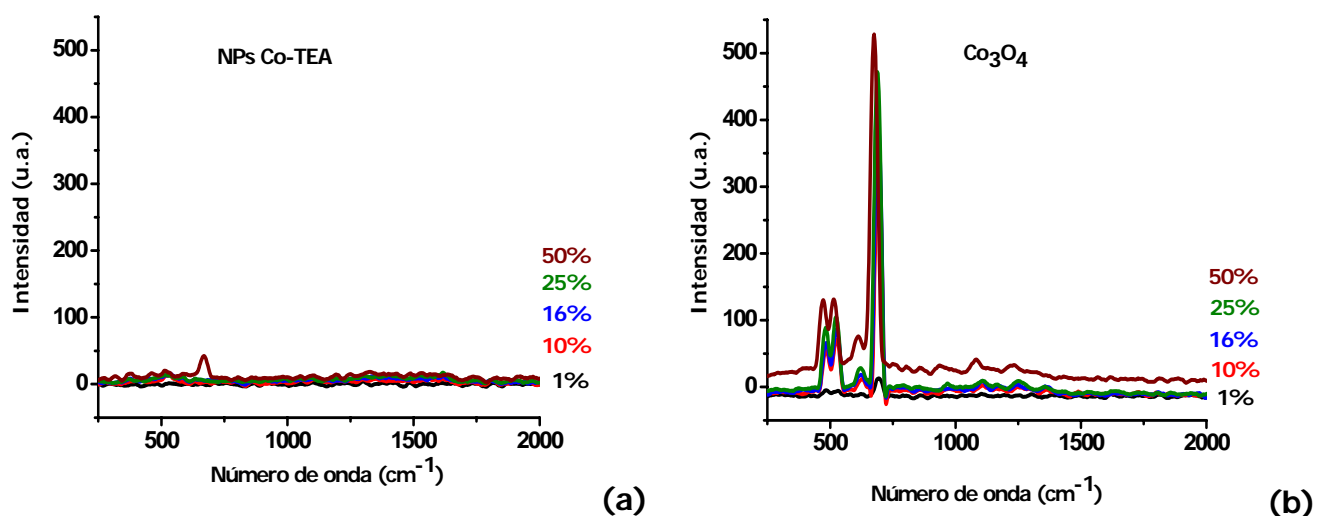


Figura 4.30. Efecto de la potencia del láser sobre los espectros de dispersión Raman **(a)** de NPs Co estabilizadas con TEA (después de 4 días de haberse sintetizado) preparada a partir de CoCl₂ (2×10^{-3} M), NaBH₄ (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG y **(b)** de una muestra comercial de Co₃O₄.

En la Figura 4.31 se observa la alteración que sufrió la muestra correspondiente a las NPs de cobalto, después de hacer incidir el láser al 50% de su potencia, y donde se forma Co₃O₄, lo cual se corrobora con el espectro de dispersión Raman de Co₃O₄ comercial.

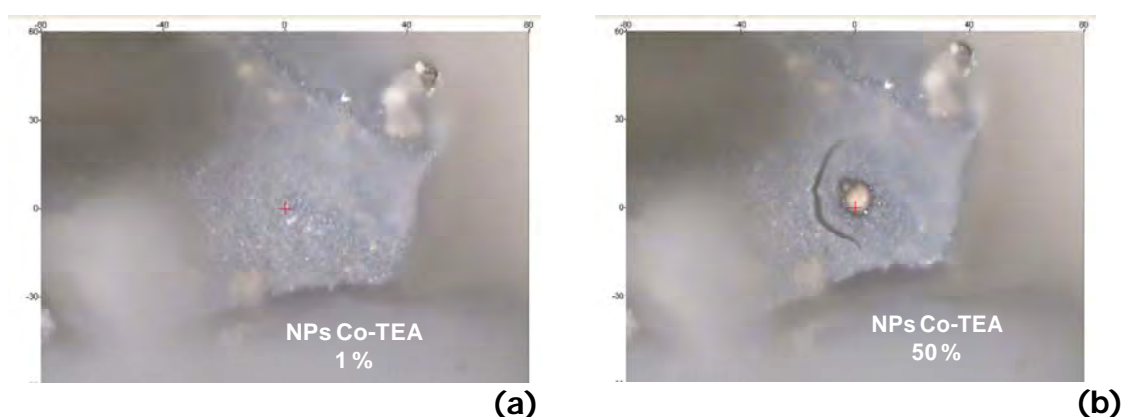


Figura 4.31. Imágenes de una muestra de nanocúmulos de Co cero-valente, después de ser irradiados con un láser **(a)** al 1% y **(b)** al 50% de su potencia.

4.5.5- Caracterización por medio de la espectroscopia IR

El espectro vibracional de IR obtenido para las nanopartículas de Co, cuando se compara con los espectros del EG y la TEA muestra una gran similitud con los espectros IR de las muestras de los nanocúmulos de los metales anteriormente descritos (Fe, Ni y Cu), lo cual se puede constatar en la Figura 4.32. Como puede observarse se repite también el efecto de ligeros desplazamientos de las bandas así como el ensanchamiento e incremento en la intensidad de las mismas.

Una vez más, la información que proporcionan estos espectros es que hay una cantidad considerable de moléculas de etilenglicol asociadas a la superficie de los NCrs de cobalto, las cuales contribuyen a la estabilización de las Nps de Co cero-valente.

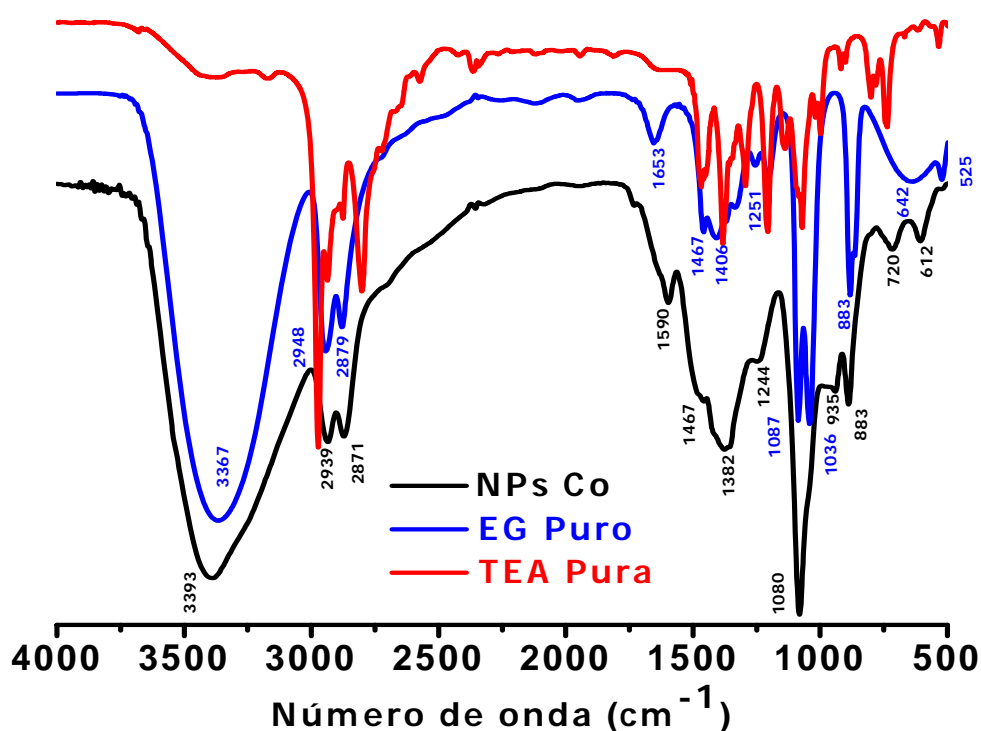


Figura 4.32. Espectros vibracionales IR correspondientes a TEA pura, EG puro y de una muestra de NPs Co en polvo, sintetizadas a partir de CoCl_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG.

4.5.6- Caracterización por difracción de rayos-X en polvo

Las partículas de Co sintetizadas también fueron caracterizadas por difracción de rayos-X en polvo. En la Figura 4.33 se muestra el difractograma correspondiente. Como se

aprecia no existen picos correspondientes a las reflexiones de los planos presentes en la muestra. Esto probablemente se deba a la presencia de orden cristalino de muy corto alcance, debido a que las nanopartículas son extremadamente pequeñas y consecuentemente no existe un arreglo cristalino como en el caso de los macrocristales. Adicionalmente, debido a la misma causa, aparecen tensiones en la incipiente red cristalina. En esta figura se representaron las posiciones de los picos correspondientes al cobalto hexagonal que es la fase más estable de este metal a presión y temperatura ambiente.

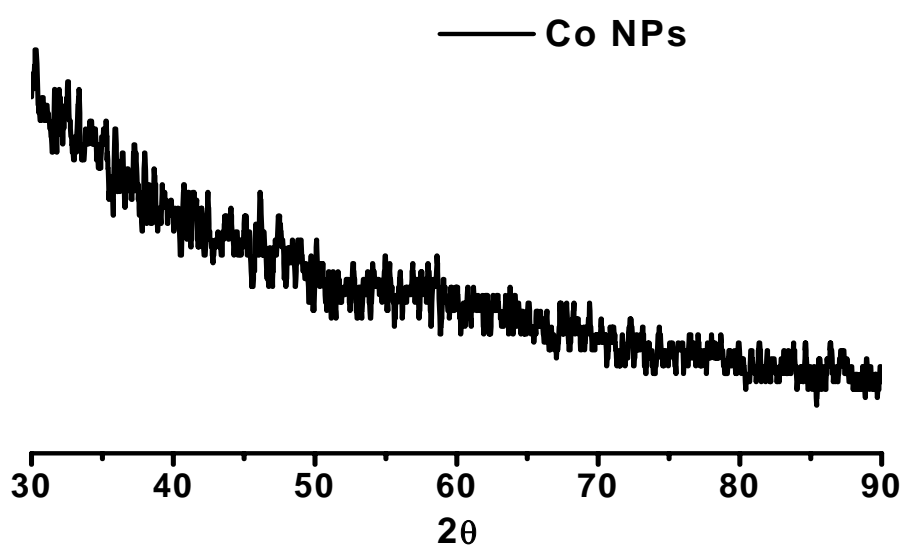


Figura 4.33. Patrón de difracción de rayos-X de nanocristales de Co cero-valente, obtenidas a partir de CoCl_2 (2×10^{-3} M); NaBH_4 (2×10^{-2} M) y TEA (2×10^{-2} M) en EG, después de 6 días de haber sido preparadas.

Debido a la falta de evidencia de la existencia de Co metálico en la muestra de NPs, analizada por medio de la difracción de RX, se decidió sintetizar más nanopartículas de Co, empleando una concentración 10 veces mayor de la sal precursora (CoCl_2), con el objetivo de aumentar tamaño de partícula y por lo tanto, acrecentar el orden cristalino, con el propósito de poder observar los picos en el difractograma que nos dieran la identificación positiva de la fase alfa del cobalto cero-valente.

Después de lavar la muestra con metanol y acetona y secarla bajo flujo de argón, como en el caso de la muestra de Ni, en un ambiente de humedad relativa muy baja, la muestra resultó ser pirofórica debido al pequeño tamaño que presentan sus partículas. A esta muestra, después de incendiarse en el aire, se le tomó un difractograma el cual se muestra en la Figura 4.34.

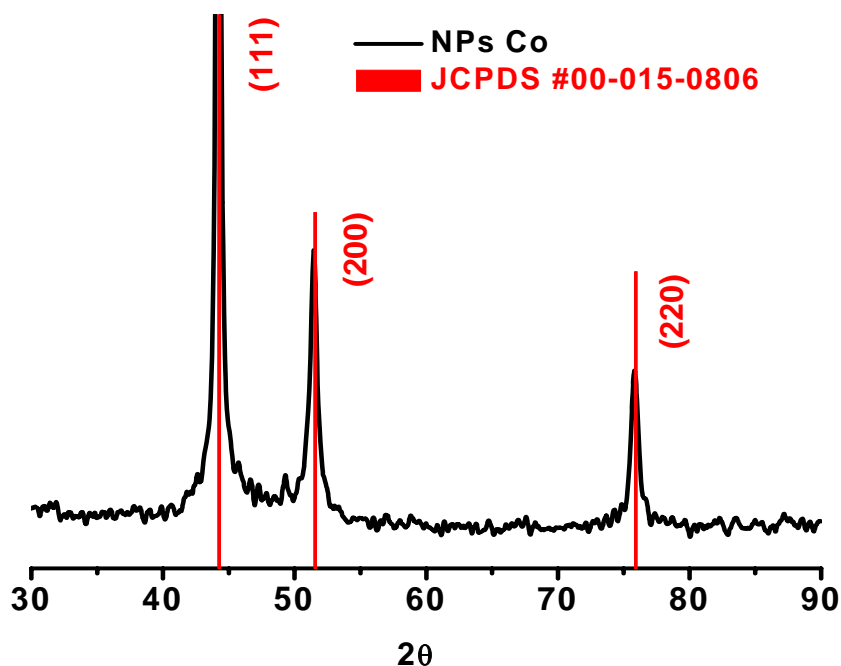


Figura 4.34. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de nanocúmulos de Co a partir de CoCl_2 (2×10^{-2} M); NaBH_4 (2×10^{-1} M) y TEA (2×10^{-1} M) en EG, después de que la muestra se incendió espontáneamente al estar en contacto con el aire, con una humedad relativa muy baja. También, aparecen las principales reflexiones de los planos correspondientes a la fase beta del cobalto (*fcc*).

Como se puede observar en la Figura 4.34 los picos de difracción son agudos y están bien definidos en 44.3, 51.6 y 75.9, valores de 2θ , los cuales corresponden a los planos (111), (200) y (220) respectivamente, que corresponden a la fase β -Co (*fcc*), (JCPDS # 00-015-0806). La formación de la fase beta del cobalto metálico resultó ser totalmente inesperada, ya que en relación con la fase alfa, la beta es termodinámicamente hablando más inestable (ver tabla 1.3 en la sección 1.7). Además, la temperatura de transición de fase, de la alfa (*hcp*) a la beta (*fcc*), es igual a 417 °C. Igualmente, se

aprecia en esa misma figura, que no hay picos correspondientes alguno de los óxidos de cobalto conocidos, lo que también resultó ser una sorpresa, ya que había ocurrido una combustión. Aplicando la ecuación de Debye-Scherrer y tomando en consideración los tres picos de difracción mostrados en la Figura 4.34, el intervalo de tamaños de partícula calculado fue de 18-31 nm.

4.5.7- Caracterización por espectroscopia vibracional de dispersión Raman después de la autoignición

La muestra pirofórica de los NCs de cobalto, se analizó usando la espectroscopia Raman. Se obtuvieron espectros que tienen dos señales que no corresponden con los espectros de alguno de los óxidos de cobalto (Figura 4.35). Estas señales se identificaron como vibraciones en fase de la red del grafito llamada banda G, la cual aparece a 1599 cm^{-1} y una banda atribuida al desorden en los bordes del grafito, llamada banda D, en 1355 cm^{-1} . Las muestras que contienen grafito con alto nivel de desorden presentan una banda G más ancha, en comparación con la correspondiente a una muestra con grafito ordenado. Además, cuando hay desorden en el grafito, en la banda D también aparece un ensanchamiento y una mayor intensidad relativa con la banda G¹³⁶. Todas las muestras de grafito presentan la banda G, aproximadamente en 1575 cm^{-1} .

Sin embargo, cuando los tamaños de los cristales son extremadamente pequeños, esta banda se desplaza hacia mayores números de ondas ($\sim 15\text{ cm}^{-1}$) y no depende del arreglo de los planos del grafito, ya que aparece a la misma frecuencia que las bandas de las muestras de grafito que manifiestan cristalinidad en dos dimensiones¹³⁷. Debido al amorfismo del grafito que se formó en la superficie de las NPs de Co (*fcc*) y que ha sido confirmado por la espectroscopia de dispersión Raman, se puede explicar la ausencia de picos que correspondan a las reflexiones del grafito ordenado en el patrón de difracción de rayos-X, véase la Figura 4.34.

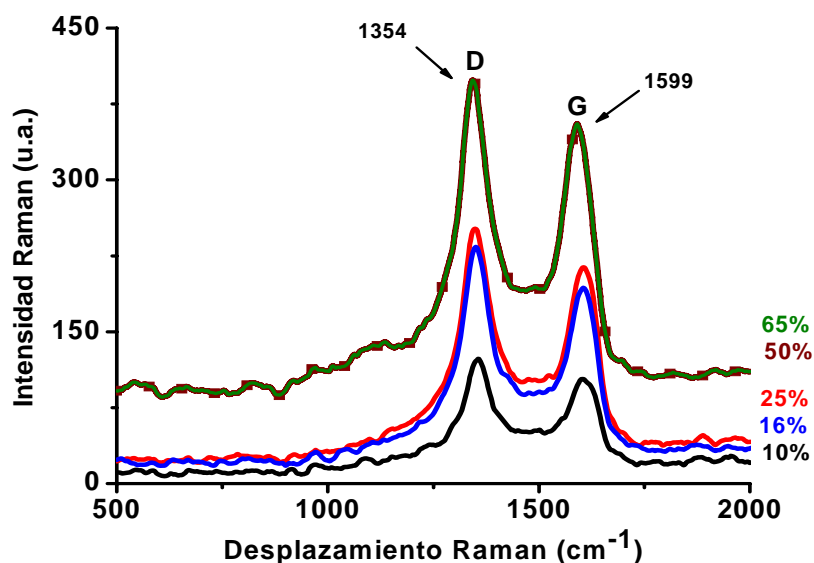


Figura 4.35. Espectros de dispersión Raman obtenidos al aplicar diferentes potencias del láser, de nanopartículas de Co, sintetizadas a partir de CoCl_2 (2×10^{-2} M); NaBH_4 (2×10^{-1} M) y TEA (2×10^{-1} M) en EG, después de que la muestra se incendió espontáneamente al estar en contacto con el aire.

Se sugiere que la formación del grafito identificado en esta muestra de cobalto, se debe a la ignición del EG y la TEA que se encontraban en la superficie de las partículas catalizado por el cobalto metálico, este hecho ya ha sido informado en la literatura¹³⁸.

Esta capacidad para catalizar la formación de grafito a partir de precursores orgánicos, ha sido documentada para el níquel¹³⁹. En este punto es importante resaltar que se han obtenido resultados semejantes cuando se aplicó la espectroscopia de dispersión Raman a una muestra de nanocúmulos de níquel, la cual también sufrió auto-ignición.

4.5.8- Análisis mediante HR-TEM de las NPs de Co *grafitizadas*

Gracias al análisis de imágenes de los NCs *grafitizados*, las cuales fueron obtenidas mediante HR-TEM, fue posible observar la formación de una capa de carbono alrededor de las partículas como se señala con flechas en las figuras 4.35a, b y c. A partir de la inspección cuidadosa de las micrografías se sugiere que la capa que rodea a las

nanopartículas de cobalto es grafito identificado mediante dispersión Raman como se comenta en la sección 4.5.7 y como se encuentra descrito en la literatura¹⁴⁰.

A partir de las imágenes de *FFT* mostradas en la Figura 4.36d y 4.36e se determinaron las distancias, las cuales concuerdan muy bien con las distancias interplanares del cobalto *fcc* (JCPDS #00-015-08-06). Esta propuesta está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X, véase la sección 4.5.6.

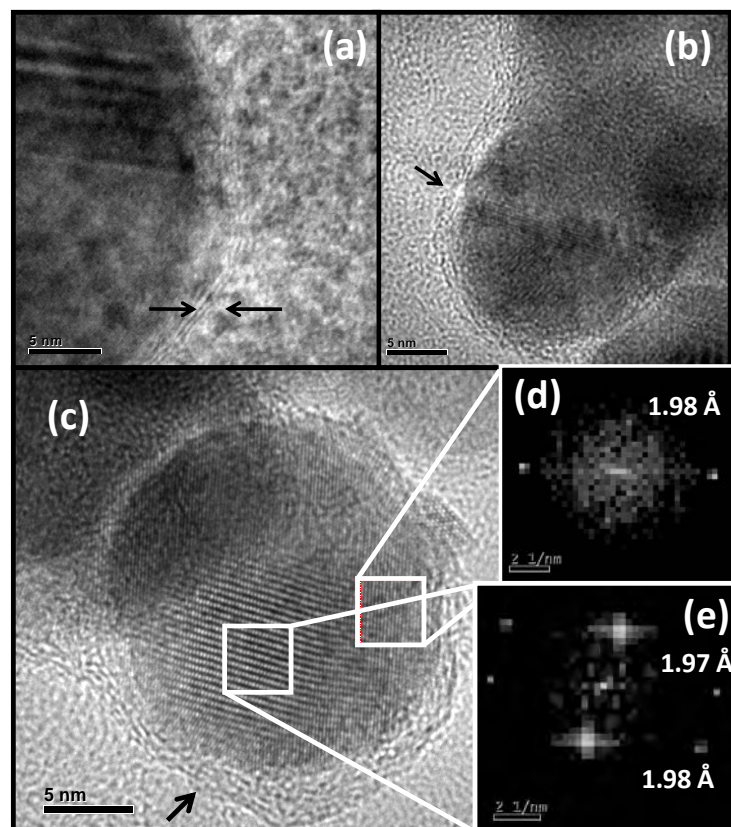


Figura 4.36. Imágenes obtenidas mediante HR-TEM de una muestra pirofórica de NPs Co (*fcc*, JCPDS #00-015-08-06), después de que espontáneamente ocurrió la autoignición cuando estuvieron expuestas al aire. (a), (b) y (c) muestran tres partículas recubiertas con grafito (d) y (e) corresponden a las imágenes *FFT* de las zonas señaladas en la partícula en (c).

4.5.9- Análisis termogravimétrico de las NPs Co grafitizadas

Adicionalmente, se sometió a un análisis termogravimétrico, en condiciones de aire dinámico, a la muestra pirofórica de NCs de cobalto cerovalente, con el propósito de completar su caracterización. El termograma está representado en la Figura 4.37.

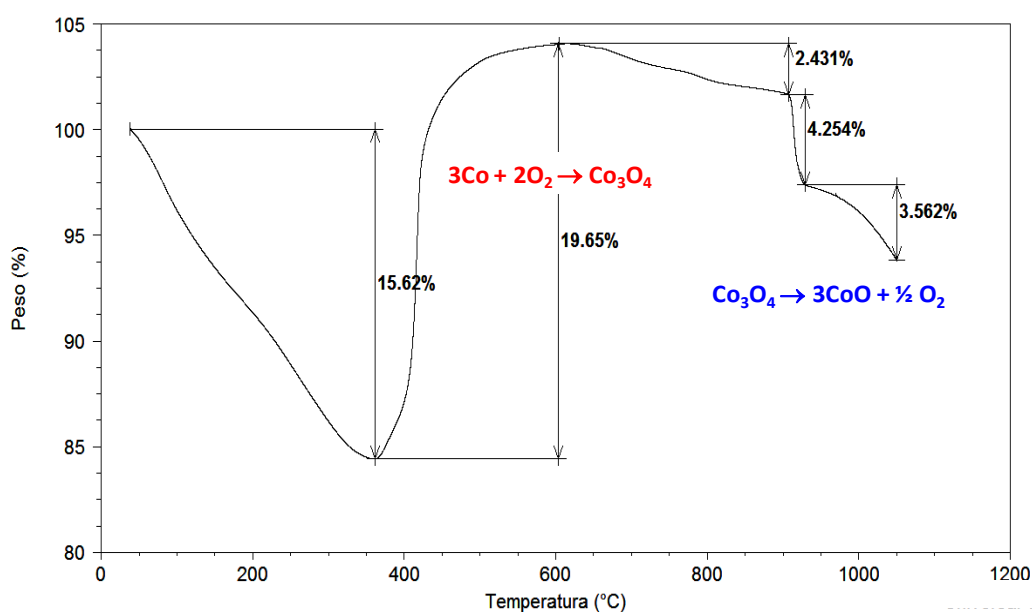


Figura 4.37. Termograma obtenido en condiciones de aire dinámico, de una muestra pirofórica de NPs Co (*fcc*), después de que espontáneamente ocurrió la autoignición cuando estuvieron expuestas al aire. Las nanopartículas se obtuvieron a partir de CoCl_2 (2×10^{-2} M); NaBH_4 (2×10^{-1} M) y TEA (2×10^{-1} M) en EG.

En el termograma se aprecia que en 359 °C, la muestra pierde un 15.62% de peso, esta pérdida se atribuye a la combustión de EG y/o TEA, que han quedado en la superficie y que no formaron grafito. Posteriormente, comienza a oxidarse todo el cobalto metálico de la muestra, ganando un 19.65% en peso, debido al oxígeno que formó el Co_3O_4 , según se ilustra en la ecuación ubicada en la parte superior de la Figura 4.37. A partir de 616 °C y hasta aproximadamente 900 °C, se pierde 2.43 % de masa, esta pérdida se atribuye a algunos compuestos de carbono comúnmente llamados en la literatura como compuestos carbonáceos, entre los que se puede mencionar CO_2 y CO , a partir del carbono que se encuentra recubriendo las partículas¹⁴¹. Este proceso es complejo y pueden tener lugar varias reacciones a la vez, dependiendo de la naturaleza del

precursor de carbono y de la velocidad de calentamiento¹⁴². Posteriormente se pierde abruptamente 4.25% de peso posiblemente debido a la liberación de oxígeno por la descomposición del Co_3O_4 a CoO . Se ha documentado que esta descomposición ocurre aproximadamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ ¹³⁴. En la etapa final del termograma, en el intervalo comprendido entre 930 y $1050\text{ }^\circ\text{C}$, se espera que existan otras transformaciones de carbonización, las cuales se conoce que ocurren hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁴².

A partir de estos datos es posible calcular el porcentaje de Co metálico que contenía la muestra y en este caso el valor resultante es 98.31%, lo que significa que el contenido de cobalto metálico es muy alto, esta es una evidencia más que confirma la alta calidad de las nanopartículas de cobalto obtenida por nuestro método de síntesis.

Existen muchos trabajos en la literatura que tratan sobre el recubrimiento de nanopartículas metálicas con óxido de silicio o con diferentes polímeros; sin embargo, aquellos estudios relacionados con algún tipo de carbón que recubra las partículas tienen más interés. Esta atención se debe a que existe una mayor estabilidad térmica y química (por ejemplo, mayor resistencia a la oxidación y acción de los ácidos) de las partículas cuando se usa carbón o grafito como recubrimiento, lo que es crucial para muchas aplicaciones. Además, estas partículas metálicas protegidas con grafito amorfo manifiestan un mayor momento magnético en comparación con los óxidos correspondientes¹³⁵.

4.5.10- Respuesta magnética de los NCs de *Co grafitizados*

En la Figura 4.38 se puede observar claramente el comportamiento ferromagnético que manifiesta la muestra de NPs de Co recubiertas de carbono en forma de grafito desordenado. Esta muestra exhibe un campo coercitivo muy alto, 1600 Oe , si se compara este valor con el que normalmente tiene el cobalto macrocristalino ($\sim 10\text{ Oe}$)¹⁴³. Es pertinente recordar que el campo coercitivo se define como la intensidad del campo magnético aplicado, necesario para reducir la magnetización de un material a cero, después que la muestra ha sido llevada a la saturación. El valor anómalo, excepcionalmente alto del campo coercitivo que tienen estas nanopartículas posiblemente se puede relacionar con la disminución del tamaño de las partículas de cobalto. Cuando el tamaño de partícula es pequeño, las partículas presentan

monodominios y se dice que están uniformemente magnetizadas, con todos los espines alineados en la misma dirección. La magnetización entonces, será invertida por la rotación del espín, ya que no hay una pared de dominios para mover. Esta es la razón por la cual se observa el gran valor de campo coercitivo en las nanopartículas de Co^{144} .

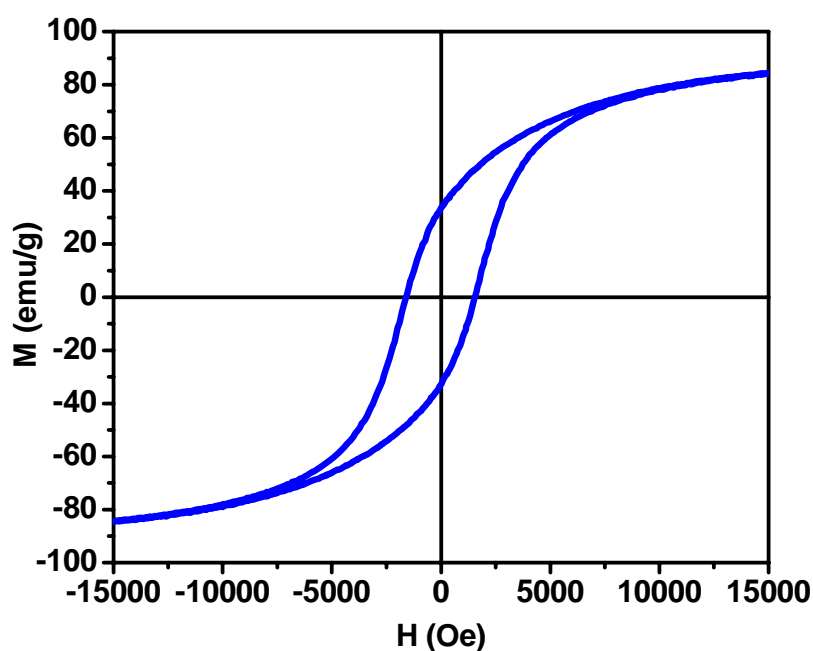


Figura 4.38. Curva de histéresis de NPs de Co recubiertas de grafito desordenado, registrada a temperatura ambiente. Las nanopartículas se obtuvieron a partir de CoCl_2 (2×10^{-2} M); NaBH_4 (2×10^{-1} M) y TEA (2×10^{-1} M) en EG.

Por otra parte, el valor de la magnetización de saturación, que es el valor de la magnetización cuando todos los dominios en la partícula están alineados con el campo magnético externo, es de 85 emu/g (Figura 4.38). De la misma manera el valor de magnetización de remanencia, que es la magnetización que queda cuando se ha retirado el campo magnético externo, es moderado con un valor de 33 emu/g para estas partículas de Co (ver Figura 4.38).

En este caso el tamaño crítico que ha sido informado para el cobalto *fcc*, es de 7 nm¹³⁵ y las partículas de esta muestra tienen un tamaño que está entre 18 y 31 nm, por lo cual estos cúmulos no manifiestan propiedades superparamagnéticas, como se pudiera esperar (ver Anexo C).

4.6- Interacción de las NPs de Fe con BNFF y PCE

A partir de la distribución de tamaño de las dispersiones de NPs Fe, representada en los histogramas de la Figura 4.8, se calcularon los parámetros que se muestran en la Tabla 4.6 (ver Anexo D).

Tabla 4.6. Parámetros estimados de dispersiones de NPs Fe cero-valentes a partir de datos de distribución de tamaño.

metal	concentración de nanopartículas (partículas/mL)	Superficie total (m ²)	Relación superficie/volumen (m ⁻¹)
hierro	2.04×10^{13}	0.18	5.5×10^8

Aquí es conveniente aclarar que los parámetros de la tabla anterior son valores aproximados, ya que se calculan asumiendo que las partículas son esféricas y se tiene en cuenta el siguiente parámetro de red $a_{Fe} = 2.866 \text{ \AA}$ (JCPDS #06-0696). Además, hay que tomar en cuenta que la concentración de la sal de partida de hierro es $2 \times 10^{-3} \text{ M}$. No obstante que se supone que los NCs de hierro cero-valente son esféricos, los resultados que se discuten a continuación son sorprendentemente buenos.

Una vez que se conoce la concentración aproximada de las nanopartículas de hierro, se calcula la concentración de los contaminantes orgánicos (bis(4-nitrofenil)fosfato y percloroetileno) que se usarán en los experimentos de interacción con las NPs metálicas. De tal manera que las concentraciones de estos compuestos orgánicos sean aproximadamente 1000 veces más concentrados que las NPs de Fe, para garantizar que éstas se encuentran en concentraciones catalíticas.

4.6.1- Interacción de NPs Fe con BNFF

El BNFF ofrece una gran resistencia ante los procesos de degradación natural; es decir, tiene un largo tiempo de permanencia en el Medio Ambiente. Se sabe que este tiempo es de 2000 años a 20 °C y de 53 años a 50 °C, aproximadamente¹⁴⁵. Adicionalmente, este compuesto organofosfatado es extremadamente tóxico para los humanos y el

ganado. Estos dos hechos constituyen motivaciones suficientes para generar un método de degradación eficiente, económico y compatible con el entorno.

Como primer paso se decidió determinar su estabilidad, en las condiciones de reacción que se eligieron, conforme transcurría el tiempo y se registraron los espectros de absorción electrónica durante 5 días (Figura 4.39).

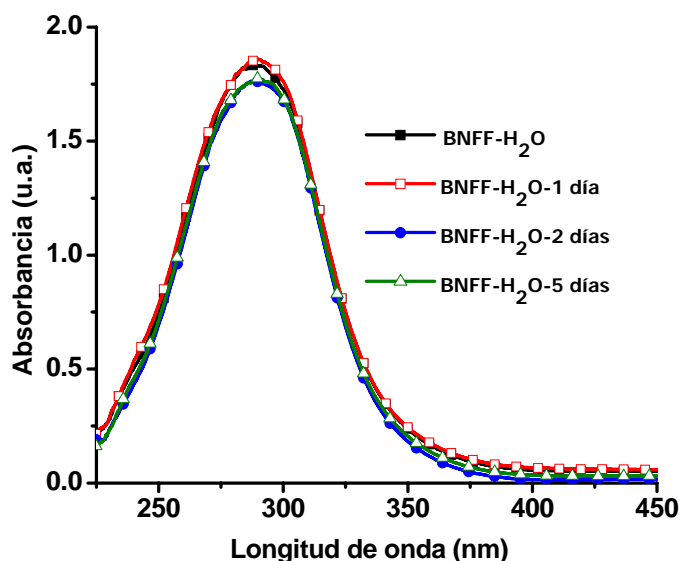


Figura 4.39. Evolución de los espectros de absorción electrónica en el tiempo, de una disolución de BNFF en H₂O, cuya concentración fue igual a 1×10^{-4} M. En este caso se usó una celda de 10 mm y los espectros se registraron a temperatura ambiente y pH = 7.

Como se observa en la Figura 4.39 el espectro del BNFF no cambia apreciablemente durante 5 días, lo cual demuestra que en el tiempo y en las condiciones en que se llevó a cabo la interacción con las NPs de Fe, esta especie orgánica, por sí sola, no cambiará su respuesta óptica en la región UV-visible, disuelta en agua, expuesta a la luz y a temperatura ambiente.

En la Figura 4.40 se muestra la evolución en el tiempo de varios espectros de absorción electrónica después de la interacción del BNFF con los nanocúmulos de Fe. En este gráfico se observa el cambio del espectro del BNFF, el cual inicialmente exhibe una sola banda en 289 nm, con una absorbancia aproximada a 1.83 unidades. Después de 10 minutos se observa un espectro que tiene dos bandas, la primera se localiza en 239 nm,

con 0.67 unidades y la segunda está en 288 nm con 0.54 unidades de absorbancia. En estos primeros 10 minutos de interacción ocurre este cambio drástico y la absorbancia de la mezcla reaccionante se mantiene aproximadamente constante durante un día de reacción. Este nuevo espectro se puede relacionar con la formación de *p*-aminofenol (*p*-AF) y *p*-aminofenilfosfato (*p*-AFF), que son los productos resultantes de dos procesos consecutivos; primeramente ocurre la hidrólisis del BNFF y posteriormente, sucede la reducción de los grupos nitro¹⁴⁶. También, en el gráfico aparece el espectro del *p*-aminofenol correspondiente a una concentración igual a 2×10^{-4} M.

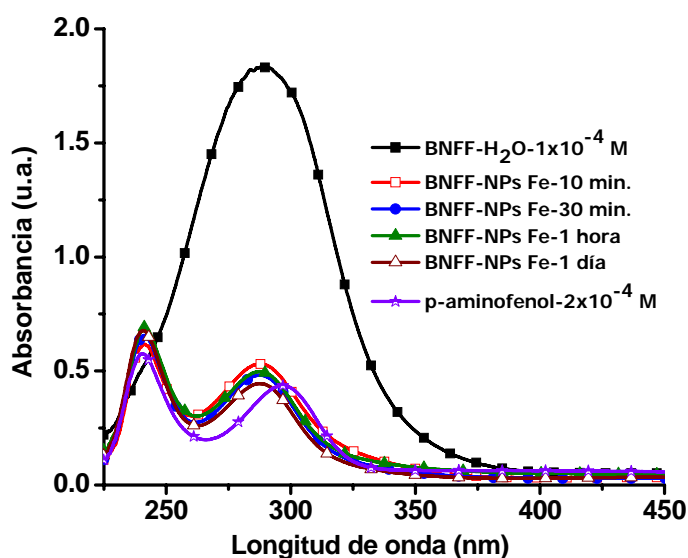
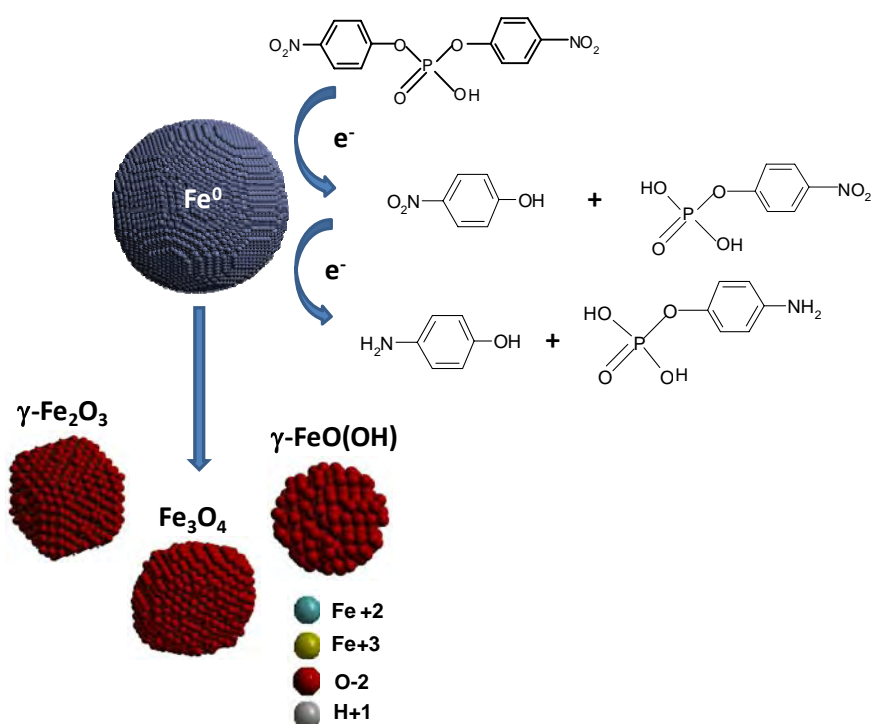


Figura 4.40. Evolución de los espectros de absorción electrónica en el tiempo, de una mezcla de reacción acuosa de BNFF (1×10^{-4} M) NPs de Fe cero-valente (1×10^{-7} M). Adicionalmente aparecen los espectros de las disoluciones acuosas de BNFF (1×10^{-4} M) y de *p*-aminofenol (2×10^{-4} M). En todos los casos se usó una celda de 10 mm y los espectros se registraron a temperatura ambiente y a pH=7.

El mecanismo mediante el cual se propone que ocurra la degradación del BNFF con la asistencia de NCs de hierro cero-valentes se muestra en el Esquema 4.1. Inicialmente, ocurre la hidrólisis del BNFF sobre la superficie de las partículas de hierro metálico, dando lugar a una ruptura en el grupo funcional (diéster fosfato), asistida por estas partículas. De esta manera la molécula se divide en dos partes formando el *p*-nitrofenol y el *p*-nitrofenilfosfato. Posteriormente, debido al gran poder reductor de las nanopartículas de Fe los grupos nitro se reducen a aminas, en este caso se propone que

el agua es la fuente de H^+ . En la literatura está documentada la efectividad de la reducción de compuestos nitroaromáticos mediante Fe^0 , obteniéndose como productos primarios aminas aromáticas¹⁴⁷. Además, los mecanismos que se han publicado sugieren que la reducción de compuestos contaminantes en presencia de hierro cero-valente, ocurre en la superficie de este metal¹⁴⁸. Es conveniente destacar que en estos estudios se utilizó hierro macrocristalino (Ref. 147). Cuando el hierro se encuentra con tamaños nanométricos se espera que su capacidad como especie reductora se incremente significativamente debido a la gran relación superficie/volumen que presentan estos materiales, teniendo mayor cantidad de sitios activos para que se lleve a cabo este proceso. Además la transferencia de electrones de estas nanopartículas es explicada por sus propiedades redox dependiente del tamaño de partícula.



Esquema 4.1. Representación del mecanismo propuesto en esta tesis que explica el proceso de degradación del BNFF en la superficie de las NPs de Fe, hasta que se forman el *p*-aminofenol y el *p*-aminofenolfosfato.

En la mayoría de los trabajos publicados, que están relacionados con la hidrólisis del BNFF, se han usado como catalizadores algunos compuestos de coordinación de metales de transición y se ha identificado al *p*-nitrofenol como uno de los productos de esta

reacción¹²⁰⁻¹²³. Generalmente este compuesto se identifica, mediante los espectros UV-visible, cuando el pH se encuentra entre 12-14 unidades, exhibiendo una banda ubicada en 400 nm, debida a la formación del ión *p*-nitrofenolato.

Tomando en consideración los informes de la literatura¹²¹⁻¹²⁶ y con el propósito de averiguar si en el proceso de degradación del BNFF en presencia de NPs de hierro cero-valente se produce *p*-nitrofenol, se procedió a degradar el *p*-nitrofenol empleando la misma relación de este producto, con respecto a las partículas de hierro (1000:1) y usando las mismas condiciones experimentales. Como primer paso, se registraron los espectros UV-visible del *p*-nitrofenol con respecto al tiempo, para determinar su estabilidad cuando permanece en disolución acuosa, véase la Figura 4.41. En este gráfico se aprecia la formación de un hombro en 400 nm debido al desplazamiento de *p*-NF a la forma desprotonada, *p*-nitrofenolato¹⁴⁹.

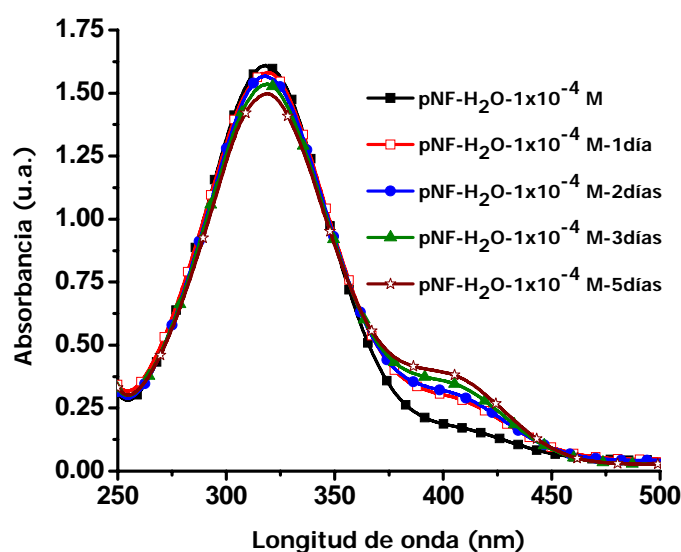


Figura 4.41. Evolución en el tiempo de los espectros de absorción electrónica de una disolución acuosa de *p*-nitrofenol en H₂O (1×10^{-4} M). Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente empleando una celda de 10 mm y pH = 7.

Es muy importante señalar que cuando este compuesto se mantiene a pH alcalino (12-14 unidades), el espectro permanece invariable en ausencia de cualquier catalizador. En estas condiciones de alcalinidad solamente existe la banda alrededor de 400 nm, pero debido a que en estas condiciones de alcalinidad existe una contribución a la

degradación, este estudio se llevó a cabo a $\text{pH} = 7$, donde se observa la banda en 320 nm.

Posteriormente se realizó la interacción de las NPs de Fe con el *p*-nitrofenol. En la Figura 4.42 se observa como cambió el espectro de absorción electrónica del *p*-nitrofenol después de 30 minutos de interacción con las partículas de hierro. El cambio más notable ocurrió en los primeros 30 minutos. Después de 1 h, los espectros permanecieron casi invariables y la ubicación de las bandas coincide con las posiciones de las bandas correspondientes al *p*-aminofenol. También, los valores de las absorbancias son cercanos a los del *p*-AF (1×10^{-4} M). Después de un día el espectro de la mezcla de reacción cambió nuevamente, desapareciendo la banda que estaba en 296 nm y además, ocurrió un desplazamiento pequeño de la banda que originalmente estaba en 238 hacia 248 nm. Lamentablemente no hemos podido identificar a la(s) especie(s) responsable(s) de esta última variación espectral.

Se debe comentar que en la literatura se encuentran bastantes estudios relacionados con la estabilidad del *p*-aminofenol como principal producto de degradación del paracetamol.

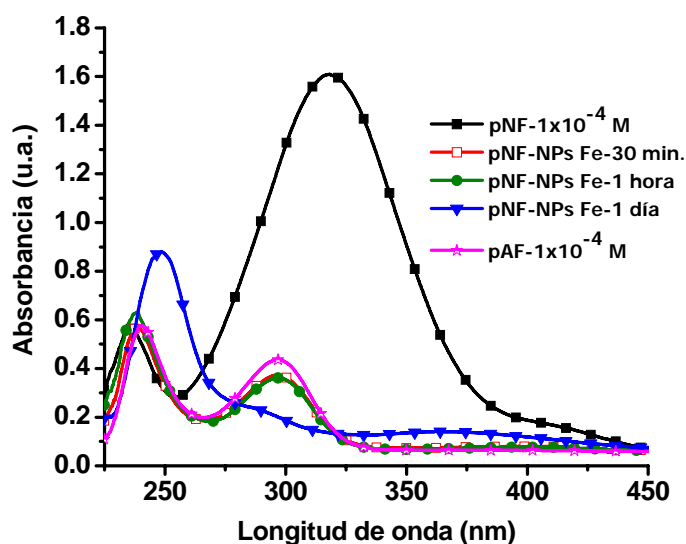


Figura 4.42. Variación en el tiempo de los espectros de absorción electrónica resultantes de la interacción del *p*-nitrofenol (1×10^{-4} M) con las nanopartículas de hierro (1×10^{-7} M) en disolución acuosa. Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente a $\text{pH} = 7$, empleando una celda de 10 mm.

Con el propósito de seguir apuntalando el mecanismo de reacción propuesto en el Esquema 4.1, se llevó a cabo el mismo procedimiento que se usó con el *p*-nitrofenol, pero ahora con el *p*-nitrofenilfosfato. En la Figura 4.43 se muestran los espectros de UV-visible, del *p*-NFF recolectados en diferentes tiempos, después de 4 días se puede afirmar que se mantiene constante sin grandes cambios apreciables.

Cuando se hizo interaccionar el *p*-NFF con los cúmulos de hierro se registraron, de la misma manera que en los casos anteriores, los espectros de absorción electrónica en diferentes tiempos, los que se muestran en la Figura 4.44.

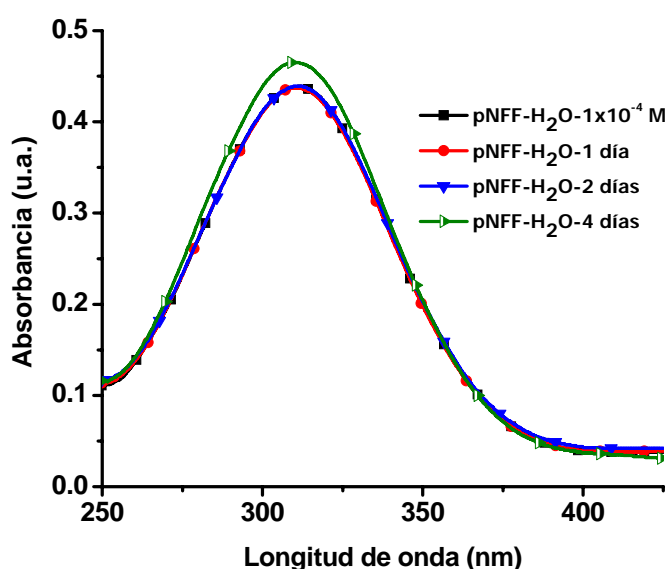


Figura 4.43. Espectros de absorción electrónica de una disolución de *p*-nitrofenilfosfato en H₂O (1×10^{-4} M) registrados en diferentes tiempos, empleando una celda de 10 mm a pH = 7.

Como se observa en la Figura 4.44, después de 30 minutos, el espectro del *p*-NFF cambió apreciablemente, generándose dos nuevas bandas, una en 239 nm y la otra en 288 nm, aproximadamente. La forma y la ubicación de estas bandas corresponden con las bandas que se originan en la degradación del BNFF. Por lo cual se puede suponer que se ha formado el *p*-aminofenilfosfato.

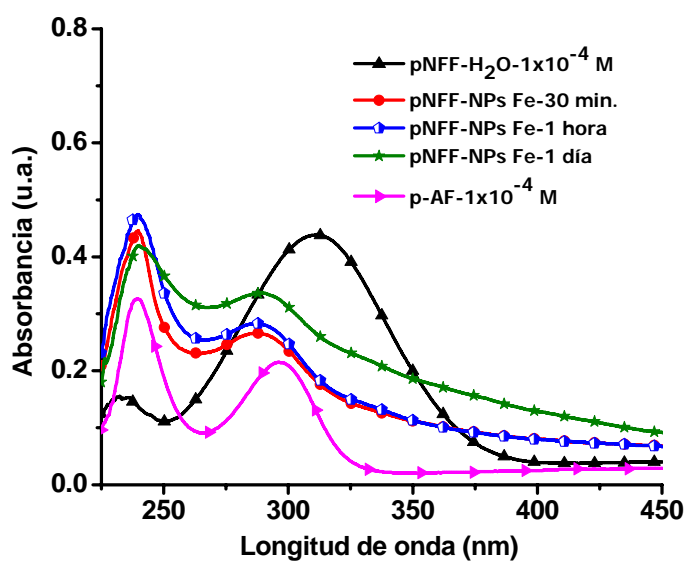


Figura 4.44. Evolución en el tiempo de los espectros de absorción electrónica de la interacción del *p*-nitrofenilfosfato (1×10^{-4} M) con las partículas de hierro (1×10^{-7} M). Se empleó una celda de 1mm y el pH empleado fue de 7 unidades.

Por otro lado, es importante señalar que en ninguno de los espectros resultantes de las mezclas de reacción que se han mostrado en las figuras anteriores, aparece alguna banda correspondiente a las nanopartículas de Fe aisladas, o debidas a la interacción con el disolvente. Los NCs de hierro que quedan suspendidos, sin que se hayan podido precipitar mediante la centrifugación, únicamente dispersan un poco la luz. Para comprobarlo se registraron los espectros UV-visible, en diferentes tiempos, de las NPs de Fe en agua y éstos se muestran en la Figura 4.45.

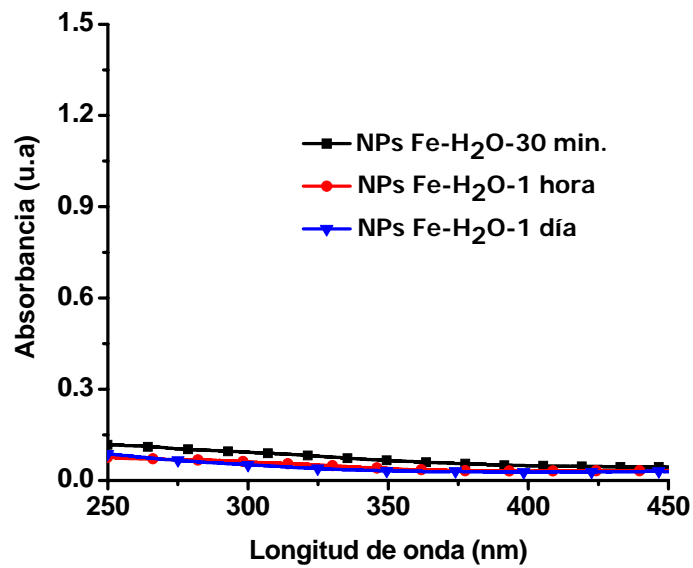


Figura 4.45. Espectros de absorción electrónica de las nanopartículas de Fe redispersadas en agua desionizada (1×10^{-7} M) registrados a varios tiempos y a pH = 7.

El producto de degradación de las NPs de Fe fue lavado con agua y acetona y caracterizado mediante difracción de rayos-X en polvos, el difractograma resultante se representa en la Figura 4.46. Como era de esperar los productos formados se identificaron como magnetita, que termodinámicamente es el óxido más favorecido en estas condiciones (ver la Tabla 1.3 en la sección 1.7). También, se identificó a la lepidocrocita que es un oxohidroxo de hierro (γ -FeOOH) y es probable que la maghemita se encuentre presente en esta mezcla del producto sólido obtenido. Mediante esta técnica no es posible distinguir si se forma la magnetita o la maghemita, o si se forman las dos fases, ya que estos dos óxidos tienen una estructura cristalina muy similar¹⁵⁰.

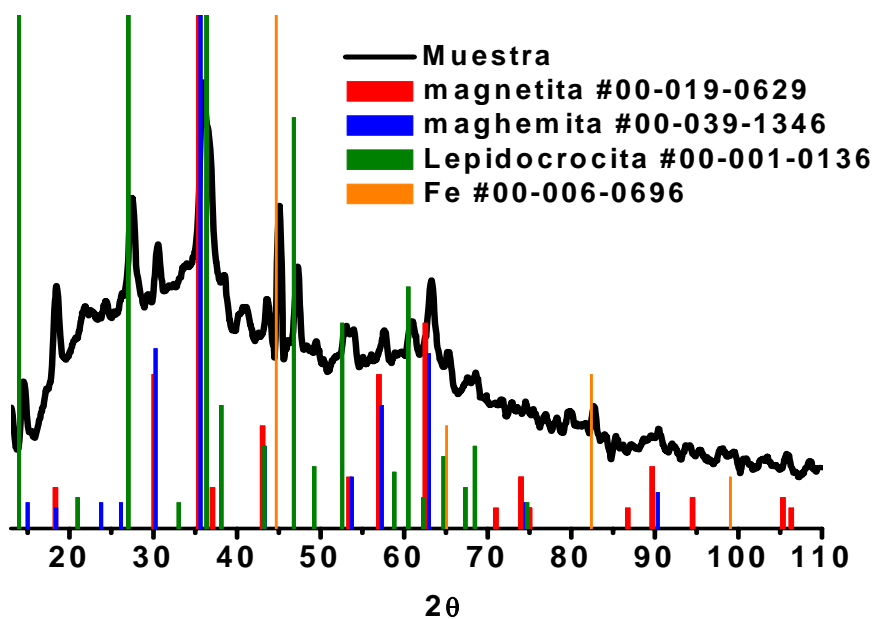


Figura 4.46. Difractograma de rayos-X en polvos, del sólido aislado después de la interacción en disolución acuosa, de las nanopartículas de hierro con el BNFF.

Como conclusión de la interacción de las NPs de Fe con el BNFF, se puede afirmar que, al menos durante los primeros 10 minutos, ocurre una degradación de este contaminante muy eficiente, a temperatura y presión ambiente, mediante un proceso de reducción que ocurre en la superficie de las partículas, obteniéndose como productos finales *p*-aminofenol y el *p*-aminofenilfosfato. Es importante mencionar que las aminas aromáticas son más susceptibles a los procesos de biodegradación, en comparación con los compuestos nitroaromáticos¹⁵¹. Adicionalmente, tenemos evidencia que el *p*-AF, después de un día, está sujeto a una transformación ulterior, en presencia de las NPs de Fe, aunque no hemos identificado el (los) producto(s) final(es), véase la Figura 4.42. A partir de los resultados discutidos en esta sección se puede afirmar categóricamente, que los nanocúmulos de Fe pueden usarse para la degradación de contaminantes de diésteres de fosfatos en la remediación ambiental.

4.6.2- Interacción de las NPs de Fe con PCE

Los enlaces C-Cl son más fuertes que los enlaces P-O en los diésteres de fosfatos, tal como se mencionó en la sección 1.16, cuando se comparan las entalpías de disociación

y de activación de cada uno de estos enlaces. Sin embargo, debido a la extraordinaria reactividad que exhiben las partículas de hierro cero-valente, es posible romper enlaces C-Cl.

En la Figura 4.47 se muestra el estudio en el tiempo, mediante espectroscopia de absorción electrónica, de la interacción de las NPs de Fe con el PCE, en n-heptano.

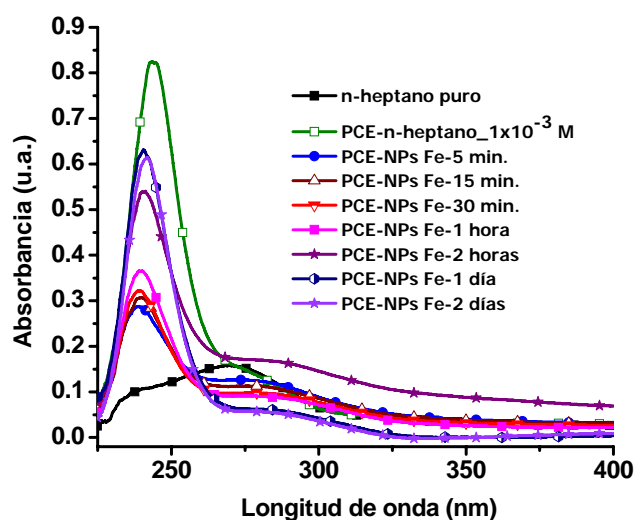


Figura 4.47. Espectros de absorción electrónica resultantes de la interacción del percloroetileno (1×10^{-3} M) con las partículas de hierro (1×10^{-6} M) en n-heptano en el tiempo.

Es pertinente explicar porque se usó en este caso al n-heptano como medio de reacción. El PCE es muy insoluble en agua y al mezclarse se forman dos fases, por lo cual no es un disolvente conveniente para realizar un estudio espectrofotométrico como el que se hizo para estudiar la interacción del PCE y las NPs de Fe.

En la Figura 4.47 se observa el espectro del disolvente puro y de una disolución del PCE en n-heptano, a una concentración de 1×10^{-3} M. Después de 5 minutos de haberse puesto en contacto el PCE con las NPs Fe, la absorbancia de la banda del PCE disminuyó desde 0.83 hasta 0.29 unidades. Posteriormente, los valores de absorbancia de esa misma banda, fueron aumentando con el tiempo hasta que después de 2 días de permanecer en contacto el contaminante y las partículas, esta banda se mantuvo prácticamente constante. Este aumento de la absorbancia se debe probablemente a la combinación de una familia de compuestos como $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, $\text{ClHC}=\text{CHCl}$, $\text{ClHC}=\text{CH}_2$,

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ y $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ debido a una degradación incompleta en este tiempo de interacción^{123,152}.

Es importante destacar que la técnica de espectroscopia de absorción electrónica no es adecuada para identificar a los subproductos de los compuestos organoclorados, ya que todos los compuestos de esta familia, absorben en la misma región del ultravioleta. Aunque a través de esta técnica se pueden tener indicios como los que se observan en la Figura 4.47, de cambios en la absorbancia como los que están ocurriendo después de la interacción del PCE con los nanocúmulos de Fe.

Adicionalmente, se comprobó que las nanopartículas de Fe no reaccionan con el disolvente (n-heptano), para esto se suspendieron las partículas de hierro, en igualdad de condiciones que en el caso del PCE y se registraron varios espectros de absorción electrónica, en diferentes tiempos (Figura 4.48.)

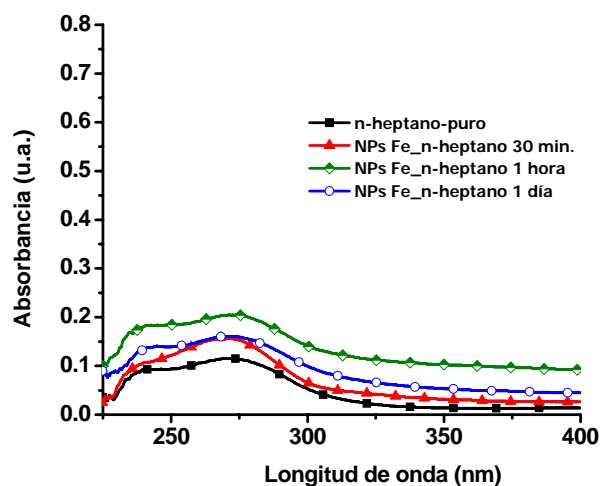


Figura 4.48. Espectros de absorción electrónica de la interacción de las NPs de Fe con el n-heptano, registrados en diferentes tiempos.

Como se observa en este gráfico, después de la interacción de las NPs de Fe con el n-heptano, se centrifuga la porción que se va a medir y en todos los casos el espectro es similar al del disolvente puro, lo que indica que las nanopartículas de Fe no reaccionan con el n-heptano. En el espectro de las NPs de Fe, después de estar en contacto durante una hora, con el n-heptano se observa que se encuentra con una absorbancia un poco mayor a la de los otros espectros, ya que en este caso quedaron partículas de hierro re-suspendidas que no precipitaron después de que la muestra fue centrifugada.

CONCLUSIONES

Después de completar el trabajo experimental y haber analizado los resultados obtenidos, se puede afirmar que los objetivos de esta tesis se han cumplido cabalmente y en forma muy satisfactoria. A continuación se mencionan las principales conclusiones que se derivan de esta tesis.

1. Se generó un nuevo método de síntesis coloidal general, sencillo, fácil, rápido, reproducible, muy eficiente y no costoso para preparar nanopartículas de hierro, cobre, níquel y cobalto. Este método incluye el uso del etilenglicol que es un disolvente económico y compatible con el Medio Ambiente.
2. Se obtuvieron nanocúmulos metálicos por este método, con diámetros promedio de los nanocristalitos metálicos de 10.2 (SD = 3.3) para Fe, 9.5 (SD=2.5) para Cu, 4.1 (SD=1.0) para Ni y 4.4 (SD=1.7) para Co, todos en estado de oxidación cero.
3. Todas las evidencias experimentales a través de difracción de rayos-X en polvo, HR-TEM, espectroscopía de dispersión Raman y en el caso de las nanopartículas de hierro también la espectroscopía Mössbauer y EELS confirman que las partículas metálicas obtenidas no tienen capas de óxido que las recubran según los límites de detección de cada una de las técnicas empleadas.
4. Según la curva de magnetización las nanopartículas de Ni tienen propiedades superparamagnéticas, mientras que las nanopartículas de Co muestran un comportamiento ferromagnético, cuyo campo coercitivo es de aproximadamente 1600 Oe.
5. Una evidencia adicional relacionada con la pureza de las nanopartículas metálicas que se obtuvieron por nuestro método es que las partículas de Fe, Co y Ni son pirofóricas. En estas condiciones los residuos de trietilamina y etilenglicol se queman rápidamente y producen en las superficies de los nanocúmulos metálicos un recubrimiento de grafito,

tipo cebolla. Este recubrimiento carbonáceo protege a las nanopartículas metálicas de un proceso de oxidación ulterior, manteniendo sus propiedades magnéticas intactas.

6. Las NPs de hierro cerovalente son capaces de degradar a temperatura ambiente, rápida y eficientemente a dos contaminantes orgánicos muy peligrosos, el bis(4-nitrofenil)fosfato y al percloroetileno.

7. Se diseñó un método espectrofotométrico sencillo y *ad-hoc*, para hacer el seguimiento de los procesos de degradación del BNFF. Los productos del proceso de degradación del BNFF, son totalmente compatibles con el Medio Ambiente.

8. En el caso del proceso de degradación del PCE asistida por las nanopartículas de hierro cero-valente, en n-heptano, únicamente se tiene indicios espectroscópicos de que las moléculas de percloroetileno fueron descompuestas. Queda pendiente la identificación de los productos de reacción.

PERSPECTIVAS

En esta tesis se generó un nuevo método de síntesis de nanopartículas en dispersión coloidal de los metales hierro, cobalto, níquel y cobre. Sin embargo, es importante profundizar en el mecanismo de reacción que describa la formación de las partículas metálicas, así como en los procesos de nucleación y crecimiento de los nanocúmulos, con el propósito de lograr un mejor control de los tamaños de las partículas resultantes.

Adicionalmente, se propone realizar algunos de los siguientes estudios:

- En el caso de las nanopartículas de hierro cerovalente, se recomienda usar los mismos reactivos, en el mismo orden de adición, para realizar la síntesis de este metal nanoestructurado, mediante la activación mecanoquímica, minimizando de esta manera los volúmenes del etilenglicol, con el propósito de escalar la síntesis para realizar la producción masiva y bajar los costos de producción. También, se recomienda usar como precursor metálico al sulfato ferroso que es la sal de hierro más económica. Consecuentemente, se aplicarían estas innovaciones a la síntesis de las NPs de Co, Ni y Cu cero-valentes.
- Estudiar la capacidad de degradación de contaminantes como el PCE y el *p*-NFF, inherente a los nanocúmulos de Co, Ni y Cu, siguiendo el mismo procedimiento que se usó para las nanopartículas de Fe.
- Evaluar las propiedades catalíticas de composites resultantes de la combinación de las nanopartículas de hierro, cobalto, níquel y cobre cero-valentes depositadas sobre óxidos metálicos tales como, TiO₂, SnO₂ y Al₂O₃. Esto permitiría utilizar estos materiales en aplicaciones como la degradación asistida de contaminantes en aguas subterráneas y lodos.
- Es necesario analizar los productos de reacción entre los contaminantes y las NPs de Fe, mediante técnicas más adecuadas tales como, la cromatografía HPLC, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con tiempos de vuelo cortos y quizá la espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

- Completar los estudios relacionados con la determinación de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de hierro, cobalto y níquel, lo cual permitiría ingresar al estudio de aplicaciones magnéticas de estos nanomateriales.

Anexo A. Metales. Enlace y estructura

En los metales, los átomos están unidos entre sí a través del enlace metálico, en el cual los electrones de valencia se encuentran compartidos con muchos otros átomos de la red cristalina, es decir los electrones de valencia no están estrechamente asociados con átomos individuales, sino que están moviéndose en todos los átomos que conforman el cristal.

A.1-Teoría de bandas de energía

La teoría de bandas predice la existencia de intervalos de energías prohibidas y permitidas que un electrón puede tener en un material, la cual ayuda a explicar las diferencias de conductividad eléctrica que presentan los diferentes sólidos cristalinos. En este caso únicamente haremos referencia a los metales, ya que es el tema que nos ocupa.

Para una explicación más detallada nos apoyaremos en la teoría de orbitales moleculares (OM), partiendo de que en esta teoría se hace uso de la aproximación de la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA), cada orbital atómico contribuye a la formación de un orbital molecular. Además, de forma análoga a las limitaciones en el caso de átomos, el principio de exclusión de Pauli limita a dos, el número de electrones que pueden ocupar un orbital molecular.

Emplearemos el ejemplo de un cristal de Li para ilustrar como se forman las bandas de energías. Dos átomos de Litio se combinan a través de sus orbitales atómicos $2s^1$ para formar dos OM uno enlazante y otro antienlazante (Figura A.1a). Si tenemos 6 átomos de Li, participarán 6 orbitales atómicos que al combinarse generan 6 OM (Figura A.1b), y así sucesivamente hasta que la cantidad de átomos de Li contribuya con tantos orbitales atómicos como 6×10^{23} que generan esa misma cantidad de OM (6×10^{23}), formando niveles energéticos tan próximos entre sí que constituyen un continuo de energía, llamadas bandas de energía (Figura A.1c).

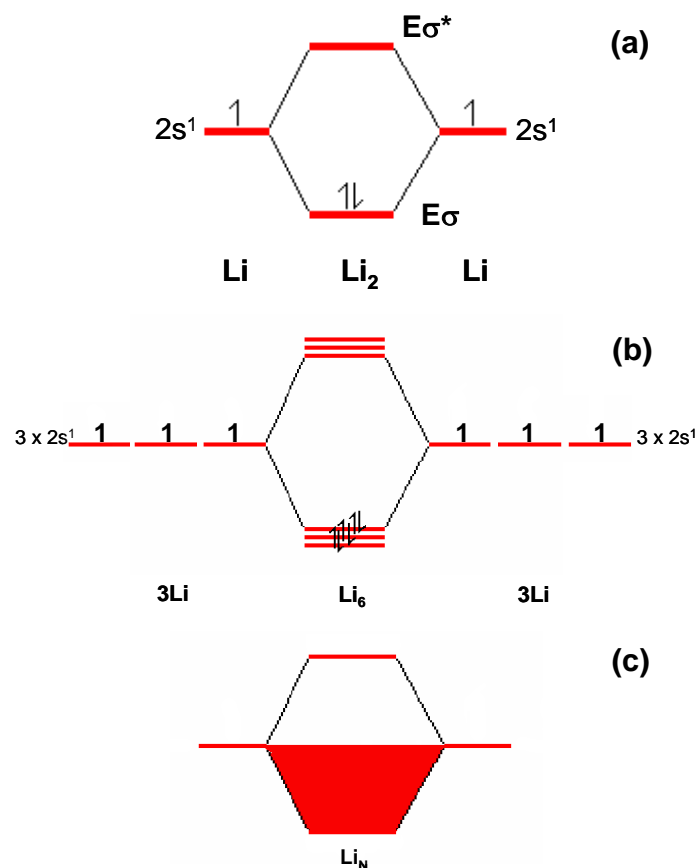


Figura A.1. Formación del estado metálico a través de la teoría OM ejemplificado para el Li (a) molécula de 2 átomos (b) cúmulo de 6 átomos (c) cúmulo de 6×10^{23} átomos de Li.

En las bandas inferiores se ordenan los electrones de valencia (que son los que participan en el enlace) de aquí se deriva su nombre, banda de valencia y la banda de conducción está ocupada por los electrones libres, es decir aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica debido a que estas dos bandas (la de valencia y la de conducción) quedan traslapadas, los electrones de valencia pueden moverse libremente por todo el cristal a temperatura ambiente (Figura A.2).

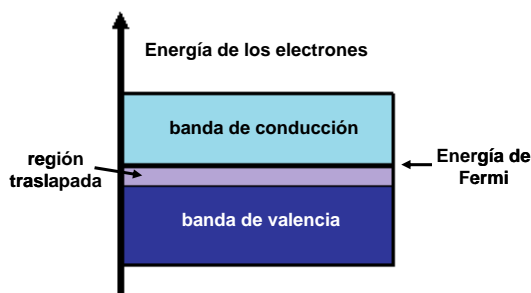


Figura A.2. Diagrama de energía en un metal según la teoría de bandas de energías.

Es válido aclarar que la situación energética del Li es simple comparado con metales más pesados, específicamente los metales de transición donde los electrones de orbitales d y f pueden participar en el enlace metálico, aunque para describir la situación este ejemplo es más sencillo y representa muy bien a los demás metales.

La relación entre la descripción de OM de un sistema molecular y la situación en un metal macrocristalino es que ahora el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) es llamado energía de Fermi (E_F) cuando la temperatura corresponde al cero absoluto. A través del modelo del electrón libre puede verse que la E_F depende solamente de la densidad de electrones (n) y como consecuencia es independiente del tamaño de la partícula. Esta relación puede verse en la siguiente ecuación,

$$E_F = \hbar^2 \left(\frac{3\pi^2 n}{2m} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{A.1})$$

en donde m es la masa del electrón.

La Figura A.3a ilustra los diagramas de densidad de estados para metales de transición y puede verse como en el caso de una nanopartícula (Figura A.3b) los niveles de energía quedan ligeramente discretos, ubicándolas en una posición intermedia entre los átomos y moléculas y los sistemas macrocristalinos.

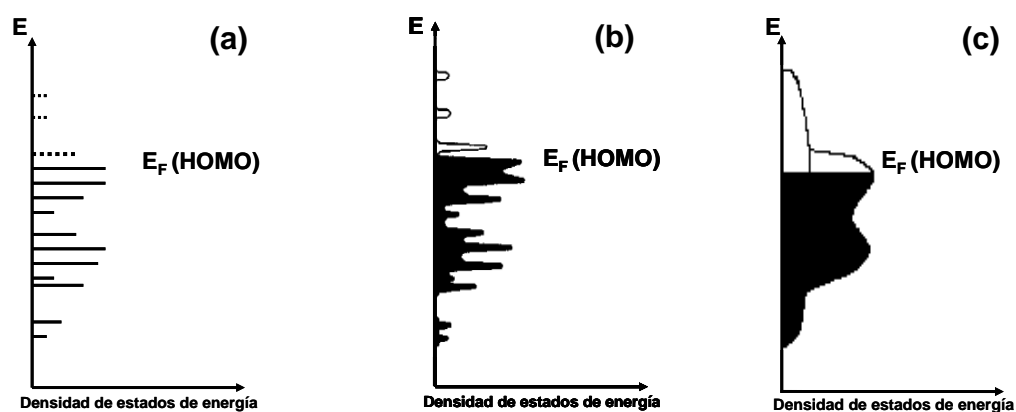


Figura A.3. Diagrama de densidades de estado (a) de un átomo y/o estado molecular (b) de una nanopartícula (c) de un macrocristal con bandas s , p y d . Tomado de "*Nanoscale Materials in Chemistry*"¹⁵³.

Ya que todos los estados electrónicos se llenan hasta la E_F , los espaciamientos de los niveles de energía, δ , entre los estados energéticos aumentan con la disminución del volumen V , de acuerdo a la siguiente ecuación¹⁵⁴,

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \quad (\text{A.2})$$

donde N es el número de electrones de conducción, a $T = 0$ K.

A.2- Conductividad eléctrica de los metales. Modelo de Drude

Este modelo fue propuesto por Paul K. L. Drude en 1900, para explicar las propiedades de transporte de electrones en materiales (especialmente los metales). Este es un modelo sencillo y se basa en la aplicación de la teoría cinética de los gases a los electrones en un sólido. Supone que la materia contiene iones positivos formando un enrejado periódico y tienen una movilidad mucho menor que la de los electrones. En presencia de un campo eléctrico (\vec{E}) únicamente los electrones se pueden mover, y lo hacen de acuerdo a las leyes de Newton, es decir aplicando la ecuación de movimiento a los electrones,

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = (-e)\vec{E} \quad (\text{A.3})$$

Por lo tanto, la expresión de la velocidad de los electrones toma lo siguiente forma:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 - \frac{e}{m} \vec{E}t \quad (\text{A.4})$$

En este modelo no importa el comportamiento de los electrones individuales, sino el promedio de todos los electrones. Entonces se hacen las siguientes suposiciones sobre el conjunto de electrones:

- Los electrones se mueven libremente entre colisiones, las que son principalmente con los iones.
- Después de cada colisión los electrones ceden toda su energía a los iones.
- El tiempo promedio entre colisiones es τ .
- La velocidad promedio de un conjunto de electrones es aleatoria.

De esta manera, la velocidad media de los electrones es:

$$\vec{v} = \vec{v}_0 - \frac{e}{m} \vec{E}t \quad (\text{A.5})$$

En donde $\vec{v}_0 = 0$, según el supuesto del movimiento aleatorio de los electrones, y $t = \tau$ y de esta manera se puede determinar la corriente eléctrica (\vec{J}),

$$\vec{J} = nq\vec{v} \quad (\text{A.6})$$

q , es la carga del electrón (-e)

$$\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E} \quad (\text{A.7})$$

Vemos entonces que el modelo de Drude proporciona una manera sencilla de entender la ley de Ohm. De acuerdo a este modelo es posible determinar la conductividad eléctrica mediante la siguiente ecuación,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (\text{A.8})$$

A.3- Recorrido libre medio de los electrones

El recorrido libre medio de un electrón de conducción se define como la distancia promedio entre colisiones de los electrones en un metal y se puede expresar matemáticamente como:

$$l = v_F \tau \quad (\text{A.9})$$

En donde v_F es la velocidad de Fermi, o sea; la velocidad promedio que tienen los electrones que se encuentran cerca de la superficie de la esfera de Fermi (para metales), que son quienes pueden participar en los procesos físicos-cinéticos puesto que en todas las colisiones intervienen únicamente electrones próximos a la superficie y τ es el tiempo medio entre colisiones de los electrones con las impurezas o fonones de la red cristalina. Este parámetro es posible calcularlo puesto que la v_F es un dato conocido que está tabulado para la mayoría de los metales. Los valores de τ se pueden calcular a partir de la ecuación de la conductividad eléctrica (ecuación A.8), la cual también se encuentra tabulada para la mayoría de los metales.

Este parámetro, l es una propiedad crítica, ya que las partículas metálicas con dimensiones físicas menores al recorrido libre medio de los electrones de conducción manifiestan propiedades que se hacen significativas al disminuir el tamaño de la partícula.

A.4. Respuesta óptica de metales

Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas están dominadas por las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción como resultado de la interacción con una radiación electromagnética. A esta conclusión arribó Drude cuando elaboró su modelo teniendo en cuenta las soluciones de las ecuaciones de Maxwell y encontró relaciones entre las constantes ópticas del metal y su conductividad en función de la frecuencia de la radiación:

$$\varepsilon_{\text{compleja}} = \varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (\text{A.10})$$

En donde $\epsilon_{\text{compleja}}$ es la constante dieléctrica compleja del material; ϵ es la parte real de la constante dieléctrica y ω es la frecuencia del plasma. Estas relaciones permitieron asumir que los metales respondían al campo eléctrico de una onda electromagnética oscilante como un gas de electrones libres capaces de orientarse y resonar en determinada frecuencia, la cual es conocida como frecuencia del plasma ω_p , que es característica para cada metal.

Cuando a una partícula se le hace incidir una radiación, luz por ejemplo, el campo eléctrico de ésta, induce la formación de un dipolo en la nanopartícula, que a su vez actúa como una fuerza restauradora, de esta manera se crea una oscilación dipolar de los electrones con un período T. Este efecto puede representarse a través de la Figura A.4.

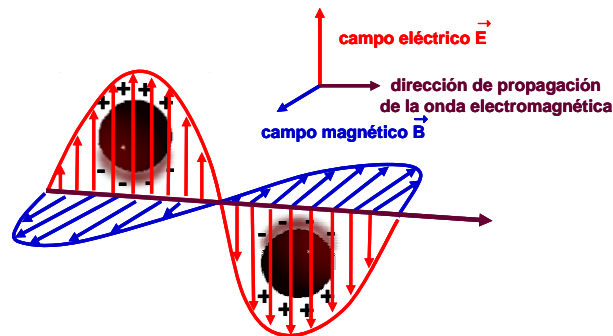


Figura A.4. Representación esquemática del desplazamiento relativo del gas de electrones, de una esfera metálica cuando se le hace incidir una onda electromagnética.

Cuando la luz incide sobre una dispersión coloidal diluida que contiene N partículas por unidad de volumen, parte de esa intensidad de luz incidente (I_0) es transmitida (I_T) y la diferencia se debe a pérdidas de intensidad por los fenómenos de dispersión (I_D) y absorción (I_{abs}), pudiéndose representar mediante un esquema que se muestra en la Figura A.5 y además se puede expresar por la ecuación A..

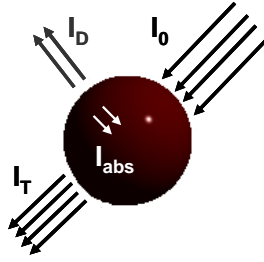


Figura A.5. Esquema representativo de los fenómenos más importantes que tienen lugar cuando ocurre la interacción luz-partícula metálica. I_0 : luz incidente, I_D : luz dispersada, I_{abs} : luz absorbida, I_T : luz transmitida.

$$I_o = I_T + I_D + I_{abs} \quad (\text{A.11})$$

Experimentalmente I_0 y I_T son los parámetros que se miden mediante las técnicas de absorción electrónica y su relación I_T/I_0 , conocida como transmitancia. Ésta indica la cantidad de luz transmitida respecto a la intensidad de luz incidente. El logaritmo del recíproco de la transmitancia es conocido por absorbancia (Abs) y nos da una medida de la pérdida de luz incidente. Independientemente Beer, Lambert y Bourguer, y de distintas maneras, establecieron relaciones empíricas entre la transmisión de la luz a través de una muestra homogénea y su concentración y la longitud del paso óptico que la luz atraviesa. Estas relaciones se conocen con el nombre de la ley de Lambert-Beer-Bourguer y también como la ley fundamental de la espectrofotometría, que permite determinar la concentración de una especie química a partir de la medida de la intensidad de luz absorbida por la muestra. Esta ley puede expresarse como:

$$\frac{I_T}{I_0} = 10^{-\epsilon b C} \quad (\text{A.12})$$

o mediante la siguiente relación:

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} = \epsilon b C \quad (\text{A.13})$$

Donde b es la longitud del paso óptico o el espesor de la celda en centímetros, C es la concentración de la especie que se absorbe y ε es el coeficiente de absorción molar o coeficiente de extinción molar.

El coeficiente de extinción molar (ε) contempla la fracción de luz perdida por dispersión y absorción por unidad de distancia en un medio dado y contiene de manera implícita todos los fenómenos luz-partícula. Por lo tanto, resume todas las propiedades ópticas del sistema, dependiendo de la frecuencia de la radiación empleada.

Gustav Mie fue el primero (en 1908) en obtener soluciones exactas de la extinción de la luz, por esferas metálicas, en el marco de la electrodinámica clásica¹⁵⁵. Él resolvió las ecuaciones de Maxwell para la interacción de una onda electromagnética con pequeñas esferas de radio R y elaboró la llamada *Teoría de Mie* o también conocida como *Dispersión de Mie*.

La derivación matemática de esta teoría es laboriosa y no es un objetivo desarrollarla aquí, sino que solo tomaremos algunos de los resultados con el fin de entender la interacción luz-partícula.

Las soluciones de los cálculos electrodinámicos a las que llegó Mie empleando condiciones límites apropiadas para esferas, conducen a una serie de oscilaciones multipolar para una sección transversal de extinción (σ_{ext}), de dispersión (σ_{dis}) y de absorción (σ_{abs}). La sección transversal se define como un área hipotética normal a la radiación incidente que interceptaría geoméricamente la cantidad total de radiación en una partícula. Empleando series de expansión para ondas parciales se obtuvieron las siguientes expresiones para la sección transversal de extinción y de dispersión:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) R_e(a_n + b_n) \quad (\text{A.14})$$

$$\sigma_{dis} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{A.15})$$

donde $k = 2\pi\sqrt{\varepsilon_m}/\lambda$ y a_n y b_n son los coeficientes de dispersión, los cuales son funciones del radio de la partícula R , la longitud de onda de la radiación incidente λ y de la

constante dieléctrica del medio (k_1) y de la partícula, el cual contiene una parte real n_ω y una parte imaginaria k_ω por ser un número complejo. Este último, no es más que el coeficiente de extinción y ambas partes (real e imaginaria), dependen de la frecuencia de la luz. La sección transversal de absorción entonces puede determinarse de la siguiente manera:

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dis} \quad (A.16)$$

Para partículas mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz, solamente las oscilaciones dipolares contribuyen significativamente a la sección transversal de extinción. La teoría de Mie se reduce entonces a la siguiente relación:

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{9\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2} \right) + \varepsilon_2(\omega)^2 \quad (A.17)$$

En donde V es el volumen del cúmulo metálico, ω es la frecuencia angular de la luz, c es la velocidad de la luz y ε_m y $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ son las funciones dieléctricas del medio y del material respectivamente. Se asume que mientras el primero es independiente de la frecuencia, el último es complejo y está en función de la energía. Se alcanza la condición de resonancia y por tanto, la aparición de una banda de absorción, cuando $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$, si ε_2 es pequeño o débilmente dependiente de la ω ¹⁵⁶.

Con esta ecuación la teoría de Mie ha sido útil para describir el espectro de absorción de partículas metálicas pequeñas, mayores que ≤ 50 nm, de manera cualitativa y cuantitativamente. Sin embargo, supone que las partículas son monodispersas y tienen forma esférica, lo que es una idealización y lo aleja de un sistema real, además no contempla los efectos de tamaño, cuando las partículas son más pequeñas que el recorrido libre medio del electrón, donde ocurren modificaciones en las constantes ópticas n y k de un metal. Tampoco tiene en cuenta los efectos de interfase nanopartícula-medio de dispersión. Esto se debe a que cuando el radio de la partícula

disminuye, los electrones llegan a la superficie y se dispersan más rápidamente, y pierden de esta manera más rápido la coherencia de la oscilación del plasmón que cuando las partículas son más grandes.

De acuerdo al modelo de Drude mencionado anteriormente la parte real e imaginaria de la función dieléctrica puede ser reescrita como:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon^\infty - \omega_p^2}{(\omega^2 + \omega_d^2)} \quad (\text{A.18})$$

$$\varepsilon'' = \omega_p^2 \frac{\omega_d}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)} \quad (\text{A.19})$$

En donde ε^∞ es la constante dieléctrica de alta frecuencia debido a transiciones interbandas y núcleo; y ω_p es la frecuencia del plasma del volumen en términos de N , la cual es la concentración de electrones libres en el metal y m , la masa efectiva del electrón.

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \quad (\text{A.20})$$

ω_d es la frecuencia de relajación, la cual es relativa al recorrido libre medio de los electrones de conducción, l y la velocidad de los electrones en la energía de Fermi, v_f .

$$\omega_d = \frac{v_f}{l} \quad (\text{A.21})$$

Cuando el radio de la partícula R , es menor que el recorrido libre medio en el metal macrocristalino los electrones son dispersados por la superficie y el recorrido libre medio l , se hace dependiente del tamaño mediante la siguiente expresión,

$$\frac{1}{R_{ef}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{l} \quad (\text{A.22})$$

La ventaja del modelo de Drude es que este permite cambios en el espectro de absorción para ser interpretado directamente en términos de las propiedades del material del metal¹⁵⁷.

Anexo B.- Cuadros sinópticos relacionados con los diferentes métodos de síntesis de las nanopartículas de hierro, cobalto, níquel y cobre cero-valentes.

Table B.1 Métodos publicados de síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes.

Método	Fuente de Fe	Condiciones	Tiempo de reacción	Disolvente	Capa de óxido	Agente reductor	Tamaño (nm)
Sonoquímico	Fe(CO) ₅ ^{21a}	Fe(CO) ₅ , sonificado bajo flujo de Ar	1h	Hexadecano/ácido oleico u octanol/PVP	FeO	--	8 ^A
Condensación de vapor químico	Fe(CO) ₅ ^{23a}	400-1000°C; condensado en cámara de refrigeración	> 2 h	--	Presencia de óxido de Fe amorfo	--	8-96 ^A
Micelas inversas	FeSO ₄ ^{26a}	Formación Fe/Au core-shell	Largos tiempo	Octano/H ₂ O	No	NaBH ₄	12 ^A
Descomposición térmica	Fe(CO) ₅ ⁴⁸	α-Fe-Fe ₃ O ₄ core-shell, a 180°C	Rápido	octadeceno/Oleilamina	Fe ₃ O ₄	--	~8.5 ^A
Reducción de iones metálicos	Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ ^{27a}	Caja de guantes, a 110°C	Largos tiempo	tolueno	No	H ₂	1.8 ^A
	FeCl ₃ ^{27b}	Pd(II) en trazas; agente dispersante	Instantáneo	H ₂ O, pH = 9.5	Fe ₂ O ₃	NaBH ₄	6 ^A
	FeCl ₂ ⁴⁷	Reflujo a 210°C	4 h	HONH ₂ /PVP	No, burbujeo de Ar	NaBH ₄	~9 ^A
	FeBr ₂ (anhidro) ¹⁵⁸	Burbujeo Ar, temperatura ambiente	Instantáneo	Etielenglicol	No	NaBH ₄	10.2 ^A

^ADeterminación de tamaño mediante HR-TEM o TEM.

*En esta tesis.

Tabla B.2. Métodos publicados de síntesis de nanopartículas de cobalto cero-valentes.							
Método	Fuente de Co	Condiciones	Tiempo de reacción	Disolvente	Capa de óxido	Agente reductor	Tamaño (nm)
Sonoquímico	$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}^{66}$	Se emplearon temperaturas de 10, 35 y 60 °C. [n-decano/ácido oléico] = 20:1. Se empleó 20 KHz.	2 h	n-decano	No hay información	Irradiación ultrasónica	5 ^B , Emplean do silica o ácido oléico 2-3.
Micelas inversas	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{68a}$	[H ₂ O/DDAB] = 5:1. Las síntesis se realizaron a 13 y 22 °C de temperaturas.	1 – 2 min.	Tolueno/H ₂ O desionizada	No hay información	NaBH ₄	4.4 ^B (13 °C), 5.7 (22 °C)
Descomposición térmica	$\text{Co}_2(\text{CO})_8^{59h}$	El precursor es sonificado ~20 min. Se emplea TOPO y ácido oléico. Se calienta a 180 °C.	15 min.	1,3-Diclorobenceno	Co ₃ O ₄ y CoO	Calor	14.5 ^A
Electroquímico	CoSO_4^{67a}	Electrodo de referencia Ag/AgCl. Potenciales aplicados -0.6, -0.8 y -1.2 V.	10 min.	Agua destilada	No, solo a potenciales ≥ -1.2 V.	Electroreducción	~10.0 ^B
Irradiación	CoSO_4^{65}	Fuente de radiación de rayos-γ ⁶⁰ Co. Se empleó 20 Gy/min. La reacción se protegió de la luz.	2 h	Agua nanopura	No hay información.	Especies reductoras producto de la radiolisis	5-6 ^B Aglomerados de 100
Reducción de iones metálicos	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{70}$	La reacción se realiza a temperatura ambiente y 30 °C en medio alcalino.	30 seg.	Etanol	No hay información.	N ₂ H ₄ •H ₂ O	~20.0 ^A
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{70}$	Se emplea el citrate de sodio como agente estabilizante y acomplejante. Se calienta a 180 °C.	8 h	Etilenglicol	No	Formiato de sodio	2.0 ^A
	CoCl_2 (anhidro)*	Síntesis bajo flujo de Ar. T _{amb.}	Instantánea	Etilenglicol	No	NaBH ₄	4.4 ^A

^ADeterminación de tamaño mediante HR-TEM o TEM.

*En esta tesis.

Tabla B.3. Métodos publicados de síntesis de nanopartículas de níquel cero-valente.							
Método	Fuente de Ni	Condiciones	Tiempo de reacción	Disolvente	Capa de óxido	Agente reductor	Tamaño (nm)
Sonoquímico	Ni(COD) ₂ ⁸² COD=cycloocta-1,5-diene	Se sonica bajo flujo de Ar. El polvo obtenido se calienta a 773 K durante 2 h al vacío (10 ⁻⁷ Torr)	5 h	Tolueno	No	Radiación ultrasonido	2-5 y 10-20
Micelas inversas	Ni(NO ₃) ₂ ·H ₂ O ⁸⁶	Ni(NO ₃) ₂ /0.15 M AOT. Se irradió sobre una unidad RKhM-γ-20 (fuente ⁶⁰ Co)		Isooctano	NiO	Radiación	1-100
Ablación láser	Ni metálico ^{79c}	λ=532 nm, duración del pulso=8 ns, 10 Hz Potencia del láser = 40 mJ/pulso	2 – 15 min.	Agua destilada	NiO	Radiación láser	3 – 5
Reducción por microondas	NiCl ₂ ⁸⁵	Calentamiento durante 60 s con 50% de potencia	1 min.	Etilenglicol	No	N ₂ H ₄ ·H ₂ O radiación de microondas	50-100 nm monodispersada 6.3
Irradiación	NiCl ₂ ·6H ₂ O ⁸¹	Se añade NH ₃ ·H ₂ O y monómero de acrilamina. Fuente de radiación de rayos-γ ⁶⁰ Co.	0.5 h – 4 h	H ₂ O destilada	No hay información	Especies radiactivas	5
Reducción de iones metálicos	Ni(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂ ^{90e}	El oleato de Ni fue preparado a partir del acetato de Ni y ácido oléico. Velocidad de agitación= 60 rpm.	Instantánea	H ₂ O/hexano	No	NaBH ₄	2 – 6 nm
	NiCl ₂ ⁸⁸	Se empleó DTBB (4,4'-di-ter-butilbifenil 5 mol). T _{amb.}	Instantánea	THF	No hay información	Li en polvo	<2 nm
	NiCl ₂ (anhidro)*	Síntesis bajo flujo de Ar. T _{amb.}	Instantánea	Etilenglicol	No	NaBH ₄	4 nm

^ADeterminación de tamaño mediante HR-TEM o TEM.

*En esta tesis.

Tabla B.4. Métodos publicados de síntesis de nanopartículas de cobre cero-valente

Método	Fuente de Cu	Condiciones	Tiempo de reacción	Disolvente	Capa de óxido	Agente reductor	Tamaño (nm)
(i) Sonoquímica (ii) reducción térmica	Carboxilato de hidracina de Cu(II),(CHC) ^{21c}	(i) CHC fue refluído a 80 °C (ii) CHC fue expuesto a ultrasonido (100 Wcm ⁻²)	Más de 3 h	H ₂ O	(i) No; (ii) Cu ₂ O	(i) Δ/Ar; (ii) irradiación de ultrasonido/ Ar/H ₂	(i) 200-300 ^A (ii) ~50 ^A
Micelas inversas	Cu(AOT) ₂ ^{26d}	Pequeña cantidad de agua	Instantánea	Isoctano y ciclohexano	No, datos DRX	Baja relación N ₂ H ₄ /Cu(II)	~12 ^A
Electro-reducción	[Cu(CH ₃ CN) ₄]ClO ₄ ²²	Potencial de electrodo aplicado 150 V; T = 70 °C; película de C	> 1 h.	DMSO/ CH ₃ CN	Cu, O, H y C	Electro-reducción	100 ^A
Reducción por microondas	Varios ^{26b} [Cu(RCOO) ₂]	Potencia 500 W; T = 136 a 170 °C; burbujeo N ₂	> 1 h	Pentanol, hexanol, o heptanol	No	Alcoholes	2-3, y 5-6 ^A
Irradiación	CuSO ₄ •5H ₂ O ^{25b}	Irradiación con un haz de electrones (350 kGy)	Horas	IsoPrOH/PVA/H ₂ O, pH = 5-9	No	e ⁻ _(aq)	5-50 ^A
Vapor químico	Cu(acac) ₂ ^{23c}	Sistema de reactor CVD, encapsulado en SBA-15	~ 4 h	--	No	H ₂	< 16 ^A
Reducción de iones metálicos	Cu(CH ₃ COO) ₂ PA MAM dendrimeros ^{108b}	Agitación vigorosa; sin O ₂	Horas	Agua o MeOH	Si	N ₂ H ₄ (aq)	2-4 ^B
	Cu(NO ₃) ₂ ^{108d}	Sistema de 1 fase; tiolatos	Rápida	THF	Cu ₂ O	NaBH ₄ y LiB(Et) ₃ H	1-2 ^A
	CuCl ₂ •2H ₂ O*	Burbujeo de Ar, T _{amb.}	Instantánea	Etilenglicol	No	NaBH ₄	9.5 ^A

^ADeterminación de tamaño mediante HR-TEM o TEM.

*En esta tesis.

Anexo C. Propiedades magnéticas de los materiales

C.1-Magnetización

La magnetización (M), también llamada imantación o imanación, se define como la densidad de momentos dipolares magnéticos atómicos por unidad de volumen y es el resultado de sumar la contribución, o proyección de todos los pequeños momentos dipolares magnéticos en la dirección donde se aplica un campo magnético. Esto permite comparar la magnetización de los diferentes materiales entre sí¹⁵⁹.

Para cuantificar la magnetización de los materiales correspondientes se emplean equipos denominados magnetómetros. Estos equipos permiten variar el campo magnético e ir tomando simultáneamente un valor de la magnetización a través de un sensor determinado.

C.1.1-Materiales ferromagnéticos

En un material ferromagnético los momentos magnéticos se encuentran alineados aunque no exista un campo magnético externo aplicado. La alineación se debe a una fuerza de origen microscópico denominada interacción de intercambio. Esta alineación paralela de los momentos magnéticos queda confinada a pequeñas regiones llamadas dominios magnéticos, los cuales tienen una distribución alternada de la orientación. Los dominios magnéticos se encuentran separados entre sí a través de una superficie conocida por *paredes de Bloch* (Figura D.1). La distribución alternada de la orientación en los dominios ocurre para disminuir la energía magnetostática. En otras palabras, el material trata de no originar líneas de campo magnético fuera de él¹⁶⁰.

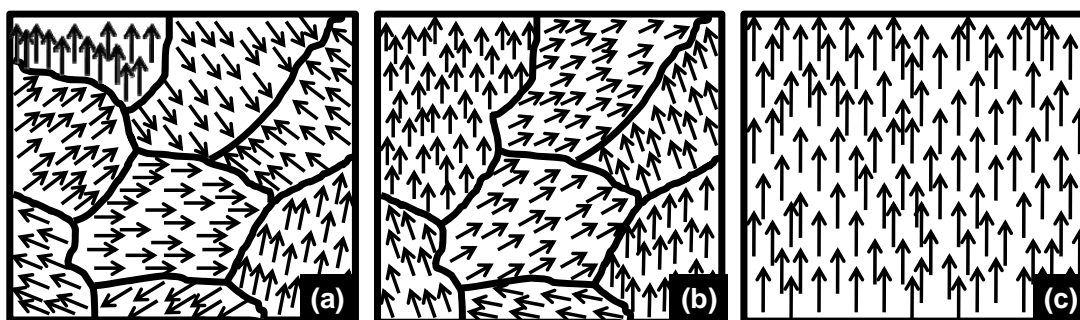


Figura C.1. (a) Ilustración esquemática de los dominios ferromagnéticos. Dentro de un dominio los dipolos magnéticos están alineados, pero la dirección de alineamiento varía de un dominio a otro, de modo que el momento magnético neto es nulo. (b) Después de aplicar un pequeño campo magnético externo puede causar el ensanchamiento de aquellos dominios que se alinean paralelamente al campo, o producir la rotación de la dirección de alineamiento dentro de un dominio. (c) Todos los dipolos magnéticos producen un momento magnético neto paralelo al campo cuando se aplica un campo magnético suficientemente grande¹⁶¹.

Cuando se aplica un campo magnético externo, los límites de los dominios (*paredes de Bloch*) se desplazan y al mismo tiempo la dirección de alineación dentro de un dominio puede variar, de modo que exista un momento magnético neto en dirección del campo aplicado. Puesto que el grado de alineación es grande, incluso en el caso de un campo externo pequeño, el campo magnético producido en el material por los dipolos suele ser frecuentemente mucho mayor que el campo externo.

En la Figura D.2 se muestra una representación de la magnetización (M) en función del campo aplicado (H). Antes de aplicar un campo magnético externo (origen 0) se observa una magnetización nula. Al aumentar el campo, la magnetización aumenta, porque los dominios se orientan en la dirección de éste hasta alcanzar el punto 1 donde se formó un monodominio magnético y se dice que el material alcanzó su magnetización de saturación (M_s). Si en este punto se reduce el campo aplicado hasta cero, la magnetización se reduce por un camino diferente al original y no alcanza un valor nulo para $H=0$, sino que llega a un valor de remanencia (M_r , punto 2). Si se aumenta H en el sentido opuesto, se llega a un valor que se llama campo coercitivo (H_c), donde M se

hace nula (punto 3). A partir de aquí se continúa aumentando H hasta llegar al máximo valor negativo de M , alcanzando el estado de saturación en sentido contrario al inicial. Finalmente si se continúa realizando la variación de H en sentido inverso se obtiene la llamada curva o ciclo de histéresis, del griego *hysteron*, que significa diferente camino. Esta es una especie de huella digital del material magnético. El área encerrada por el ciclo es la energía disipada por el material, en forma de calor, en el proceso cíclico de imanación al que fue sometido.

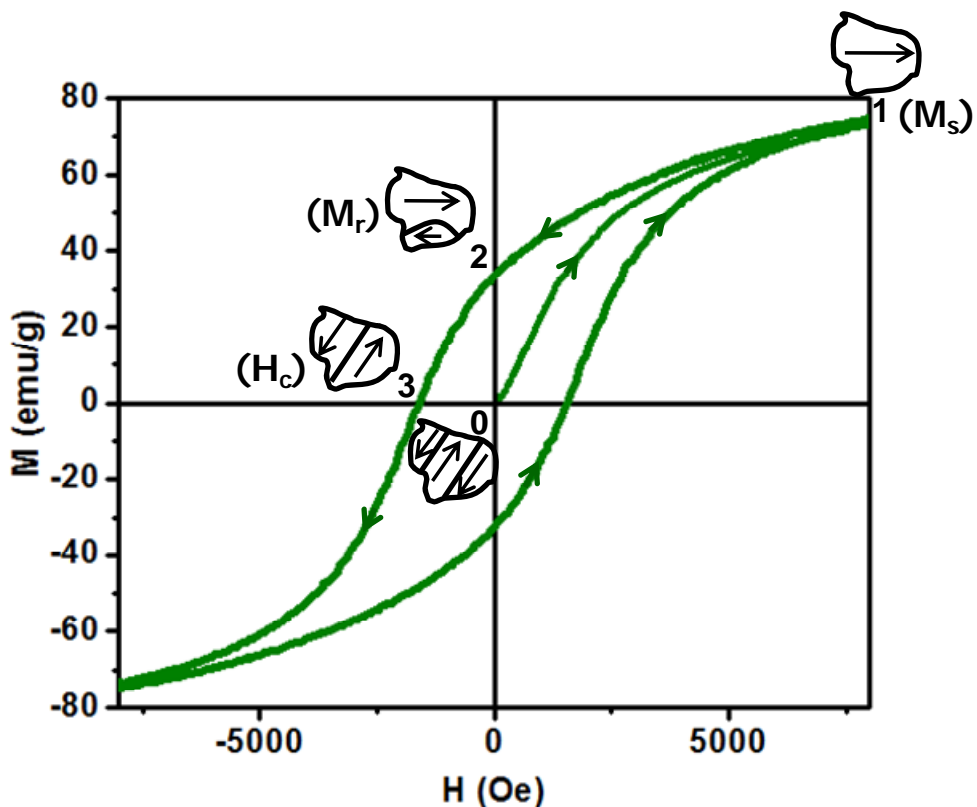


Figura C.2. Curva o ciclo de histéresis, respuesta de la magnetización (M) de un material ferromagnético con el campo magnético aplicado (H)¹⁶².

C.1.2- Materiales paramagnéticos

El paramagnetismo es una forma de magnetismo el cual existe solamente en presencia de un campo magnético externo aplicado. Cuando no existe ningún campo magnético externo, estos momentos magnéticos están orientados al azar (Figura D.3a). En presencia de un campo magnético externo tienden a alinearse paralelamente al campo,

pero esta alineación está contrarrestada por la tendencia que tienen los momentos a orientarse aleatoriamente debido al movimiento o agitación térmica. Este fenómeno se presenta en materiales cuyos átomos tienen momentos magnéticos permanentes que interactúan entre sí, sólo muy débilmente. La fracción de los momentos que se alinean con el campo depende de la intensidad de éste y de la temperatura. Esta fracción es normalmente pequeña, pues la energía de un momento magnético en un campo magnético externo es típicamente mucho menor que la energía interna de un átomo del material, la cual es del orden de $k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La respuesta magnética de estos materiales en presencia de un campo magnético externo puede observarse en la Figura D.3b. En esta figura se observa que para campos débiles la imanación es aproximadamente proporcional al campo aplicado (H). Para campos intensos la magnetización se aproxima al valor de saturación (M_s), este valor se alcanza solo a muy bajas temperaturas.

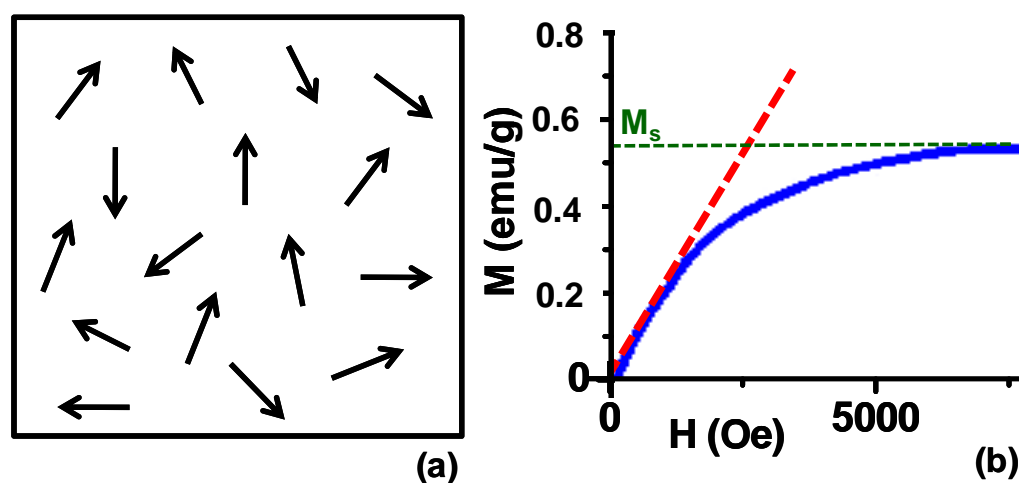


Figura C.3 (a) Representación esquemática del arreglo de los dipolos magnéticos en un material paramagnético. (b) Representación gráfica de la magnetización en función del campo externo aplicado¹⁶⁰.

Existe otra magnitud que ayuda a conocer la naturaleza magnética de los materiales y esta es la susceptibilidad magnética (χ_M), la cual se define como el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético aplicado o según la siguiente ecuación,

$$M = \chi_M H$$

C.1

Donde M es la magnetización y H es la intensidad del campo magnético externo aplicado.

Cuando:

$\chi_M \ll 0$	($\sim -10^{-6}$ a -10^{-5})	material diamagnético
$1 \gg \chi_M \geq 0$	($\sim +10^{-5}$ a $+10^{-6}$)	material paramagnético
$\chi_M \gg \gg 0$	($\sim 10^2$ a 10^6)	material ferromagnético ¹⁶³

C.2- Propiedades magnéticas de las nanopartículas

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas están dominadas esencialmente por I-efectos de tamaño, que dan como resultado el confinamiento cuántico de los electrones y II-efectos de superficie que son relativos a la pérdida de simetría de la estructura cristalina en los límites de cada partícula.

C.2.1- Efectos de tamaño

Los efectos de tamaño más estudiados en las nanopartículas son, el límite de los monodominios y el límite superparamagnético. Adicionalmente, la formación de los dominios magnéticos está guiada por el equilibrio entre la energía magnetostática (ΔE_{MS}), la cual aumenta proporcionalmente con el volumen del material y la energía de las paredes de *Bloch* (paredes de los dominios magnéticos), (E_{dm}), la cual se incrementa conforme aumenta el área interfacial entre dominios.

I-. Si el tamaño de muestra es reducido, existe un volumen crítico por debajo del cual aumenta el costo energético para crear una pared de dominios que soporta la energía magnetostática de los estados de los monodominios. Este diámetro crítico típicamente está en el intervalo de unas pocas decenas de nanómetros y depende del material. El diámetro crítico de una partícula esférica, D_c , por debajo del cual existe en un estado de monodominio, es alcanzado cuando $\Delta E_{MS} = E_{dm}$, lo cual implica que el valor de D_c se obtiene a partir de la ecuación C.1.

$$D_c = 18 (\sqrt{AK_{\text{eff}}})/\mu_0 M^2 \quad \text{C.1}$$

Donde A es la constante de intercambio, μ_0 es la permeabilidad del vacío y M es la magnetización de saturación y K_{eff} es la constante de anisotropía. Los valores típicos de D_c para algunos materiales magnéticos importantes están enlistados en la Tabla C.1.

Tabla C.1 Tamaño estimado de monodominios para partículas esféricas

Material	D_c (nm)
Co (hcp)	15
Co (fcc)	7
Fe	15
Ni	55

II- El superparamagnetismo puede entenderse al considerar el comportamiento de un monodominio de una partícula aislada. La energía de anisotropía magnética por partícula puede ser expresada por la ecuación C.2.

$$E(\theta) = K_{\text{eff}} V \text{sen}^2 \theta \quad \text{C.2}$$

Donde V es el volumen de partícula, K_{eff} es la constante de anisotropía y θ es el ángulo entre la magnetización y los ejes. Esta energía es responsable de la participación de los momentos magnéticos únicamente en una dirección determinada.

La barrera de energía $K_{\text{eff}}V$ separa las dos direcciones de magnetización equivalentes energéticamente. Cuando disminuye el tamaño de partícula la energía térmica, $k_B T$, excede la barrera de energía $K_{\text{eff}}V$ y la magnetización es fácilmente invertida. Para $k_B T > K_{\text{eff}}V$ el sistema se convierte en un paramagneto en vez de momentos magnéticos atómicos, y existe un momento gigante dentro de cada partícula (Figura C.4).

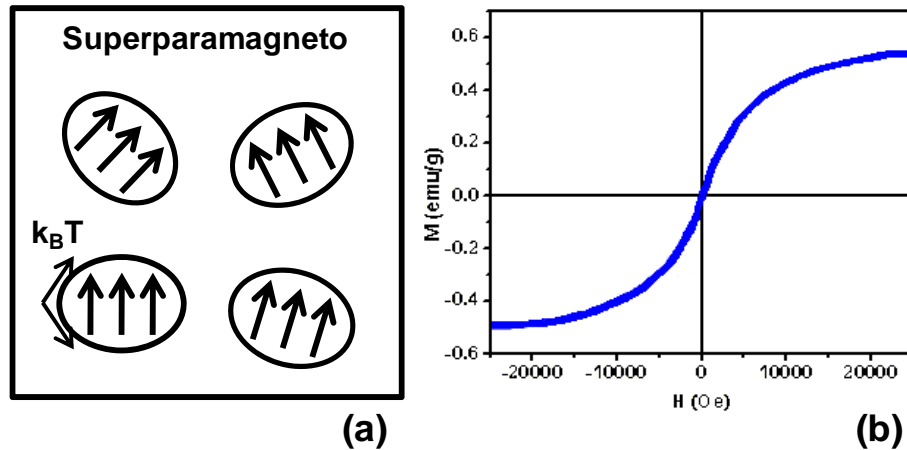


Figura C.4 (a) Representación esquemática de momentos magnéticos en un superparamagneto. (b) Curva M-H de este material donde no se observa magnetización de remanencia, ni coercitividad y consecuentemente no hay curva de histéresis.

Las nanopartículas magnéticas pueden exhibir varias interacciones entre ellas, lo que determina los procesos de relajación superparamagnética. Los principales tipos de interacciones entre partículas pequeñas son:

- a) Interacciones dipolo-dipolo.
- b) Interacciones de intercambio directo, entre partículas que están en contacto directo.
- c) Interacciones de super-intercambio para partículas metálicas insertadas en una matriz aislante.
- d) Interacciones RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosdida) para partículas metálicas embebidas en una matriz metálica.

Las interacciones dipolares son las típicamente más relevantes y las que casi siempre se encuentran presentes en un sistema de partículas magnéticas. Desde el punto de vista experimental los problemas relacionados con las interacciones entre partículas, son muy complejos. Es muy difícil separar los efectos debidos a las interacciones, de los efectos causados por una distribución estrecha de tamaños, los debidos a las formas y ejes de anisotropía. Además, varias de estas interacciones pueden estar presentes simultáneamente en una muestra. Esta situación hace más complicada la asignación de propiedades observadas debidas a una interacción específica.

C.2.2- Efectos de superficie

Cuando se disminuye el tamaño de partícula, como se ha discutido anteriormente, un gran porcentaje, del total de los átomos que la constituyen, se encuentra en la superficie de esta partícula, lo que significa que los efectos de superficie e interface se hacen más importantes. Al encontrarse la mayor cantidad de átomos en la superficie, los espines de superficie contribuyen considerablemente a la magnetización. Esta ruptura de simetría conduce a cambios en la estructura de bandas, constante de red y/o coordinación de átomos. Bajo estas condiciones existen algunos efectos de superficie y/o interface como, anisotropía de superficie, y bajo ciertas condiciones puede ocurrir anisotropía de intercambio de superficie-núcleo. En estos materiales estudiados en esta tesis, mediante la determinación de la curva M-H, no existe evidencia de los efectos de superficie.

Anexo D,**D.1- Cálculo aproximado de la relación superficie/volumen total $(S/V)_T$ de un número de partículas N.**

La relación entre la superficie y el volumen totales $(S/V)_T$ se define como el área total del sistema de partículas S_T entre el volumen total del mismo V_T :

$$\left(\frac{S}{V}\right)_T = \frac{S_T}{V_T} \quad (\text{D.1})$$

Si las partículas son independientes (no se agregan o sinterizan), entonces S_T se puede escribir como la sumatoria de las áreas de cada una de las partículas S_i y de manera análoga se puede proceder para el cálculo de V_T . O sea:

$$S_T = \sum_{i=1}^N S_i \quad (\text{D.2})$$

y

$$V_T = \sum_{i=1}^N V_i \quad (\text{D.3})$$

Si llamamos n_i al número partículas cuyo diámetro es r_i entonces las expresiones anteriores se pueden reescribir como:

$$S_T = \sum_{i=1}^N S_i = \sum_{j=1}^K n_j S_j \quad (\text{D.4})$$

Donde i cuenta sobre todas las partículas, pero j cuenta sobre los diferentes tamaños de éstas, siendo K el número de subconjuntos en que se puede dividir el sistema de partículas, según los tamaños presentes. Para V_T :

$$V_T = \sum_{i=1}^N V_i = \sum_{j=1}^K n_j V_j \quad (\text{D.5})$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{S}{V}\right)_T = \frac{S_T}{V_T} = \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{\sum_{i=1}^N V_i} = \frac{\sum_{j=1}^K n_j S_j}{\sum_{j=1}^K n_j V_j} \quad (\text{D.6})$$

Si definimos a f_i como la fracción del número partículas (n_i) cuyo diámetro es r_i , con respecto al total de partículas (N), entonces tendremos $f_i = n_i/N$. Por otro lado, si multiplicamos y dividimos por $1/N$ en la ecuación (B.6), ésta se puede poner en función de f_i :

$$\left(\frac{S}{V}\right)_T = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^K n_i S_i}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^K n_i V_i} = \frac{\sum_{i=1}^K f_i S_i}{\sum_{i=1}^K f_i V_i} \quad (\text{D.7})$$

Si las partículas son esféricas, entonces tendremos finalmente:

$$\left(\frac{S}{V}\right)_T = \frac{\sum_{i=1}^K f_i S_i}{\sum_{i=1}^K f_i V_i} = 6 \frac{\sum_{i=1}^K f_i d_i^2}{\sum_{i=1}^K f_i d_i^3} \quad (\text{D.8})$$

Donde d_i es el diámetro de la i -ésima partícula. Dependiendo del usuario, esta podría ser la relación más cómoda para el trabajo, pues contiene únicamente datos que se extraen del histograma obtenido del conteo de partículas que aparecen en las micrografías de TEM o HR-TEM, elegidas.

D.2- Cálculo aproximado del número total de átomos expuestos en la superficie de las partículas obtenidas.

Para realizar este cálculo hay que conocer primeramente que tipo de estructura tiene el material. Si la estructura es cúbica de parámetro de red a , el área de una cara de la celda será a^2 . Luego hay que saber cuantos átomos n_a hay en una cara de la celda ($n_a = 2$ para fcc y $n_a = 1$ para bcc y cúbica simple).

El por ciento de átomos en la superficie (P_s) será entonces:

$$P_s = \frac{n_s}{N_{Ta}} 100\% \quad (D.9)$$

Donde N_{Ta} el total de átomos ($N_{Ta} = n \cdot N_a$; y a su vez, N_a es el número de Avogadro) y n_s es el total de átomos en la superficie, el cual se puede obtener aproximadamente de la siguiente manera: S_i/a^2 nos dará cuantas caras de celdas cúbicas caben en la superficie de la i -ésima partícula, si se multiplica por n_a entonces tendremos cuantos átomos hay en la superficie de la i -ésima partícula, si se suma sobre todas las partículas obtendremos n_s :

$$n_s = \sum_{i=1}^N \frac{S_i}{a^2} n_a \quad (D.10)$$

Teniendo en cuenta que existen n_i partículas con área S_i :

$$n_s = \sum_{i=1}^N \frac{S_i}{a^2} n_a = \sum_{j=1}^K \frac{S_j}{a^2} n_a n_j = \sum_{j=1}^K \frac{S_j}{a^2} n_a f_j N \quad (D.11)$$

REFERENCIAS

- ¹ Cámara Minera de México, 2da. Parte del Informe Anual **2008**, p. 61-76.
- ² http://www.juventudrebelde.cu/2005/octubre-diciembre/oct-19/cuba_exploran.html, visitada el 3 de enero de **2009**.
- ³ Poole, C. P.; Owens, F., *Introducción a la Nanotecnología*. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey. U.S.A. **2003**.
- ⁴ Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C., *The Lycurgus cup-a roman nanotechnology*, **2007**, 40(4), 270.
- ⁵ Berke, H., The invention of blue and purple pigments in ancient times, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 15.
- ⁶ Swanson, C. E.; Goetz, P. W., *The New Encyclopedia Britannica*, Gwinn, R. P., 15th Edition, Chicago, **1986**, p. 228.
- ⁷ Faraday M., Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London, **1857**, 147, 145.
- ⁸ Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik*, Vierte Folge, Band 25, **1908**, 3, 377.
- ⁹ Feynman, R., *There is plenty of room at the bottom*. Conferencia en la annual reunión de la Sociedad Americana de Física en el Instituto Tecnológico de California (Caltech). 29 de Diciembre de **1959**.
- ¹⁰ Hermann, A.; Schumacher, E.; Woste, L., Preparation and photoionization potentials of molecules of sodium, potassium, and mixed atoms, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 2327.
- ¹¹ Kreibitz, U.; Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Clusters*, **1995**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p-1.
- ¹² (a) Hiemenz, P. C., *Principles of colloid and surface chemistry*, Second Edition, Marcel Dekker, New York and Basel, **1986**. (b) Kerker, M.; Zettlemoyer, A. C.; Rowell, R. L., *Colloid and Interface Science*, Academic Press Inc., **1977**, 379.
- ¹³ Goldstein, A. N.; Echer y, C. M.; Alivisatos, A.P., Melting in Semiconductor Nanocrystals, *Science*, **1992**, 256, 1425.
- ¹⁴ (a) Aita, C. R., *Nanostruct. Mater.*, **1994**, 4, 257. (b) Kameyama, T.; et. al., *J. Mater. Sci.*, **1994**, 25, 1058.
- ¹⁵ (a) Rivas, J.; López, M.A.; Bonome, M.G.; Duro, R.J.; Greneche, J.M., Production and characterization of FeB amorphous particles, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1993**, 122. (b) Chang, W.; et al., *Nanostruct. Mater.*, **1994**, 4, 345.
- ¹⁶ (a) Ceylan, A.; Rumaiz, A.; Abdul, K.; Ismat, S., Inert gas condensation of evaporated Ni and laser ablated CoO, *J. Appl. Phys.*, **2007**, 101, 94302. (b) Seigel, R. W., *Materials Science and Technology* (R. Cahn, ed.), VCH Publishers, Weinheim, Germany, **1991**, 583.
- ¹⁷ Kaatz, F. H.; Chow, G. M.; Edelstein, A. S., Narrowing sputtered nanoparticle size distributions, *J. Matter. Res.*, **1993**, 8(5), 995.
- ¹⁸ Ganapathi, S. K.; Rigney, D. A., Scr., *Metall. Mater.*, **1990**, 24, 1675.
- ¹⁹ (a) Ullman, M.; Friedlander, S. K.; Schmidt-Ott, A., Nanoparticle formation by laser ablation, *J. Nanopart. Res.*, **2002**, 4(6), 499. (b) Cai, H.; Chaudhary, N.; Lee, J.; Becker, M.F.; Brock, J.R.; Keto, J. W., Generation of metal nanoparticles by laser ablation of microspheres, *J. Aero. Sci.*, **1998**, 29(5), 627.
- ²⁰ (a) Krichevstov, B. B.; Gastev, S. V.; Il'yushchenkov, D. S.; Sokolov, N. S., Magnetic properties of arrays of cobalt nanoparticles on the CaF₂(110)/Si(001) surface., *Phys. Solid State*, **2009**, 51(1) 118. (b) Sargentis, Ch.; Giannakopoulos, K.; Travlos, A.; Tsamakis, D., Fabrication and characterization of a metal nanocrystal memory using molecular beam epitaxy., *J. Phys.: Confer. Series*, **2005**, 10, 53.
- ²¹ (a) Suslick, K.; Fang, M. and Hyeon, T., Sonochemical synthesis of iron colloids, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11960. (b) Khalil, H.; Mahajan, D.; Rafailovich, M.; Gelfer, M.; Pandya, K., Synthesis of zerovalent nanophase metal particles stabilized with poly(ethylene glycol), *Langmuir*, **2004**, 20, 6896. (c) Dhas, N. A.; Raj, C. P.; Gedanken A., Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1446. (d) Salkar, R. A.; Jeevanandam, P.; Kataby, G.; Aruna; Koltypin, Y.; Palchik, O., Gedanken, A., Elongated copper nanoparticles coated with a zwitterionic surfactant, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 893.
- ²² (a) Huang, L.; Jiang, H.; Zhang, J.; Zhang, Z. and Zhang, P., Synthesis of copper nanoparticles containing diamond-like carbon films by electrochemical method, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 262. (b) Yu, L.; Sun, H.; He, J.; Wang, D.; Jin, X.; Hu, X.; Chen, G.Z., Electro-reduction of cuprous chloride to copper nanoparticles in an ionic liquid, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 1374. (c) Yu, Y.; Chen, C-H.; Wang, C., Facile electrochemical synthesis of single-crystalline copper nanospheres, pyramids, and truncated pyramidal nanoparticles from Lithia/cuprous oxide composite thin films, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 4176.
- ²³ (a) Lee, D. W.; Yu, J. H.; Jang, T. S.; Kim, B. K., Nanocrystalline iron particles synthesized by chemical vapor condensation without chilling, *Mat. Lett.*, **2005**, 59, 2124. (b) Yu, J-H.; Lee, D-W.; Kim, B-K.; Jang, T., Synthesis and properties of magnetic fluid based on iron nanoparticles prepared by a vapor-phase condensation process, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, 304, e16. (c) Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I.; Brown, D. P.; Jokiniemi, J. K., Nanoparticle formation via copper (II) acetylacetonate vapor decomposition in the presence of hydrogen and water,

- J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 11067. (d) Zhang, Y.; Lam, F. L.-Y.; Hu, X.; Yan, Z.; Sheng, P., Fabrication of copper nanowire encapsulated in the pore channels of SBA-15 by metal organic chemical vapor deposition, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 12536. (e) Vitulli, G.; Bernini, M.; Bertozzi, S.; Pitzalis, E.; Salvadori, P.; Coluccia, S.; Martra, G., Nanoscale Copper Particles Derived from Solvated Cu Atoms in the Activation of Molecular Oxygen, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1183. (f) Liu, Z.; Bando, Y., A novel methods for preparing copper nanorods and nanowires, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 303.
- ²⁴ Chan, G. H.; Zhao, J.; Hicks, E. M.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P., Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography, *NanoLett.*, **2007**, 7, 1947.
- ²⁵ (a) Chen, Q.; Shen, X. and Gao, H., Formation of nanoparticles in water-in-oil microemulsions controlled by the yield of hydrated electron: the controlled reduction of Cu²⁺, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**, 308, 491. (b) Zhou, F.; Zhou, R.; Hao, X.; Wu, X.; Rao, W.; Chen, Y.; Gao, D., Influences of surfactant (PVA) concentration and pH on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **2008**, 77, 169.
- ²⁶ (a) Carpenter, E. E., Iron nanoparticles as potential magnetic carriers, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, 225, 17. (b) Lisiecki, I.; Billoudet, F.; Pileni, M. P., Control of the shape and the size of copper metallic particles, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4160. (c) Salzemann, C.; Lisiecki, I.; Urban, J.; Pileni M.P., Anisotropic copper nanocrystals synthesized in a supersaturated medium: nanocrystal growth, *Langmuir*, **2004**, 20, 11772. (d) Cason, J. P.; Miller, M. E.; Thompson, J. B.; Roberts, C. B., Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in AOT reverse micelle systems, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2297. (e) Cason, J. P.; Roberts, C. B., Metallic copper nanoparticle synthesis in AOT reverse micelles in compressed propane and supercritical ethane solutions, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 1217. (f) Kitchens, C. L.; McLeon, M. C.; Roberts, C. B., Solvent effects on the growth and steric stabilization of copper metallic nanoparticles in AOT reverse micelle systems, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 11331.
- ²⁷ (a) Margeat, O.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante P.; Respaud, M., Synthesis of iron nanoparticles: size effects, shape control and organization, *Prog. Solid State Chem.*, **2005**, 33, 71. (b) Huang, K.-C.; Ehrman, S. H., Synthesis of iron nanoparticles via chemical reduction with palladium ion seeds, *Langmuir*, **2007**, 23, 1419. (c) Sun, Y.-P.; Li, X.-Q.; Zhang, W.-X.; Wang, H. P., A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **2007**, 308, 60. (d) Saleh, N.; Phenrat, T.; Sirk, K.; Dufour, B.; Ok, J.; Sarbu, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R. D.; Lowry, G., Adsorbed Triblock Copolymers Deliver Reactive Iron Nanoparticles to the Oil/Water Interface, *NanoLett.*, **2005**, 5, 2489. (e) Giri, S.; Ganguli, S.; Bhattacharya, M., Surface oxidation of iron nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, 182, 345. (f) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Renaud, P.; Fejes, P., Superlattices of iron nanocubes synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂, *Science*, **2004**, 303, 821. (g) Cao, J.; Clasen, P.; Zhang, W.-X., Focus section: nanoporous zero-valent iron, *J. Mater. Res.*, **2005**, 20, 3238. (h) Sun, Y.-P.; Li, X.-Q.; Cao, J.; Zhang, W.-X.; Wang, P., Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2006**, 120, 47.
- ²⁸ Sitio web de *Material Safety Data Sheet*, http://msds.chem.ox.ac.uk/ET/ethylene_glycol.html.
- ²⁹ David R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, Editor-in-Chief, 88th Edition, **2007-2008**, CRC Press.
- ³⁰ (a) http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_glycol (b) <http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethylformamide>.
- ³¹ Kim, P.; Joo, J. B.; Kim, W.; Kim, J.; Song, I. K.; Yi, J., NaBH₄-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation, *J. Power Sources*, **2006**, 160, 987.
- ³² Jackelen, A. L.; Jungbauer, M.; Glavee, G. N., Nanoscale materials synthesis. I. Solvent effects on hydridoborate reduction of copper ions, *Langmuir*, **1999**, 15, 2322.
- ³³ Zhang, J.; Fisher, T. S.; Gore, J. P.; Hazra, D.; Veeraraghavan, P., Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis, *Inter. J. of Hydrogen Ener.*, **2006**, 31, 2292.
- ³⁴ Athawale, A. A.; Katre, P. P.; Kumar M.; Majundar, M. B., Synthesis of CTAB-IPA reduced copper nanoparticles, *Mat. Chem. Phys.*, **2005**, 91, 507.
- ³⁵ Khanna, P.K.; Gaikwad, S.; Adyapak, P.V.; Singh, N.; Marimuthu, R., Synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Mat. Lett.*, **2007**, 61, 4711.
- ³⁶ Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J.S., Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**, 311, 417.
- ³⁷ (a) Baelar, J. C.; Emaléus, H. J.; Trotman, A. F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press LTD, **1973**, 893. (b) Huber, A. J.; Hargitay, B.; Dale, J., The structure and relative stabilities of boric esters of 1,2- and 1,3-diols., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 931.
- ³⁸ Seltz, H.; DeWitt, B. J.; McDonald, H. J., The heat capacity of nickel oxide from 68-298 K and the thermodynamic properties of the oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62(1), 88.
- ³⁹ Greenwood, N.N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the elements*, Second Edition, Butterworth Heinemann, ISBN 0 7506 3365 4, **1998**.
- ⁴⁰ Sitio Web de la encyclopedia libre, http://en.wikipedia.org/wiki/Iron#cite_ref-7, visitada el 25 de agosto de 2009.

- ⁴¹ (a) Informe Anual 2008, *Cámara Minera de México*, pg 104. (b) Sitio web Mercado Internacional del Hierro y el Acero de /005/ 2008, visitado 6 de mayo de 2009. (c) Mineral Commodity Summaries 2009, United States Geological Survey, United States Government, Printing Office, Washington, 2009.
- ⁴² Tomado de la página web de Wikipedia "La Enciclopedia Libre", <http://es.wikipedia.org/wiki/Hierro>.
- ⁴³ (a) Elliott, D. W.; Lien, H-L.; Zhang, W-X., *Environmental Applications of Nanomaterials. Synthesis, Sorbents and Sensors*. Chapter 2, Imperial College Press, London, 2007, p. 25-86. (b) Kim, H.; Hong, H-J.; Lee, Y-J.; Shin, H-J.; Yang, J-W., Degradation of trichloroethylene by zero-valent iron immobilized in cationic exchange membrane, *Desalination*, 2008, 223, 212. (c) Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G.; Sarathy, V.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Pecher, K.; Wang, C.; Linehan, J. C.; Matson, D. W.; Penn, R. L.; Driessen, M., Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electroscopy, electrochemistry and kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 1221. (d) Li, X-Q; Zhang, W-X., Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles, a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 6939. (e) Poder, S. M.; Darab, J. G.; Bucher, J.; Caulder, D.; Craig, I.; Davis, L.; Edelstein, N.; Lukens, W.; Nitsche, H.; Rao, L.; Shuh, D. K.; Mallouk, T. E., Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 479. (f) Ma, C.; Wu, Y., Dechlorination of perchloroethylene using zero-valent metal and microbial community, *Environ. Geol.*, 2008, 55, 47.
- ⁴⁴ Basu, S.; Chakravorty, D., Optical properties of nanocomposites with iron core-iron oxide shell structure, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, 352, 380.
- ⁴⁵ (a) Grigorieva, N.A.; Grigoriev, S. V.; Eckerlebe, H.; Eliseev, A.A.; Napolskii, K. S.; Lukashin, A. V.; Tretyakov, Y. D., Magnetic properties of iron nanoparticles in mesoporous silica matrix, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, 300, e342. (b) Bodker, F.; Morup, S.; Linderoth, S., Influence of chemisorptions on the magnetic properties of metallic iron nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, 140-144, 373. (c) Yang, C.; Xing, J.; Guan, Y.; Liu, J.; Liu, H., Synthesis and characterization of superparamagnetic iron nanocomposites by hydrazine reduction, *J. Alloy Comp.* 2004, 385, 283.
- ⁴⁶ Xue, W.; Qiu, H.; Fang, K.; Li, J.; Zhao, J.; Li, M., Electrical and magnetic properties of the composite pellets containing DBSA-doped polyaniline and Fe nanoparticles, *Synthetic Met.*, 2006, 156, 833.
- ⁴⁷ Guo, L.; Huang, Q.; Li, X.; Yang, S., Iron nanoparticles: Synthesis and applications in surface enhanced Raman scattering and electrocatalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 1661.
- ⁴⁸ (a) Burke, N. A. D.; Stover, H. D. H.; Dawson, F. P., Magnetic Nanocomposites: Preparation and Characterization of Polymer-Coated Iron Nanoparticles, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 4752. (b) Farrell, D.; Majetich, S. A.; Wilcoxon, J. P., Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 11022. (c) Peng, S.; Wang, C.; Xie, J.; Sun, S., Synthesis and characterization and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 10676.
- ⁴⁹ Guo, L.; Huang, Q.; Li, X.; Yang, S., PVP-coated iron nanocrystals: anhydrous synthesis, characterization, and electrocatalysis for two species, *Langmuir*, 2006, 22, 7867.
- ⁵⁰ Tomado de la página web de Wikipedia "La Enciclopedia Libre", <http://es.wikipedia.org/wiki/Cobalto>.
- ⁵¹ Reboredo, F. A.; Galli, G., Size and structure dependence of carbon monoxide chemisorptions on cobalt clusters, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 7979.
- ⁵² Concepción, P.; López, C.; Martínez, A.; Puentes, V. F., Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Trosch synthesis reaction, *J. Catal.*, 2004, 228, 321.
- ⁵³ Jensen, E. S.; Rhodin, T. N., CO chemisorption on Fe(110) studied by angle-resolved photoemission, *Phys. Rev. B*, 1983, 27(6), 3338.
- ⁵⁴ Memmel, N.; Rangelov, G.; Dose, V.; Kometer, K.; Rösch, N., Carbon monoxide chemisorption on a nickel surface: An investigation of unoccupied bands, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 63, 1884.
- ⁵⁵ (a) Bridge, M. E.; Comrie, C. M.; Lambert, R. M., Chemisorption studies on cobalt single crystal surfaces: I. Carbon monoxide on Co(0001), *Surf. Sci.*, 1977, 67(2), 393. (b) Greuter, F.; Heskett, D.; Plummer, E. W.; Freund, H.-J., Chemisorption of CO on Co(0001). Structure and electronic properties, *Phys. Rev. B*, 1983, 27(12), 7117.
- ⁵⁶ Rudenkiy, S.; Frerichs, M.; Voigts, F.; Maus-Friedrichs, W.; Kempter, V.; Brinkmann, R.; Matoussevitch, N.; Brijoux, W.; Bönnemann, H.; Palina, N.; Modrow, H., Study of the structure and stability of cobalt nanoparticles for ferromagnetic applications, *Appl. Organometal. Chem.*, 2004, 18, 553.
- ⁵⁷ Parkes, L. M.; Hodgson, R.; Lu, L. T.; Tung, L. D.; Robinson, I.; Ferning, D. G.; Thanh, N. T. K., Cobalt nanoparticles as a novel magnetic resonance contrast agent-relaxivities at 1.5 and 3 Tesla, *Contrast Media and Molecular Imaging*, 2008, 3(4), 150.
- ⁵⁸ Gallego, O.; Puentes, V. F., What can nanotechnology do to fight cancer?, *Clin. Transl. Oncol.*, 2006, 8(11), 788.
- ⁵⁹ (a) Puentes, V. F.; Krishnan, Synthesis, structural order and magnetic behavior of self-assembled ε-Co nanocrystal arrays, *IEEE Trans. Magn.*, 2001, 37(4), 2210 (b) Puentes, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.;

- Alivisatos, A. P., Synthesis of hcp-Co nanodisk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12874. (c) Rutnakornpituk, M.; Thompson, M. S.; Harris, L. A.; Farmer, K. E.; Ester, A. R.; Riffle, J. S.; Connolly, J.; Pierre, St., Formation of cobalt nanoparticle dispersions in the presence of polysiloxane block copolymers, *Polimer*, **2002**, 43, 2337. (d) Tripp, S. L.; Pusztay, S. V.; Ribbe, A. E.; Wei, A., Self-assembly of cobalt nanoparticle rings, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7914. (e) Bönemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Matoussevitch, N.; Waldöfner, N.; Palina, N.; Modrow, H., A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles, *Inorg. Chim.*, **2003**, 350, 617. (f) Shukla, N.; Svedberg, E. B.; Ell, J.; Roy, A. J., Surfactant effects on the shapes of cobalt nanoparticles, *Mater. Lett.*, **2006**, 60(16), 1950. (g) Zeisberger, M.; Dutz, S.; Müller, R.; Hergt, R.; Matoussevitch, N.; Bönemann, H., Metallic cobalt nanoparticles for heating applications, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 311, 224. (h) Srikata, D.; Singh, V. N.; Banerjee, A.; Mehta, B. R.; Patnaik, S., Control of magnetism in cobalt nanoparticles by oxygen passivation, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112 (36), 13882.
- ⁶⁰ Shao, H.; Huang, Y.; Lee, H.; Suh, Y. J.; Kim, C. O., Cobalt nanoparticles synthesis from $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ by thermal decomposition, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, 304, e28.
- ⁶¹ Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Mazaheri, M.; Shaterian, M., Preparation of cobalt nanoparticles from [bis(salicylidene)cobalt(II)]-oleylamine complex by thermal decomposition, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2008**, 320, 575.
- ⁶² (a) Puentes, V. F.; Krishnan, K.; Alivisatos, A. P., Synthesis of colloidal cobalt nanoparticles with controlled size and shapes, *Topics Catal.*, **2002**, 19, 145. (b) Yang, H. T.; Su, Y. K.; Shen, C. M.; Yang, T. Z.; Gao, H. J., Synthesis and magnetic properties of ϵ -cobalt nanoparticles, *Surf. Interfac. Anal.*, **2004**, 36, 155. (c) Cheng, G.; Romero, D.; Fraser, G. T.; Hight Walter, A. R., Magnetic-field-induced assemblies of cobalt nanoparticles, *Langmuir*, **2005**, 21(26), 12055. (d) Lagunas, A.; Jimero, C.; Font, D.; Solá, L.; Pericás, M. A., Mechanistic studies on the conversion of dicobalt octacarbonyl into colloidal cobalt nanoparticles, *Langmuir*, **2006**, 22, 3823.
- ⁶³ Baranauskas III, V. V.; Zalich, M. A.; Saunders, M.; Pierre, G. T.; Riffle, J. S., Poly(styrene-*b*-4-vinylphenoxyphthalonitrile)-Cobalt Complexes and Their Conversion to Oxidatively Stable Cobalt Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 5246.
- ⁶⁴ Somani, S. P.; Somani, P. R.; Noda, M.; Umeno, M., Carbon nanocapsules encapsulating cobalt nanoparticles by pulsed discharge plasma chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials*, **2008**, 17, 576.
- ⁶⁵ Kapoor, S.; Salunke, H. G.; Pande, B. M.; Kulshreshtha, S. K.; Mittal, J. P., Radiolytic preparation of nanophase cubic cobalt metal particles, *Mater. Res. Bull.*, **1998**, 33(10), 1555.
- ⁶⁶ Erasmus, W.; Oteen, E., Some insights in the sonochemical preparation of cobalt nano-particles, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2007**, 14, 732.
- ⁶⁷ (a) Watanabe, N.; Morais, J.; Accione, S. B. B.; Morrone, A.; Schmidt, J. E.; Martins Alves, M. C., Electronic, structural, and magnetic properties of cobalt aggregates embedded in polypyrrole, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4013. (b) Chen, Q.-S.; Sun, S.-G.; Yan, J.-W.; Li, J.-T.; Zhou, Z.-Y., Electrochemical preparation and structural characterization of Co thin films and their anomalous IR properties, *Langmuir*, **2006**, 22, 10575.
- ⁶⁸ (a) Lin, X. M.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C., Temperature dependence of morphology and magnetic properties of cobalt nanoparticles prepared by an inverse micelle technique, *Langmuir*, **1998**, 14, 7140. (b) Lisiecki, I.; Salzemann, C.; Parker, D.; Albouy, P.-A.; Pileni, M.-P., Emergence of new collective properties of cobalt nanocrystals: I, structural investigation, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 12625.
- ⁶⁹ Guo, F.; Zheng, H.; Yang, Z.; Qian, Y., Synthesis of cobalt nanoparticles in ethanol hydrazine alkaline system (EHAS) at room temperature, *Mater. Lett.*, **2002**, 56, 906.
- ⁷⁰ Li, H.; Liao, S., Organic colloid method to prepare ultrafine cobalt nanoparticles with the size of 2 nm, *Solid State Comm.*, **2008**, 145, 118.
- ⁷¹ Song, Y.; Modrow, H.; Henry, L. L.; Saw, C. K.; Doomes, E. E.; Palshin, V.; Hormes, J.; Kumar, C. S., Microfluidic Synthesis of Cobalt Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2817.
- ⁷² (a) Osuna, J.; Caro, D.; Amiens, C.; Chaudret, B., Synthesis, characterization, and magnetic properties of cobalt nanoparticles from an organometallic precursor, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100(35), 14571. (b) Jang, H. D.; Hwang, D. W.; Kim, D. P.; Kim, H. C.; Lee, B. Y.; Jeong, I. B., Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the phase, *Mater. Res. Bull.*, **2004**, 39, 63. (c) Margeat, O.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Benfield, R. E., Chemical Control of Structural and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 107.
- ⁷³ (a) Wang, Y.; Wu, H.; Zhang, Q.; Tang, Q., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 86, 38. (b) Eggeman, A. S.; Petford-Long, A. K.; Dobson, P. J.; Wiggins, D. J.; Bromwich, T.; Dunin-Borkowski, R.; Kasama, T., Synthesis and characterization of silica encapsulated cobalt nanoparticles and nanoparticle chains, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, 301, 336. (c) Sanghamitra, N. J. M.; Mazumdar, S., effect of polar solvents on the optical properties of water-dispersible thiol-capped cobalt nanoparticles, *Langmuir*, **2008**, 24, 3439.
- ⁷⁴ Tomado de la página web de Wikipedia “*La Enciclopedia Libre*”, <http://es.wikipedia.org/wiki/Níquel>.

- ⁷⁵ Dhakshinamoorthy, A.; Pitchumani, K., Clay entrapped nickel nanoparticles as efficient and recyclable catalysts for hydrogenation of olefins, *Tetrah. Lett.*, **2008**, 49, 1818.
- ⁷⁶ Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M., Hydrogen-transfer reduction of carbonyl compounds catalysed by nickel nanoparticles, *Tetrah. Lett.*, **2008**, 49, 1939.
- ⁷⁷ (a) De Jesús, J. C.; González, I.; García M.; Urbina, C., Preparation of nickel nanoparticles and their catalytic activity in the cracking of methane, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2008**, 26(4), 913. (b) Rivas, M. E.; Fierro, J. L. G.; Guil-López, R.; Peña, M. A.; La Parola, V.; Goldwasser, M. R., Preparation and characterization of nickel-based mixed-oxides and their performance for catalytic methane decomposition, *Catal. Today*, **2008**, 133-135, 367.
- ⁷⁸ Hsieh, S.-H.; Horng, J.-J., Deposition of Fe-Ni nanoparticles on Al₂O₃ for dechlorination of chloroform and trichloroethylene, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, 253, 1660.
- ⁷⁹ (a) Zhang, J.; Lan, C. Q., Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution, *Matter. Lett.*, **2008**, 62, 1521. (b) Goncharov, V. K.; Kozadaev, K. V.; Markevich, M. I.; Puzyrev, M. V.; Slavashevich, D. L.; Chaplanov, A. M., *J. Eng. Phys. Thermophys.*, Possibilities of obtaining nickel nanoparticles in an aqueous medium using laser action, **2008**, 81(2), 217. (c) Mahfouz, R.; Cadete Santos Aires, F. J.; Brenier, A.; Jacquier, B.; Bertolini, J. C., Synthesis and physico-chemical characterization of nanosized particles produced by laser ablation of a nickel target in water, *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, 254, 5181.
- ⁸⁰ Wei, Z.; Xia, T.; Ma, J.; Feng, W.; Dai, J.; Wang, Q.; Yan, P., Investigation of the lattice expansion for Ni nanoparticles, *Mater. Charact.*, **2007**, 58, 1019.
- ⁸¹ Liu, H.; Ge, X.; Zhu, Y.; Xu, X.; Zhang, Z.; Zhang, M., Synthesis and characterization of polyacrylamide-nickel amorphous nanocomposites by γ -irradiation, *Matter. Lett.*, **2000**, 46, 205.
- ⁸² (a) Koltypin, Y.; Katabi, G.; Cao, X.; Prozorov, R.; Gedanken, A., sonochemical preparation of amorphous nickel, *J. Non-Cryst. Sol.*, **1996**, 201, 159. (b) Oliete, P. B.; Rojas, T. C.; Fernández, A.; Gedanken, A.; Koltypin, Y.; Palacio, F., Characterization and magnetic behaviour of nickel nanoparticles encapsulated in carbon, *Acta Mater.*, **2004**, 52, 2165.
- ⁸³ Rodríguez-González, V.; Marceau, E.; Beaunier, P.; Che, M.; Train, C., Stabilization of hexagonal close-packed metallic nickel for alumina-supported systems prepared from Ni(II) glycinate, *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 22.
- ⁸⁴ (a) Mi, Y.; Yuan, D.; Liu, Y.; Zhang, J.; Xiao, Y., Synthesis of hexagonal close-packed nanocrystalline nickel by a thermal reduction process, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 89, 359. (b) Suh, Y. J.; Jang, H. D.; Chang, H. K.; Hwang, D. W.; Kim, H. C., Kinetic of gas phase reduction of nickel chloride in preparation for nickel nanoparticles, *Mater. Res. Bull.*, **2005**, 40, 2100.
- ⁸⁵ Xu, W.; Liew, K. Y.; Liu, H.; Huang, T.; Sun, C.; Zhao, Y., Microwave-assisted synthesis of nickel nanoparticles, *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 2571.
- ⁸⁶ Gornostaeva, S. V.; Revina, A. A.; Belyakova, L. D.; Larionov, O. G., Synthesis and properties of nickel nanoparticles and their nanocomposites, *Protec. Metals*, **2008**, 44(4), 372.
- ⁸⁷ (a) Wu, S.-H.; Chen, D.-H., Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, 259, 282. (b) Duan, Y.; Li, J., Structure study of nickel nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, 87, 452. (c) Zhang, L.; Chen, X.; Zeng, C.; Xu, N., Preparation and gas separation of nano-sized nickel particle-filled carbon membranes, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 281, 429. (d) Bai, L.; Yuan, F.; Tang, Q., Synthesis of nickel nanoparticles with uniform size via a modified hydrazine reduction route, *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 2267.
- ⁸⁸ Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Tetrah. Lett.*, **2008**, 64, 1847.
- ⁸⁹ Forsman, J.; Tapper, U.; Auvinen, A.; Jokiniemi, J., Production of cobalt and nickel particles by hydrogen reduction, *J. Nanopart. Res.*, **2008**, 10, 745.
- ⁹⁰ (a) Hou, Y.; Gao, S., Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1510. (b) Couto, G. G.; Klein, J. J.; Schreiner, W. H.; Mosca, D. H.; de Oliveira, J. A.; Zabin, A. J. G., Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2007**, 311, 461. (c) Yoon, M.; Kim, Y. M.; Volkov, V.; Song, H. J.; Park, Y. J.; Park, I.-W., Superparamagnetic properties of nickel nanoparticles in an ion-exchange polymer film, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 91, 104. (d) Hou, Y.; Kondoh, H.; Ohta, T.; Gao, S., Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, 241, 218. (e) Kudlash, A. N.; Vorobyova, S. A.; Lesnikovich, A. I., Interphase synthesis and some characteristics of aqueous nickel dispersions, *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, 69, 1652.
- ⁹¹ (a) Singla, M. L.; Negi, A.; Mahajan, V.; Singh, K. C.; Jain, D. V. S., Catalysis behavior of nickel nanoparticles stability by lower alkylammonium bromide in aqueous medium, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 323, 51. (b) Grzeleżak, M.; Pérez-Juste, J.; Rodríguez-González, B.; Spasova, M.; Barsukov, I.; Farle, M.; Liz-Marzán, L. M., Pt-catalyzed growth of Ni nanoparticles in aqueous CTAB solution, *Chem. Matter.*, **2008**, 20, 5399.
- ⁹² Sitio Web *International Copper Association*, visitado 2 de mayo de 2009.

- ⁹³ (a) *Copper and the skin*, Dermatology: Clinical and basic science series, edited by Hostýnek, J. J.; Maibach, H. I., healthcare, New York, London, **2006**. (b) Yoon, K.; Byeon, J.; Park, J.; Hwang J., Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles, *Sci. Total Environ.* **2007**, 373, 572. (c) Wilks, S. A.; Michels, H.; Keevil, C. W., The survival of *Escherichia coli* O157 on a range of metal surfaces, *Int. J. Food Microbiol.* **2005**, 105, 445. (d) Noyce, J. O.; Michels, H. Keevil, C. W., Potencial use of copper surfaces to reduce survival of epidemic meticillin-resistant *Staphylococcus aureus* in the healthcare environment, *J. Hosp. Infect.*, **2006**, 63, 289.
- ⁹⁴ Jeon, H.J.; Yi, S.C.; Oh, S.G., Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel methods, *Biomaterials*, **2003**, 24, 4921.
- ⁹⁵ (a) Avery, S. V.; Howlett, n. G.; Radice, S., Copper toxicity towards *Saccharomyces cerevisiae*: dependence on plasma membrane fatty acid composition, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1996, 62, 3960. (b) Hsiao, M.T.; Chen, S.F.; Shieh, D.B.; Yeh, C.S., One-pot synthesis of hollow Au₃Cu₁ spherical-like and biomineral botallackite Cu₂(OH)₃Cl flowerlike architectures exhibiting antimicrobial activity, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 205. (c) Cioffi, N.; Torsi, L.; Ditaranto, N., Tantillo, G.; Ghibelli, L.; Sabbatini, L.; Blevè-Zacheo, T.; D'Alessio M.; Zambonin, G.; Traversa, E., Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5255. (d) Kim, Y-H.; Lee, D-K; Cha, H-G.; Kim, C-W.; Kang, Y-C.; Kang, Y-S., Preparation and characterization of the antibacterial Cu nanoparticle forme don the surface of SiO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110 (49), 24923.
- ⁹⁶ Anyaogu, K. C.; Fedorov, A. V.; Neckers, D. C., Synthesis, characterization, and antifouling potential of functionalized copper nanoparticles, *Langmuir*, **2008**, 24(8), 4340.
- ⁹⁷ Oiré, M.; Ogawa, H.; Yoshida, Y.; Yamada, K.; Hara, A.; Ozawa, K.; Matsuda, S.; Mizota, C.; Tani, M.; Yamamoto, Y.; Yamada, M.; Nakamura, K.; Imai, K., Inactivation and morphological changes of avian influenza virus by copper ions, *Arch. Virol.*, **2008**, 153, 1467.
- ⁹⁸ Bean, B.; Moore, B. M.; Sterner, B.; Peterson, L. R.; Gerding, D. N.; Balfour, H. H., Survival of influenza viruses on environmental surfaces, *J. Infect. Dis.*, **1982**, 146, 47.
- ⁹⁹ Noyce, J.O.; Michels, H.; Keevil, W., Inactivation of influenza A virus on copper versus stainless steel surfaces, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2007**, 73(8), 2748.
- ¹⁰⁰ Borkow, G.; Gabbay, J., Putting copper into action: copper-impregnated products with potent biocidal activities, *The FASEB Journal*, **2004**, 18, 1728.
- ¹⁰¹ (a) Tanabe, K., Optical radiation efficiencies of metal nanoparticles for optoelectronic applications, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 4573. (b) Roqué, J.; Poolton, N.R.J.; Molera, J.; Smith, A.D.; Pantos, E.; Vendrell-Saz, M., X-ray absorption and luminescence properties of metallic copper nanoparticles embedded in a glass matrix, *Phys. Stat. Solidi, B*, **2006**, 243, 1337.
- ¹⁰² Garitaonandia, J. S.; Insausti, M.; Goikolea, E.; Suzuki, M.; Cashion, J. D.; Kawamura, N.; Ohsawa, H.; Gil de Muro, I.; Suzuki, K.; Plazaola, F. and Rojo, T., Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques, *NanoLett.* **2008**, 8, 661.
- ¹⁰³ You, O. T.; Niwa, O.; Tomita, M.; Ando, H. and Hirono, S. *Chemical Sensors*, **2002**, 18 (Suppl. A), 139.
- ¹⁰⁴ (a) Haq, S.; Carew, A.; Raval R., Nitric oxide reduction by Cu nanoclusters supported on thin Al₂O₃ films, *J. Catal.*, **2004**, 221, 204. (b) Rostovshchikova, T.N.; Smirnov, V.V.; Kozhevnikov, V.M.; Yavsin D.A.; Zabelin, M.A.; Yassievich, I.N.; Gurevich S.A., New size effect in the catalysis by interacting copper nanoparticles, *Appl. Catal. A: General.* **2005**, 296, 70. (c) Tu, C-H.; Wang, A-Q.; Zheng, M-Y.; Wang, X-D.; Zhang, T., Factors influencing the catalytic activity of SBA-15-supported copper nanoparticles in CO oxidation, *Appl. Catal. A: General.* **2006**, 297, 40. (d) Panigrahi, S.; Kundu, S.; Basu, S.; Praharaj, S.; Jana S.; Pande, S.; Ghosh K. S.; Pal, A.; Pal, T., Nonaqueous route for the synthesis of copper organosol from copper stearate: an effective catalyst for the synthesis of octylphenyl ether, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 1612. (e) Lin, C-J.; Lo, S-L.; Liou, Y-H., Degradation of aqueous carbon tetrachloride by nanoscale zerovalent copper on a cation resin, *Chemosphere.* **2005**, 59, 1299. (f) Ibraheem, O. A., Preparation and characterization of copper nanoparticles encapsulated inside ZSM-5 zeolite and NO adsorption, *Mat. Sci. Engineering A.* **2007**, 459, 294. (g) Sarkar, A.; Mukherjee, T. and Kapoor, S., PVP-stabilized copper nanoparticles: a reusable catalyst for "click reaction between terminal alkynes and azides in nonaqueous solvents, *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 3334. (h) Vukojević, S.; Trapp, O.; Grunwaldt, C.; Schüth, F., Quasi-homogeneous methanol synthesis over highly active copper nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7978.
- ¹⁰⁵ (a) Liou, Y-H.; Lo, S-L.; Lin, C-J., Size effect in reactivity of copper nanoparticles to carbon tetrachloride degradation, *Water Res.* **2007**, 41(8), 1705. (b) Haq, S.; Raval, R., NO and dichloroethene reactivity on single crystal and supported Cu nanoparticles: just how big is the materials gap?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3641.
- ¹⁰⁶ Pedersen, D. B.; Wang, S., Surface Plasmon resonance spectra of 2.8±0.5 nm diameter copper nanoparticles in both near and far fields, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 17493.
- ¹⁰⁷ (a) Zhu, H-T.; Zhang, C-Y.; Yin, Y-S., Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size, *Nanotech.* **2005**, 16, 3079. (b) Nakamura, T.; Tsukahara, Y.; Sakata, T.; Mori, H.;

- Kanbe, Y.; Bessho, H.; Wada, Y., Preparation of monodispersed Cu nanoparticles by microwave-assisted alcohol reduction, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 224. (e) Zhu, H-T.; Zhang, C-Y.; Yin, Y-S., Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation, *J. Cryst. Growth*, **2004**, 270, 722. (d) Song, Y.; Doomes, E. E.; Prindle, J.; Tittsworth, R.; Hormes, J.; Kumar, C. S., Investigations into sulfobetaine-stabilized Cu nanoparticle formation: toward development of a microfluidic synthesis, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 9330.
- ¹⁰⁸ (a) Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M., Preparation of Polymer-Protected Colloidal Dispersions of Copper, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 367. (b) Balogh, L.; Tomalia, D. A., Poly(Amidoamine) Dendrimer-Templated Nanocomposites. 1. Synthesis of Zerovalent Copper Nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7355. (c) Chen, S.; Sommers, M., Alkanethiolate-Protected Copper nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Morphological Evolution, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8816. (d) Athawale, A. A.; Katre, P. P.; Kumar M.; Majundar, M. B., Synthesis of CTAB-IPA reduced copper nanoparticles, *Mat. Chem. Phys.*, **2005**, 91, 507. (e) Mott, D.; Galkowski J.; Wang, L.; Luo, J.; Zhong, C., Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles, *Langmuir*, **2007**, 23, 5740. (f) Song, X.; Sun, S.; Zhang W.; Yin, Z., A method for the synthesis of spherical copper nanoparticles in the organic phase, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, 273, 463. (g) Wu, S.; Chen, D., Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, 273, 165. (h) Jana, N. R.; Wang, Z. L.; Sau, T. K.; Pal, T., Seed Mediated Growth Method to Prepare Cubic Copper Nanoparticles, *Res. Commun.*, **2000**, 79, 1367. (i) Jackelen, A. L.; Jungbauer, M.; Glavee, G. N., Nanoscale Materials Synthesis. 1. Solvent Effects on Hydridoborate Reduction of Copper Ions, *Langmuir*, **1999**, 15, 2322. (j) Kapoor, S.; Joshi, R.; Mukherjee, T., Influence of Γ anions on the formation and stabilization of copper nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 354, 443. (k) Kanninen, P.; Johans, C.; Merta, J.; Kontturi, K., Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2008**, 318, 88. (l) Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J.S., Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**, 311, 417.
- ¹⁰⁹ Revie, R. W.; Uhlig, H. H., *Corrosion and corrosion control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Fourth Edition, Wiley Interscience, **2008**.
- ¹¹⁰ Figueruelo, J. E.; Marino, M., *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*, Editorial Reverté, **2004**.
- ¹¹¹ Shishido, T.; Morishima, R.; Yoshinaga, Y.; Hasegawa, S.; Tanaka, T., Effect of support on the suppression of hot spot formation in the partial oxidation of methane, *Chem. Lett.*, **2009**, 38(7), 720.
- ¹¹² Purcell, J.; Hengge, A. C., The thermodynamics of phosphate versus phosphorothioate ester hydrolysis, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 8437.
- ¹¹³ Westheimer, F. H., Why nature chose phosphates, *Science*, **1987**, 1173.
- ¹¹⁴ Bazzicalupi, C.; Benchini, A.; Berni, E.; Bianchi, A.; Fedi, V.; Fusi, V.; Giorgio, C.; Paoletti, P.; Valtancoli, B., Carboxy and Diphosphate Ester Hydrolysis by a Zinc Complex with a New Alcohol-Pendant Macrocyclic, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4115.
- ¹¹⁵ Spiro, T. G.; Stigliani, W. M., *Química Medioambiental*, segunda edición, **2004**, Pearson Educación.
- ¹¹⁶ Sitio Web de la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005
http://portal.sct.gob.mx/fileadmin/normatividad/transporte_terrestre/61NOM-052-SEMARNAT-2005.pdf visitada el 3 de abril de 2009.
- ¹¹⁷ Scrimin, P.; Ghirlanda, G.; Tecilla, P.; Moss, R. A., Comparative Reactivities of Phosphate Ester Cleavages by Metallomicelles, *Langmuir*, **1996**, 12, 6235.
- ¹¹⁸ Jurek, P. E.; Jurek, A. M.; Martell, A. E., Phosphate Diester Hydrolysis by Mono- and Dinuclear Lanthanum Complexes with an Unusual Third-Order Dependence, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1016.
- ¹¹⁹ Vichard, C.; Kaden, T. A., Phosphate diester hydrolysis in biological relevant compounds by dinuclear metal complexes, *Inorg. Chim. Act.*, **2004**, 357, 2285.
- ¹²⁰ Yuanqin, Z.; Fan, L.; Qingxiang, X.; Junru, X., A study on the hydrolysis of bis(nitrophenyl)phosphate catalyzed by N-methyldiethanolamine-Ce(III) complex, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2004**, 36(12), 687.
- ¹²¹ Jiang, W.; Xu, B.; Lin, Q.; Li, J.; Liu, F.; Zeng, X.; Chen, H., Metal-promoted hydrolysis of bis(*p*-nitrophenyl)phosphate by trivalent manganese complexes with Schiff base ligands in Gemini micellar solution, *Colloid. Surf. A: Phys. Eng. Aspects*, **2008**, 315, 103.
- ¹²² Kou, D.; Meng, X-G.; Liu, Y.; Du, J.; Kou, X-M.; Zeng, X-C., Comparative studies on hydrolysis of bis(*p*-nitrophenyl) phosphate catalyzed by short- and long-alkyl-multiamine metallomicelles, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, 324, 189.
- ¹²³ Tafesse, F.; Eguzozie, K., Efficient hydrolysis of 4-nitrophenylphosphate catalyzed by copper bipyridyl in microemulsions, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **2009**, 72, 954.

- ¹²⁴ Jackman, S. A.; Knowles, C. J.; Robinson, G. K., Sacred-A novel catalytic process for the environmental remediation of polychlorinated biphenyls (PCBS), *Chemosphere*, **1999**, 38, 1889.
- ¹²⁵ (a) Elliott, D. W.; Lien, H-L.; Zhang, W-X., *Environmental Applications of Nanomaterials. Synthesis, Sorbents and Sensors*. Chapter 2, Imperial College Press, London, **2007**, p. 25-86. (b) Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G.; Sarathy, V.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Pecher, K.; Wang, C.; Linehan, J. C.; Matson, D. W.; Penn, R. L.; Driessen, M., Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 1221. (c) Poder, S. M.; Darab, J. G.; Bucher, J.; Caulder, D.; Craig, I.; Davis, L.; Edelstein, N.; Lukens, W.; Nitsche, H.; Rao, L.; Shuh, D. K.; Mallouk, T. E., Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 479.
- ¹²⁶ Feng, J.; Lim, T-T., Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn, *Chemosphere*, **2005**, 1267.
- ¹²⁷ (a) Toraason, M.; Clark, J.; Dankovic, D.; Mathias, P.; Skaggs, S.; Walker, C.; Werren, D., Oxidative stress and DNA damage in Fischer rats following acute exposure to trichloroethylene or perchloroethylene, *Toxicology*, **1999**, 138(1), 43. (b) López, E.; Ordoñez, S.; Sastre, H.; Diez, F., Kinetic study of the gas-phase hydrogenation of aromatic and aliphatic organochlorinated compounds using a Pd/Al₂O₃ catalyst, *J. Hazard. Mat.* **2003**, 97, 281. (c) Chemicals in the Environment: Perchloroethylene (Cas No. 127-18-4), U.S. Environmental Protection Agency, August **1994**.
- ¹²⁸ Lu, A-H.; Salabas, E. L.; Schuth, F., Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization and application, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1222.
- ¹²⁹ (a) Henglein, A., Formation and absorption spectrum of copper nanoparticles from the radiolytic reduction of Cu(CN)₂, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 1206. (b) Lisiecki, I.; Pileni, M. P., Copper Metallica particles synthesized "in Situ" in reverse micelles: Influence of various parameters on the size of the particles, *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 5077.
- ¹³⁰ Beleggia, M.; Zhu, Y., Electron-optical phase shift of magnetic nanoparticles I. Basic concepts, *Philos. Magaz.*, **2003**, 83(8), 1045.
- ¹³¹ (a) Vasil'eva, E. S.; Tolochko, O. V.; Semenov V. G.; Volodin, V. S.; Kim, D., Mössbauer spectroscopy analysis of the phase composition of iron-based nanoparticles, *Tech. Phys. Lett.*, **2007**, 33, 40. (b) Schröder, C.; Bailey, B.; Klingelhöfer, G.; Saudigel, H., Fe Mössbauer spectroscopy as a tool in astrobiology, *Planetary and Space Sci.* **2006**, 54, 1622. (c) David, B.; Schneeweiss, O.; Santavá, E.; Alexandrescu, R.; Morjan, I., Low-Temperature Magnetic Properties of Nanometric Fe-Based Particles, *Acta Phys. Polonica A* **2008**, 113, 561
- ¹³² De Faria, A. D. L.; Silva, S. V.; Oliveira, M. T., Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.*, **1997**, 28, 873.
- ¹³³ Wei, Z.; Xia, T.; Ma, J.; Feng, W.; Dai, J.; Wang, Q.; Yan, P., Investigation of the lattice expansion for Ni nanoparticles, *Mater. Charact.*, **2007**, 58, 1019.
- ¹³⁴ Baelar, J. C.; Emaléus, H. J.; Trotman, A. F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press LTD, **1973**.
- ¹³⁵ (a) Batlle, X.; Labarta, A., Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, *J. Phys. D*, **2002**, 35, R15. (b) Lu, A-H.; Salabas, E. L.; Schuth, F., Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization and application, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1222.
- ¹³⁶ Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R., Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *Nanolett.*, **2008**, 8(1), 36.
- ¹³⁷ (a) Tuinstra, F.; Koenig, L., Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53(3), 1126. (b) Reich, S.; Thomsen, C., Double-resonant Raman scattering in graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **2004**, 362, 2271.
- ¹³⁸ Tomita, S.; Hikita, M.; Fujii, M.; Hayashi, S.; Yamamoto, K., A new and simple method for thin graphitic coating of magnetic-metal nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 316, 361.
- ¹³⁹ (a) Zalich, M. A.; Baranauskas, V. V.; Riffle, J. S.; Saunders, M.; Pierre, T. G., Structural and Magnetic Properties of Oxidatively Stable Cobalt Nanoparticles Encapsulated in Graphite Shells, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2648. (b) Yudasaka, M.; Tasaka, K.; Kikuchi, R.; Ohki, Y.; Yoshimura, S., Influence of chemical bond of carbon on Ni catalyzed graphitization, *J. Appl. Phys.*, **1997**, 81(11), 7623.
- ¹⁴⁰ Li, H.; Zhao, N.; He, Ch.; Shi, Ch.; Du, X.; Li, J., Fabrication of carbon-coated cobalt nanoparticles by the catalytic method, *J. Alloys Comp.*, **2008**, 458, 130.
- ¹⁴¹ (a) Soares, R. W.; Menezes, V. J.; Fonseca, M. V. A.; Dweck, J., Characterization of carbonaceous products by TG and DTA, *J. Thermal Anal.*, **1997**, 49, 657. (b) Matuschek, G.; Karg, E.; Schröppel, A.; Schulz, H.; Schmid, O., Chemical investigation of eight different types of carbonaceous particles using thermoanalytical techniques, *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41, 8406.
- ¹⁴² Pierson, H.O., Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, processing and applications, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1993.

- ¹⁴³ Jun, Y-W; Seo, J-W.; Cheon, J., Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences, *Accoun. Chem. Res.*, **2008**, 41(2), 179.
- ¹⁴⁴ Park, J.-I.; Kang, N.-J.; Jun, Y.; Oh, S. J.; Ri, H. C.; Cheon, J., Superlattice and magnetism directed by the size and shape of nanocrystals, *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, 3, 543.
- ¹⁴⁵ (a) Calderón, A.; Yatsimirsky, A. K., Formation and phosphodiesterolytic activity of lanthanide(III) N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycine hidrozoo complexes, *Inorg. Chim. Act.*, **2004**, 357, 3483. (b) Kirby, A. J.; Younas, M. J., The reactivity of phosphate esters. Diester hydrolysis, *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 510.
- ¹⁴⁶ Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T., Catalytic reduction of aromatic nitro compounds by coinage metal nanoparticles, *Langmuir*, **2001**, 1800.
- ¹⁴⁷ (a) Agrawal, A.; Tratnyek, P.G., Reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 153. (b) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T., Catalytic reduction of aromatic nitro compounds by coinage metal nanoparticles, *Langmuir*, **2001**, 17, 1800. (c) Devlin, J. F.; Klausen, J.; Schwarzenbach, R. P., Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating batch experiments, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 1941. (d) Hayakawa, K.; Yoshimura, T.; Esumi, K., Preparation of gold-dendrimer nanocomposites by laser irradiation and their catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Langmuir*, **2003**, 19, 5517. (e) Fleming, I.; Trost, B. M., *Comprehensive organic synthesis*. Vol. 8, 366, Pergamon Press, fifth impression, Elsevier, **2005**.
- ¹⁴⁸ Weber, E. J., Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism, *Reser. Comm.*, **1996**, 30(2), 716.
- ¹⁴⁹ Fourrage, L.; Helbert, M.; Nicolet, P.; Colas, B., Temperature dependence of the ultraviolet-visible spectra of ionized forms of nitrophenol: consequence for the determination of enzymatic activities using nitrophenyl derivatives, *Anal. Biochem.*, **1999**, 184.
- ¹⁵⁰ Cornell, R. M.; Schwertmann, *The iron oxides*, Structure, properties, reactions, occurrences and uses, second edition, Wiley-VCH, ISBN 3-527-3027-3, **2003**.
- ¹⁵¹ Dickel, O.; Haug, W.; Knackmuss, H. J., Biodegradation of nitrobenzene by a sequential anaerobic-aerobic process, *Biodegradation*, **1993**, 4, 187.
- ¹⁵² Arnold, W.; Roberts, A. L., Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 1794.
- ¹⁵³ Klabunde, K. J.; *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, **2001**.
- ¹⁵⁴ Halperin, W. P. *Reviews of Modern Physics*, **1986**, 58, 533.
- ¹⁵⁵ Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann Phys.*, **1908**, 25, 377.
- ¹⁵⁶ Link, S.; El-Sayed, M. A., Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 19(3), 409.
- ¹⁵⁷ (a) Mulvaney, P., Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles, *Langmuir*, **1996**, 12, 788. (b) Henglein, A., Physicochemical properties of small metal particles in solution - microelectrode reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 5457.
- ¹⁵⁸ Valle-Orta, M.; Díaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Vázquez-Olmos, A. R.; Reguera-Ruiz, E., Instantaneous síntesis of stable zerovalent metal nanoparticles under standard reaction conditions, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112(46), 14427.
- ¹⁵⁹ Sitio web de la enciclopedia libre, <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetization>, visitada el 2 de septiembre de 2009.
- ¹⁶⁰ Mosca, T., Física para la ciencia y la tecnología. Vol. 2, Electricidad y Magnetismo. Luz. Física moderna., 5ta edición, Editorial Reverté S.A, **2005**, p. 815.
- ¹⁶¹ Sitio web de la enciclopedia libre, <http://es.wikipedia.org/wiki/Ferromagnetismo>, visitada el 2 de septiembre de 2009.
- ¹⁶² Sánchez, R. D.; Zyster, R. D., Magnetismo de sistemas nanoscópicos, algunas aplicaciones, *Revista Ciencia Hoy*, en línea, **2005**, 15(85), 1.
- ¹⁶³ Chikazumi, S.; Charap, S. H., *Physics of magnetism*, Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York, **1978**.

Los resultados obtenidos y expresados en esta tesis han sido difundidos en una publicación, y en las siguientes conferencias y congresos:

Publicación:

- ✓ Valle-Orta, Maiby; Díaz, David; Santiago, Patricia; Vázquez-Olmos, América; Reguera, Edilso. Instantaneous synthesis of stable zero-valent metal nanoparticles under standard reaction conditions.

The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112, 14427-14434.

Eventos científicos internacionales:

- ✓ *Easy and fast zero-valent copper and iron nanoparticles synthesis.* Particles 2008, Particle Synthesis, Characterization, and Particle-Based Advanced Materials: Section P2, Advanced Materials Synthesis. Orlando, Florida, USA, 10-13 Mayo, 2008.
- ✓ *Easy and fast zero-valent copper and iron nanoparticles synthesis.* Seminario especial "Metals in Biology-Key Elements of Life", DAAD-Facultad de Química, UNAM, Cuernavaca, 18-31 Mayo, 2008.
- ✓ *Easy and fast zero-valent copper and iron nanoparticles synthesis.* 3rd Mexican Workshop on Nanostructured Materials. Section: Nanoparticles, Nanocrystals, Photonic Crystals and Colloids, CINVESTAV, México D.F, 11-13 Junio, 2008.
- ✓ *Tiny and stable zero-valent copper and iron colloidal nanoparticles.* American Chemical Society, The 236th National Meeting, Philadelphia. Symposium in Memory of Janos Fendler, Section D, 17-21 de agosto de 2008.
- ✓ *A general and easy colloidal method for the synthesis of small and stable zerovalent Fe, Co, Ni and Cu nanoparticles.* Nanotech 2008, Fifth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology, Mexico City, 24-26 November, 2008.

- ✓ *Fast degradation of bis-4-nitrophenyl phosphate using zero-valent iron nanoparticles.* Nanotech 2009. Sixth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology. San Carlos Nuevo Guaymas, Sonora, México, September 17-19, 2009.
- ✓ *Cobalt and Nickel Zero-Valent Nanoparticles.* ACS Southeastern Regional Meeting, San Juan, Puerto Rico, October 21-24, 2009.

Conferencias Impartidas:

- ✓ Síntesis y caracterización de Fe, Co, Ni y Cu nanoestructurados. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, 18 de Febrero de 2009.
- ✓ Nanopartículas estables de Fe, Co, Ni y Cu y sus caracterizaciones. Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 14 de abril de 2009.

Instantaneous Synthesis of Stable Zerovalent Metal Nanoparticles under Standard Reaction Conditions[†]

Maiby Valle-Orta,[‡] David Diaz,^{*,‡} Patricia Santiago-Jacinto,[§] América Vázquez-Olmos,^{||} and Edilso Reguera[⊥]

Facultad de Química, Instituto de Física, and Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, CP 04510, México D. F., México, and CICATA U-Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694, Colonia Irrigación, Miguel Hidalgo, CP 11500, México D. F., México

Received: March 31, 2008; Revised Manuscript Received: August 2, 2008

In this report is discussed a novel, easy, and general synthesis method to prepare zerovalent iron (ZVI) and copper (ZV Cu) nanoparticles (NPs), from colloid dispersions in an environmental friendly organic solvent, ethylene glycol (EG). Conventional metallic salts are used as nanoparticle precursors; sodium borohydride (NaBH₄) is the reducing agent, and triethylamine (TEA) is used as the nanoparticle stabilizer. The chemical changes take place instantaneously under normal reaction conditions. Small iron (α -Fe⁰ phase) and copper (*fcc* phase) NPs with average diameters of 10.2 ± 3.3 and 9.5 ± 2.5 nm, respectively, were obtained. In both cases, the experimental evidence reveals the absence of any metal oxide shell coating the particle surfaces, and their powders remain stable, under aerobic conditions at least for 3 weeks. ZVI NPs were characterized by X-RD, Mössbauer, and Raman spectroscopies and by EELS coupled to HR-TEM. Otherwise, copper NPs were characterized by X-RD, Z-contrast, and HR-TEM. This synthesis pathway is particularly suitable for large-scale and high-quality zerovalent metallic nanoparticle (ZV M NP) production due to its simple process and low cost.

Introduction

Nanoparticle applications are closely related with their *sui generis* properties, due to their high surface/volume ratios which are determined by their shape, size, and size distribution.¹ In comparison with the macro and polycrystalline materials, physical and chemical nanoparticle properties drastically change due to quantum confinement effects.²

Most applications of ZV M nanoparticles are based on their large surface area and metallic high reactivity, the latter being a function of the zerovalent metallic element content. It is generally assumed that ZVI and ZV Cu NPs have core–shell morphology, with an iron or copper core and iron oxide/hydroxide or copper oxide shells. In particular, zerovalent iron nanoparticles have many attractive applications³ mainly in optics,⁴ magnetism,⁵ electrical,⁶ electrocatalysis,⁷ and environmental remediation.⁸ Moreover, copper nanoparticles (Cu NPs) have been used in optical,⁹ magnetic,¹⁰ and sensor devices,¹¹ in catalysis¹² and environmental remediation,¹³ as well as in antifungal and bacteriostatic agents.¹⁴ These applications depend on the novel properties that are acquired when the particle size is of the nanoscale dimensions.

ZVI NPs have been prepared by different procedures such as microemulsion,^{7a} sonochemical,¹⁵ chemical vapor condensation,^{5c,16} reverse micelles,^{5d} thermal decomposition,¹⁷ and chemical reduction.^{5e,7b,18}

[†] Part of the “Janos H. Fendler Memorial Issue”.

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail: david@servidor.unam.mx.

[‡] Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

[§] Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.

^{||} Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México.

[⊥] Instituto Politécnico Nacional.

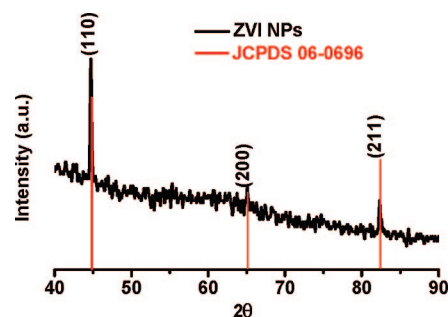


Figure 1. X-ray diffraction pattern of ZVI nanocrystallites, obtained from FeBr₂ (1×10^{-2} M), NaBH₄ (1×10^{-1} M), and TEA (1×10^{-1} M), in EG, after 15 days of storage.

In order to compare the synthesis pathway of ZVI NPs discussed in this paper with the information already reported in the literature, we have identified six general zerovalent iron nanoparticle preparation methodologies. Table 1 summarizes some of the main attributes of these reported preparation procedures. It is worth stating that in this table only some representative references where zerovalent iron nanoclusters with average sizes under 15 nm have been obtained are included.

On the other hand, to obtain ZV CuNPs, gas phase,¹⁹ sonochemical and thermal reduction,²⁰ reverse micelle,²¹ electroreduction,²² microwave assisted reduction,²³ irradiation,²⁴ lithography,²⁵ metallic vapor synthesis,²⁶ frame spray,²⁷ and chemical reduction^{12h,i,28} methods have been used.

A similar comparison related with the published ZV Cu nanocluster preparation procedures is shown in Table 2. In this case, we have selected some references where zerovalent copper nanoparticles have been synthesized, with average sizes under 300 nm.

TABLE 1: Reported Zerovalent Iron Nanoparticle Synthesis Methods

method	Fe source	conditions	reaction time	solvent	oxide shell	reducing agent	size (nm)
microemulsion	Fe(AOT) ₂ ^{7a}	room temperature	long time	xylene/TOPO	γ-Fe ₂ O ₃	NaBH ₄ , solvent in water/pyridine	~3 ^a
sonochemical	Fe(CO) ₅ ^{15a}	Fe(CO) ₅ , sonicated under Ar gas	1 h	hexadecane/oleic acid or octanol/PVP	FeO		8 ^a
chemical vapor condensation	Fe(CO) ₅ ¹⁶	400–1000 °C; condensed in a chilling chamber	>2 h		presence of amorphous iron oxide		8–96 ^a
reverse micelles	FeSO ₄ ^{5d}	formation iron/gold core–shell	long time	octane/water	none	NaBH ₄	12 ^a
thermal decomposition	Fe(CO) ₅ ^{17c}	α-Fe–Fe ₃ O ₄ core–shell, at 180 °C	fast	octadecene/oleylamine	Fe ₃ O ₄		~8.5 ^a
chemical reduction	Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ ^{18a}	glovebox, at 110 °C	long time	toluene	none	H ₂	1.8 ^a
	FeCl ₃ ^{18b}	Pd(II) in traces; dispersing agent	instantaneous	water, pH 9.5	Fe ₂ O ₃	NaBH ₄	6 ^a
	FeCl ₂ ^{7b} anhydrous FeBr ₂ ^b	reflux at 210 °C bubbling Ar gas, RT	4 h instantaneous	HONH ₂ /PVP ethylene glycol	no, bubbling Ar gas none	NaBH ₄ NaBH ₄	~9 ^a 10.2 ^a

^a HR-TEM size determination. ^b This work, RT = room temperature.

TABLE 2: Reported Zerovalent Copper Nanoparticle Synthesis Methods

method	Cu source	conditions	reaction time	solvent	oxide shell	reducing agent	size (nm)
(i) sonochemical and (ii) thermal reductions	copper(II) hydrazine carboxylate (CHC) ^{20a}	(i) CHC was refluxed at 80 °C; (ii) CHC was exposed to ultrasound (100 W cm ⁻²)	more than 3 h	water	(i) No; (ii) Cu ₂ O	(i) heat/Ar; (ii) ultrasound irradiation/ Ar/H ₂	(i) 200–300; ^a (ii) ~50 ^a
mixed reverse micelles	Cu(AOT) ₂ ^{21b}	small amounts of water	instantaneous	isooctane and cyclohexane	no XRD data	in low N ₂ H ₄ /Cu(II)	~12 ^a
electroreduction	[Cu(CH ₃ CN) ₄]ClO ₄ ^{22b}	applied electrode potential 150 V; T = 70 °C; C films	>1 h	DMSO/CH ₃ CN	Cu, O, H, and C	electroreduction	100 ^a
microwave assisted reduction	several ^{23b} [Cu(RCOO) ₂]	power 500 W; T = 136–170 °C; N ₂ bubbling	>1 h	pentanol, hexanol, or heptanol	No	alcohols	2–3 and 5–6 ^a
irradiation	CuSO ₄ ·5H ₂ O ^{24b}	electron beam irradiation (350 kGy)	hours	IsoPrOH/PVA/H ₂ O, pH = 5–9	no	e ⁻ _(aq)	5–50 ^a
metallic vapor synthesis	Cu(acac) ₂ ^{26b}	CVD reactor system, encapsulated in SBA-15	~4 h		no	H ₂	<16 ^a
chemical reductions	Cu(CH ₃ COO) ₂ PAMAM dendrimers ^{28b}	vigorously stirring; without O ₂	hours	water or MeOH	yes	N ₂ H _{4(aq)}	2–4 ^b
	Cu(NO ₃) ₂ ^{28c}	one-phase system; thiolates	fast	THF	Cu ₂ O	NaBH ₄ and LiB(Et) ₃ H	1–2 ^a
	CuCl ₂ ·2H ₂ O ^c	bubbling Ar gas, RT	instantaneous	ethylene glycol	no	NaBH ₄	9.5 ^a

^a HR-TEM size determination. ^b Other size determination method. ^c This work, RT = room temperature.

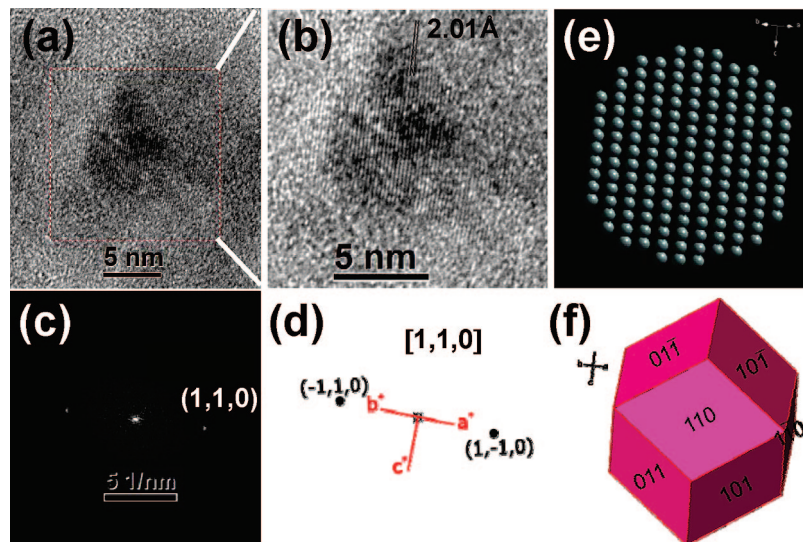


Figure 2. (a) HR-TEM micrograph of ZVI NPs stabilized with TEA (after 1 day) from FeBr_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M), and TEA (2×10^{-2} M) in EG. (b) Magnification of a single nanocluster. (c) The FFT image with calculated d_{hkl} from the enlarged nanoparticle exhibits the (110) family planes. (d) Simulated reciprocal lattice reflections from a NP oriented in $\langle 110 \rangle$ projection (*CaRine* software, version 3.1). (e and f) Crystalline habit simulated in the same projection by *Shape Demo* software, version 7.2, and *Diamond Demonstration*, version 3.1e, respectively.

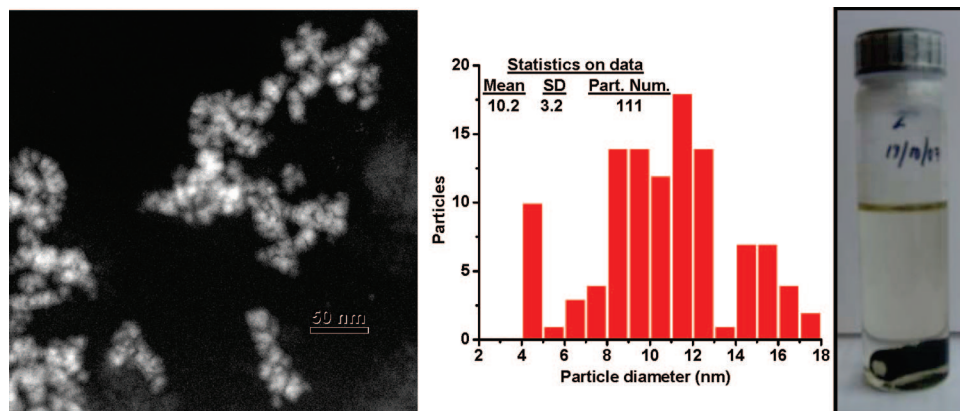


Figure 3. Z-Contrast of ZVI nanocrystallites (after 1 day) prepared from FeBr_2 (2×10^{-3} M), NaBH_4 (2×10^{-2} M), and TEA (2×10^{-2} M) in EG, the corresponding particle size distribution histogram, and a ZVI dispersion picture.

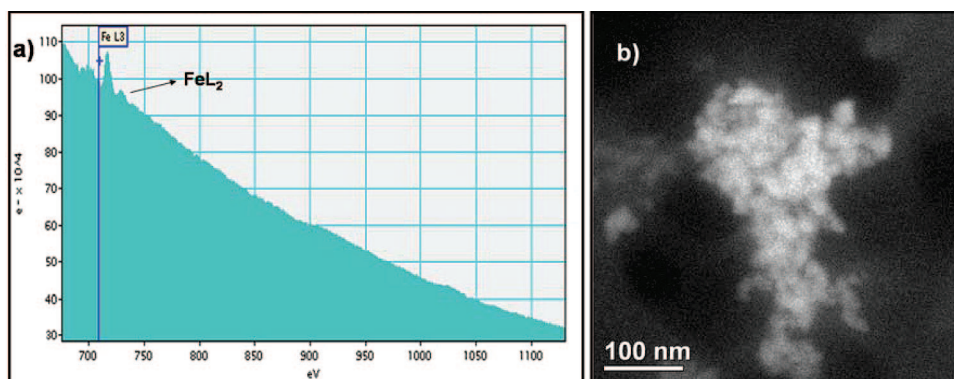


Figure 4. (a) EELS spectrum from the zone illustrated in part b. (b) HAADF image from a general zone of ZVI NPs, after 1 day of synthesis.

It is important to stress that, in both tables, the general synthesis procedures in this paper are included in the last row data.

Most reported synthesis methods are complicated and involve vacuum or anaerobic conditions. They take place under non-standard reaction conditions, yielding not very stable particles

of small enough sizes and usually include metal oxide coating layers. Other synthesis pathways use bulky surface protectors^{9,12h,18a-c,20b,22b,28a-g} that avoid the oxidation of the metallic particle but, at the same time, block the surface, thus restricting their applications. However, there is no doubt that a capping agent is necessary to avoid oxidation and aggregation of the

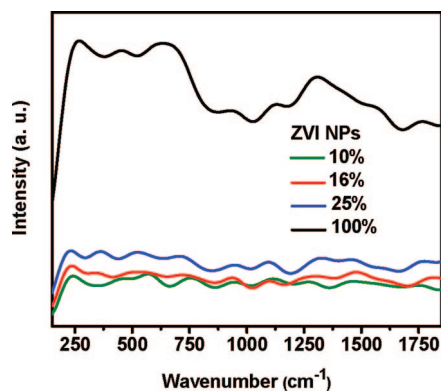


Figure 5. Effect of laser power on Raman spectra of TEA stabilized ZVI NPs (after 1 day) prepared from FeBr_2 (1×10^{-2} M), NaBH_4 (1×10^{-1} M), and TEA (1×10^{-1} M).

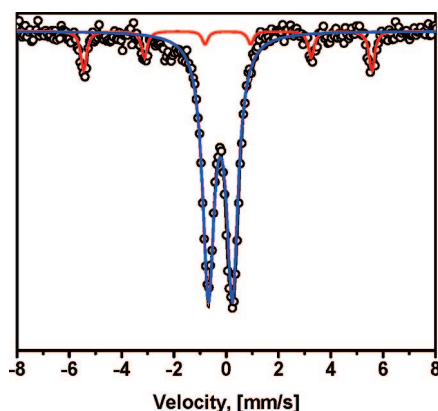


Figure 6. ZVI NP Mossbauer spectra, obtained at room temperature from FeBr_2 (1×10^{-2} M), NaBH_4 (1×10^{-1} M), and TEA (1×10^{-1} M) in EG after 1 month.

nanoparticles. Besides, the solvent selection is essential in the NP synthesis because it strongly influences the reaction time, the size of the formed particles, and their stability.^{28j}

Here, it is convenient to emphasize that many of the ZV M NP applications depend on their large specific surface areas. In the particular case of ZVI particles, with sizes under 100 nm with wide distributions, they are expected to be produced in large scale by a variety of vendors and shipped as highly concentrated slurries to contractors. Frequently, the information provided by these suppliers about the stability, morphology, and chemical composition of their ZVI particles is absent or, at least, incomplete. Therefore, one of the most important challenges in this subject is to improve the quality and stability of the iron and copper nanoclusters, avoiding the oxide coating formation on the surfaces of very small metallic nanoparticles.

In this paper, an instantaneous one-pot and one-step synthesis method to obtain air-stable zerovalent iron or copper nanoparticles from colloidal dispersions at room temperature is reported. ZV M NP preparation was carried out in ethylene glycol, which is a reducing agent and which also acts as a particle stabilizer. Additionally, EG is an environmental friendly reaction medium. In order to reinforce the stability of the ZV M nanoclusters, triethylamine was used as a nanoparticle capping agent. This paper also includes the full characterizations of both types of ZV M nanoclusters.

Experimental Section

Materials. Copper chloride dihydrate, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5% J. T. Baker), sodium borohydride, NaBH_4 (98% Aldrich),

TABLE 3: Mossbauer Parameters, at Room Temperature, of ZVI NPs in Powder

isomer shift, δ^a (mm/s)	quadrupole splitting, Δ (mm/s)	hyperfine magnetic field, B_h (T)
0	0	33.3
-0.05	0.6	0

^a Rotative to α -iron.

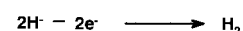
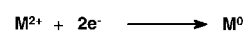
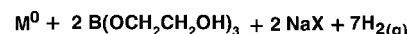
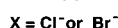
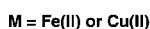
iron(II) bromide, FeBr_2 (98% Aldrich), this salt was used as an iron precursor due to its low hydrolysis degree in comparison with other commercial Fe(II, III) sources. Triethylamine, TEA (99.5% Aldrich). Ethylene glycol, EG (99.9% J. T. Baker). EG was dried overnight with 4 Å mean pore size zeolite and then heated at 70 °C for 40 min and bubbled with argon for 15 min before the synthesis. The remaining chemical reagents were used as received.

Some of the more remarkable EG physical and chemical properties are the following: its dielectric constant value ($\epsilon = 37.4$ at 25 °C) and relatively high dipole moment (2.2 D) that allow the metallic salt precursor dissolution. High density (1.1132 g/mL) and high viscosity (17.33 mPa·s at 25 °C) favor the stability of the colloidal dispersions and slow diffusion processes, preventing nanoparticle aggregation or crystal growth mechanisms.

Synthesis of ZVI NPs. A 0.01078 g portion of FeBr_2 was dissolved in 15 mL of EG, under vigorous stirring and argon bubbling, at room temperature. Then, 0.01890 g of NaBH_4 dissolved in 8.75 mL of EG was added to the reaction mixture. Instantaneously, a black dispersion of ZVI NPs with gas evolution (molecular hydrogen) was obtained. In order to increase the stability of these NPs, 1.25 mL of 1 M TEA in EG was added to the ZVI dispersion. These stabilized NPs were separated by centrifugation and washed three times with methanol (previously dried in 4 Å zeolites and bubbled with argon for 10 min in order to eliminate the dissolved molecular oxygen). Finally, the resulting black powder was vacuum-dried.

Synthesis of ZV Cu NPs. A 0.00213 g portion of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 15 mL of EG under vigorous stirring and argon bubbling, at room temperature. Then, 0.00473 g of NaBH_4 dissolved in 10 mL of EG was added. The colorless solution immediately turned black due to ZV Cu NP formation together with molecular hydrogen evolution. Once again, in order to increase the stability of ZV Cu NPs, 0.13 mL of 1 M TEA in EG was added to the dispersion. The NPs were separated by centrifugation, following the above-described ZVI nanocrystallite purification procedure.

Suggested General Reaction Scheme. The synthesis of zerovalent nanoparticles was carried out by a redox reaction through the oxidation of hydride ions to molecular hydrogen and the reduction of cations to zerovalent metal, as is shown in the following general chemical equation:



In this chemical pathway, an important step is the formation of $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, from EG and sodium borohydride. Two

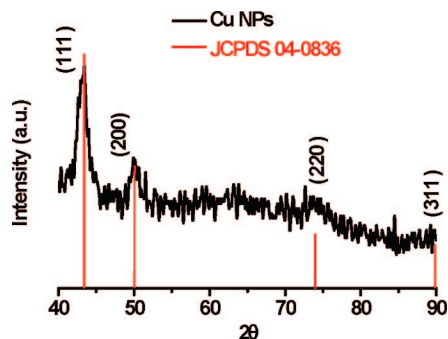


Figure 7. X-ray diffraction pattern of ZV Cu nanoclusters obtained from $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M), and TEA (5×10^{-3} M), after 3 days of storage.

reaction mechanisms have been reported. The first involves the synthesis of $\text{NaB}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ ²⁹ as an intermediary species. The second is related to B_2H_6 (diborane) generation.^{28j} It is important to point out that, in both ZV M particle cases, we have added an excess of NaBH_4 in order to guarantee the complete reduction of the M(II) ions. Moreover, under such reaction conditions, the evolution of molecular hydrogen takes place, increasing the reducing character of the reaction medium. The secondary products, such as $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ and NaX , probably were eliminated during the NP purification procedure. These side products are absent in the corresponding TEM images and X-RD patterns.

Instrumentation. High-resolution transmission electron microphotographs (HR-TEM) were obtained in a JEOL 2010 FasTEM analytical microscope, operating at 400 kV, by deposition of a drop of the corresponding dispersion onto 200 mesh copper grids coated with carbon/collodion layers, and processed with *Digital Micrograph 1.2* software. The HR-TEM images were used to obtain the particle size distributions. The chemical composition of the iron NPs was analyzed through a *Gatan Image Filter* (GIF) detector, and the EELS spectrum was acquired in diffraction mode at 200 KeV. *Diamond Demonstration version 3.1* software was downloaded from <http://www.crystalimpact.com/diamond/>. In the same manner the *Shape version 7.2* software was downloaded from <http://www.shapesoftware.com>.

The XRD pattern was recorded in a Siemens (D5000) diffractometer with Cu ($K_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation. Raman spectra were obtained using an Almega XR Dispersive Raman spectrometer. An Olympus microscope (BX51) and an Olympus $\times 50$ objective ($\text{NA} = 0.80$) were used for focusing the laser on the sample, to a spot size of $\sim 1 \mu\text{m}$, and for collecting the scattered light, a charge-coupled device (CCD) detector was used, thermoelectrically cooled to $-50 \text{ }^\circ\text{C}$. The Raman spectra were accumulated over 80 s with a resolution of $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. The excitation source was of 532 radiation from a Nd:YVO₄ laser (frequency-doubled). The incident laser power was from 0.1 to 100 mW. Mossbauer spectra were recorded at room temperature with a ⁵⁷Co in Rh source, using a constant acceleration spectrometer (from Wissel, Germany) operated in the transmission mode. All spectra were fitted using an iterative least-squares minimization algorithm and pseudo-Lorentzian line shapes³⁰ to obtain the values of isomer shifts (δ), quadrupole splitting (Δ), line width (Γ), and relative area (A). The isomer shift values are reported relative to sodium nitroprusside.

Results and Discussion

The present chemical reduction method for synthesizing ZV M NPs is easy, fast, and inexpensive. The resulting ZVI and

ZV Cu NP powdered samples are air stable for 3 weeks; after that time, oxide formation on the nanoparticle surfaces is observed. In spite of the TEA, a relatively weak bond with zerovalent iron nanoparticles was formed; the presence of this ammine during the NP synthesis is important, because this capping organic monodentate ligand helps the ZV NP stabilization. In the absence of TEA, we have observed surface oxidation of ZVI and ZV Cu NPs when they remain suspended in EG, after 1 week. It is possible that, after methanol washes, most TEA is removed from the zerovalent metal nanoparticle samples.

The ZVI NPs were characterized by X-ray diffraction powder. In order to record an unquestionable X-ray diffraction pattern of a zerovalent iron nanocrystalline sample, it was necessary to increase 5 times the FeBr_2 salt concentration; consequently, it was possible to collect enough amount of powder. Figure 1 shows the characteristic reflection peaks for the $\alpha\text{-Fe}^0$ body-centered cubic (bcc) phase, corresponding to the planes (110), (200), and (211) at 44.7, 65.2, and 82.3, 2θ values, respectively (JCPDS File # 06-0696). In this case, no reflection peaks due to impurities are observed in the XRD pattern. It is convenient to comment that, in this particular sample, the analyzed powder is constituted by large sized ZVI NP aggregates, as corresponds to the well defined sharp picks of this XRD pattern.

Selected HR-TEM micrographs of TEA stabilized ZVI NPs (in Figure 2a and magnified in Figure 2b) and its corresponding fast Fourier transform (FFT) image (Figure 2c) confirm the presence of the $\alpha\text{-Fe}$ body-centered cubic (bcc) phase (JCPDS # 06-0696). The corresponding reciprocal lattice in the $\langle 110 \rangle$ projection was simulated using the *CaRine* software, version 3.1, which matched very well with the reflection obtained in the FFT, Figure 2d. In Figure 2e is shown a nanoparticle simulation (using *Diamond* software) which exhibits the $\langle 110 \rangle$ projection related to this atomic array. Also, a zerovalent iron crystalline habit was simulated, using data from the preceding micrograph, by the *Shape Demo* software, Figure 2f. An additional TEM image of ZVI NPs where it is possible to appreciate their size and shape is shown in Supporting Information Figure S1. The average diameter of 10.2 nm ($\text{SD} \pm 3.3$ nm) was obtained from 111 counted crystallites from the ZVI NPs Z-contrast TEM micrograph, exhibited in Figure 3. Moreover, the spectrum of electron energy loss spectroscopy (EELS) obtained from a single iron nanoparticle reveals the characteristic peak of Fe at 708 eV ($L_{2,3}$ -edge) and the typical EELS profile of iron was observed, Figure 4a. Besides, the corresponding O K edge from iron oxides at 532 eV was not detected. The corresponding mapping image obtained with the Gatan image filter (GIF) prism for iron is shown in Figure 4b. In this case, it is clear that the amorphous carbon support does not appear in the image while the agglomerated iron zone is bright. All of these TEM results support the formation of zerovalent iron nanoclusters without any detectable amount of iron oxides/hydroxides.

In the last years, Raman spectroscopy has been extensively used in nanostructure characterization, in particular for those constituted by metallic oxides. In this sense, we carried out a Raman study on ZVI NPs at different laser powers in order to corroborate the sample purity. When 10, 16, and 25% laser power was employed, the sample remained unchanged and a Raman spectrum was not detected, Figure 5. While at 100% laser power, the color of the sample changed and the Raman bands, close to the iron oxide $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite), were observed. In contrast to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) and Fe_3O_4 (magnetite), the maghemite bands are not well defined and the picks resolution depends on the sample crystallinity.³¹ Once again,

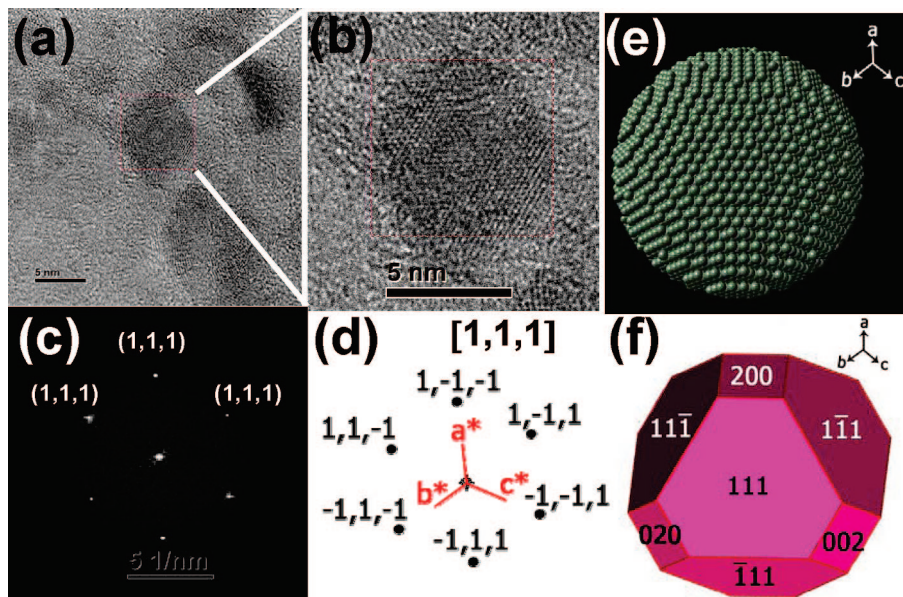


Figure 8. (a) HR-TEM micrograph of ZV Cu NPs stabilized with TEA (freshly prepared) from $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M), and TEA (5×10^{-3} M) in EG. (b) Magnification of a single nanoparticle. (c) FFT image with calculated d_{hkl} from the enlarged single nanocluster oriented along the 111 direction. (d) Simulated reciprocal lattice reflections from a NP oriented in κ projection (*CaRine* software, version 3.1). (e and f) Crystalline habit simulated in the same projection by *Shape Demo* software, version 7.2, and *Diamond Demonstration*, version 3.1e, respectively.

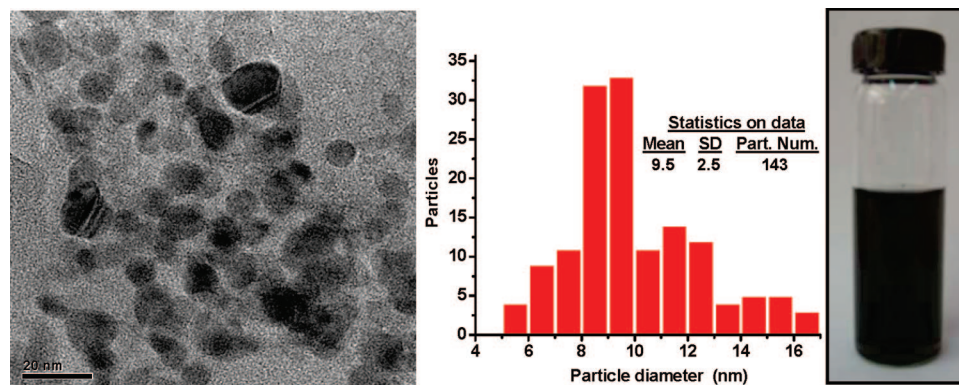


Figure 9. TEM image of TEA stabilized ZV Cu NPs freshly prepared obtained from $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-4} M), NaBH_4 (5×10^{-3} M), and TEA (5×10^{-3} M) in EG, their corresponding particle size distribution histogram, and a ZV Cu dispersion picture.

TABLE 4: Estimated Characteristics of ZVI and ZV Cu NPs from Size Distribution Data

metal	nanoparticle concentration (particles/mL)	total surface (m^2)	surface/volume ratio (m^{-1})
copper	6.52×10^{12}	0.049	5.5×10^2
iron	2.04×10^{13}	0.18	5.5×10^8

this is a solid experimental support related to the high purity of the metallic iron NPs synthesized by this method.

A ZVI NP Mössbauer spectrum was recorded after 1 month of their synthesis, Figure 6. The general profile of this spectrum indicates the existence of two NP populations. The doublet, taking in account the isomeric shift values, corresponds to the smaller superparamagnetic particles (5–10 nm in diameter), whereas the sextuplet is related to the large nanoparticles (> 10 nm in diameter) with ferromagnetic coupling as it is shown in Table 3.³²

In summary, XRD patterns, TEM and HR-TEM micrographs, as well as Raman and Mossbauer spectra are clear evidence of the purity and small sizes of the zerovalent iron nanoparticles synthesized by this method.

This general synthesis pathway also is useful to prepare other metallic nanomaterials such as ZV Cu NPs. The X-ray diffraction pattern of the copper nanoparticles obtained in this work fits perfectly with the face-centered cubic (*fcc*) copper (JCPDS File # 04-0836), Figure 7. Under such conditions, no reflection peaks due to cupric oxide (CuO) or cuprous oxide (Cu_2O) were detected. The estimated average crystallite size, using the Scherrer equation, is 5.5 nm.

A typical HR-TEM micrograph of TEA stabilized ZV Cu NPs is shown in Figure 8a and b. In this case, its corresponding FFT image (Figure 8c) shows preferential exposed planes along (111) ($d_{111} = 0.209$ nm) of the copper (*fcc*) phase (JCPDS # 04-0836). The reciprocal lattice (Figure 8d) in the $\langle 111 \rangle$ projection (using the *CaRine* software), an atomic array simulation using the same projection (employing the *Diamond* software), and their crystalline habit (utilizing the *Shape Demo* software) are also displayed (Figure 8e and f).

Well-dispersed ZV Cu NPs with a closed spherical shape are observed in a representative TEM micrograph, Figure 9. From 143 counting particles, an average diameter of 9.5 nm (SD = 2.5 nm) was computed. This result agrees with those obtained

from the corresponding XRD pattern. These TEM results hold up the presence of zerovalent copper nanoclusters free of any copper oxide shells.

Table 4 summarizes the calculated parameters of the ZVI and ZV Cu nanoparticle dispersions from particle size distribution histograms displayed in Figures 3 and 9, respectively. These variable values were calculated assuming spherical particles and taking into account the corresponding cell parameters ($a_{\text{Cu}} = 3.615 \text{ \AA}$ and $a_{\text{Fe}} = 2.866 \text{ \AA}$). The starting iron and copper salt concentrations were 2×10^{-3} and $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, respectively.

The results suggest that these zerovalent metal clusters, considering their produced quantities and properties (total surface and surface/volume ratio), might be used as efficient catalytic species. The computation methodology of ZV M NP parameters displayed in Table 4 is included as Supporting Information.

Once we had synthesized and fully characterized high-quality ZVI and ZV Cu NP samples, we decided to test their catalytic properties. At the present time, research related to the phosphodiesterolytic activity of ZVI NPs and the catalytic role of ZV Cu NPs in the iodobenzene condensation reaction (Ullman's reaction) is in progress.

Conclusion

We have established an inexpensive, fast, dependable, and general synthesis method to prepare zerovalent metal nanoparticles. This reaction system involves the following: (i) a common reducing agent and usual divalent metallic salts, (ii) an environmentally friendly, low-cost, and particle stabilizing solvent, and (iii) a weakly attached nitrogen donor ligand as a capping agent. The experimental evidence suggests that the tiny iron and copper NPs are free of any metallic oxide surface coating. Then, the most important results are the high purity of the metallic nanoparticles and their air stability. In addition, this synthesis pathway allows preparing large amounts of pure ZV M NPs in a short time. Up until today, this synthesis method has been applied successfully for obtaining other metallic nanoparticles, such as cobalt and nickel, without any oxide shell; see Supporting Information Figure S2.

Acknowledgment. The authors would like to thank Mr. Luis Rendon for his valuable assistance in the HR-TEM image recording. Authors also want to express their gratitude to Dr. R. Sato-Berru for the Raman spectra record. One of us, M.V.-O., wants to thank DGEP-UNAM for the Ph.D. scholar fellowship. D.D. manifests his thankfulness to Dr. Inti Zumeta-Dube for his valuable discussions concerning this paper. This research was granted by CONACyT (Project E43662) and DGAPA UNAM (PAPIIT project IN100907).

Supporting Information Available: A TEM micrograph of TEA stabilized ZVI NPs is shown. Synthesis of TEA stabilized ZV Ni nanoparticles in EG is described, and a HR-TEM micrograph and its corresponding FFT image are displayed. An approximated method for calculating the surface/volume ratio and total number of particles is described. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

(1) (a) Roy, H. M.; Wai, C. M.; Yuan, T.; Kim, J.; Marshall, W. D. *Appl. Catal., A* **2004**, *271*, 137. (b) Kamat, P. J.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Nanotoday* **2007**, *2*, 18. (c) Gonorov, A. O.; Richardson, H. H. *Nanotoday* **2007**, *2*, 30. (d) Lien, H. L.; Jhuo, Y.; Chen, L. *Environ. Eng. Sci.* **2007**, *24*, 21. (e) Beach, D. B.; Rondinone, A. J.; Sumpter, B. G.; Labinov, S. D.; Richards, R. K. *J. Energy Resour. Technol.* **2007**, *129*, 29.

(2) *Metal Clusters at Surfaces-Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry*; Meiwes-Broer, K.-H., Ed.; Springer-Verlag: Berlin and Heidelberg, 2000; pp 1–35.

(3) Huber, D. L. *Small* **2005**, *1*, 1482.

(4) Basu, S.; Chakravorty, D. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 380.

(5) (a) Grigorieva, N. A.; Grigoriev, S. V.; Eckerlebe, H.; Eliseev, A. A.; Napolskii, K. S.; Lukashin, A. V.; Tretyakov, Y. D. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *300*, e342. (b) Bodker, F.; Morup, S.; Linderroth, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140–144*, 373. (c) Yu, J.-H.; Lee, D.-W.; Kim, B.-K.; Jang, T. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *304*, e-16. (d) Carpenter, E. E. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225*, 17. (e) Yang, C.; Xing, J.; Guan, Y.; Liu, J.; Liu, H. *J. Alloys Compd.* **2004**, *385*, 283.

(6) Xue, W.; Qiu, H.; Fang, K.; Li, J.; Zhao, J.; Li, M. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 833.

(7) (a) Guo, L.; Huang, Q.; Li, X.; Yang, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1661–1665. (b) Guo, L.; Huang, Q.; Li, X.; Yang, S. *Langmuir* **2006**, *22*, 7867.

(8) (a) Liu, Y.; Majetich, S.; Tilton, R. D.; Scholl, D. S.; Lowry, G. V. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1338. (b) Li, X.; Elliott, D. W.; Zhang, W. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *31*, 111. (c) Kim, H.; Lee, Y.; Shin, H.; Yang, J. *Desalination* **2008**, *223*, 212. (d) Ponder, S.; Darab, J.; Mallouk, T. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2564. (e) Elliot, D. W.; Lien, H.-L.; Zhang, W.-x. *Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) for Site Remediation. In Environmental Applications of Nanomaterials. Synthesis, Sorbents and Sensors*; Fryxell, G. E., Cao, G., Eds.; Imperial College Press: London, 2007; pp 25–48. (f) Li, A.; Tai, C.; Zhao, Z.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Hang, G.; Hu, J. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 6841. (g) Bokare, A. D.; Chikate, R. C.; Rode, C. V.; Paknikar, K. M. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 7437. (h) Li, X.-q.; Zhang, W.-x. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6939. (i) Li, X.-Q.; Cao, J.; Zhang, W.-x. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2131. (j) Tsai, T. T.; Kao, C. M.; Yeh, T. Y.; Lee, M. S. *Pract. Period. Hazard., Toxic, Radioact. Waste Manage.* **2008**, *12*, 116–126. (k) Poder, S. M.; Darab, J. G.; Bucher, J.; Caulder, D.; Craig, I.; Davis, L.; Edelstein, N.; Lukens, W.; Nitsche, H.; Rao, L.; Shuh, D. K.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 479. (l) Nollet, H.; Lutgen, P.; Verstraete, W. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 517. (m) Wu, L.; Shamsuzzoha, M.; Ritchie, S. M. C. *J. Nanopart. Res.* **2005**, *7*, 469. (n) Kanel, S. R.; Manning, B.; Charlet, L.; Choi, H. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1291. (o) Sohn, K.; Kang, S. W.; Ahn, S.; Woo, M.; Yang, S.-K. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5514.

(9) (a) Tanabe, K. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4573. (b) Roque, J.; Poolton, N. R. J.; Molera, J.; Smith, A. D.; Pantos, E.; Vendrell-Saz, M. *Phys. Status Solidi* **2006**, *243*, 1337.

(10) Garitaonandia, J. S.; Insausti, M.; Goikolea, E.; Suzuki, M.; Cashion, J. D.; Kawamura, N.; Ohsawa, H.; Gil de Muro, I.; Suzuki, K.; Plazaola, F.; Rojo, T. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 661.

(11) You, O. T.; Niwa, O.; Tomita, M.; Ando, H.; Hirono, S. *Chem. Sens.* **2002**, *18* (Suppl. A), 139.

(12) (a) Haq, S.; Carew, A.; Raval, R. *J. Catal.* **2004**, *221*, 204. (b) Rostovshchikova, T. N.; Smirnov, V. V.; Kozhevnikov, V. M.; Yavsin, D. A.; Zabelin, M. A.; Yassievich, I. N.; Gurevich, S. A. *Appl. Catal., A* **2005**, *296*, 70. (c) Tu, C.-H.; Wang, A.-Q.; Zheng, M.-Y.; Wang, X.-D.; Zhang, T. *Appl. Catal., A* **2006**, *297*, 40. (d) Haq, S.; Raval, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3641. (e) Panigrahi, S.; Kundu, S.; Basu, S.; Praharaj, S.; Jana, S.; Pande, S.; Ghosh, K. S.; Pal, A.; Pal, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1612. (f) Lin, C.-J.; Lo, S.-L.; Liou, Y.-H. *Chemosphere* **2005**, *59*, 1299. (g) Ibraheem, O. A. *Mater. Sci. Eng., A* **2007**, *459*, 294. (h) Sarkar, A.; Mukherjee, T.; Kapoor, S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3334. (i) Vukojevic, S.; Trapp, O.; Grunwaldt, C.; Schuth, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7978.

(13) (a) Liou, Y.-H.; Lo, S.-L.; Lin, C.-J. *Water Res.* **2007**, *411*, 1705. (b) Haq, S.; Raval, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3641.

(14) (a) Cioffi, N.; Torsi, L.; Ditaranto, N.; Tantillo, G.; Ghibelli, L.; Sabbatini, L.; Blevé-Zacheo, T.; D'Alessio, M.; Zambonin, G.; Traversa, E. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5255. (b) Yoon, K.; Byeon, J.; Park, J.; Hwang, J. *Sci. Total Environ.* **2007**, *373*, 572.

(15) (a) Suslick, K.; Fang, M.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960. (b) Khalil, H.; Mahajan, D.; Rafailovich, M.; Gelfer, M.; Pandya, K. *Langmuir* **2004**, *20*, 6896.

(16) Lee, D. W.; Yu, J. H.; Jang, T. S.; Kim, B. K. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2124.

(17) (a) Burke, N. A. D.; Stover, H. D. H.; Dawson, F. P. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4752. (b) Farrell, D.; Majetich, S. A.; Wilcoxon, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11022. (c) Peng, S.; Wang, C.; Xie, J.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10676.

(18) (a) Margeat, O.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Respaud, M. *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 71. (b) Huang, K.-C.; Ehrman, S. H. *Langmuir* **2007**, *23*, 1419. (c) Sun, Y.-P.; Li, X.-Q.; Zhang, W.-X.; Wang, H. P. *Colloids Surf., A* **2007**, *308*, 60. (d) Saleh, N.; Phenrat, T.; Sirk, K.; Dufour, B.; Ok, J.; Sarbu, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R. D.; Lowry, G. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2489. (e) Giri, S.; Ganguli, S.; Bhattacharya, M. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *182*, 345. (f) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Renaud, P.; Fejes, P. *Science* **2004**, *303*, 821. (g) Cao, J.; Clasen, P.;

- Zhang, W.-X. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 3238. (h) Sun, Y.-P.; Li, X.-Q.; Cao, J.; Zhang, W.-X.; Wang, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *120*, 47.
- (19) Perdersen, D. B.; Wang, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17493.
- (20) (a) Dhas, N. A.; Raj, C. P.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1446. (b) Salkar, R. A.; Jeevanandam, P.; Kataby, G.; Aruna; Koltypin, Y.; Palchik, O.; Gedanken, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 893.
- (21) (a) Lisiecki, I.; Billoudet, F.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4160. (b) Salzemann, C.; Lisiecki, I.; Urban, J.; Pileni, M. P. *Langmuir* **2004**, *20*, 11772. (c) Cason, J. P.; Miller, M. E.; Thompson, J. B.; Roberts, C. B. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2297. (d) Cason, J. P.; Roberts, C. B. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1217. (e) Kitchens, C. L.; McLeon, M. C.; Roberts, C. B. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11331.
- (22) (a) Huang, L.; Jiang, H.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Zhang, P. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 262. (b) Yu, L.; Sun, H.; He, J.; Wang, D.; Jin, X.; Hu, X.; Chen, G. Z. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1374. (c) Yu, Y.; Chen, C.-H.; Wang, C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4176.
- (23) (a) Zhu, H.-T.; Zhang, C.-Y.; Yin, Y.-S. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 3079. (b) Nakamura, T.; Tsukahara, Y.; Sakata, T.; Mori, H.; Kanbe, Y.; Bessho, H.; Wada, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 224. (c) Zhu, H.-T.; Zhang, C.-Y.; Yin, Y.-S. *J. Cryst. Growth* **2004**, *270*, 722. (d) Song, Y.; Doomes, E. E.; Prindle, J.; Tittsworth, R.; Hormes, J.; Kumar, C. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9330.
- (24) (a) Chen, Q.; Shen, X.; Gao, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 491. (b) Zhou, F.; Zhou, R.; Hao, X.; Wu, X.; Rao, W.; Chen, Y.; Gao, D. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 169.
- (25) Chan, G. H.; Zhao, J.; Hicks, E. M.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1947.
- (26) (a) Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I.; Brown, D. P.; Jokiniemi, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11067. (b) Zhang, Y.; Lam, F. L.-Y.; Hu, X.; Yan, Z.; Sheng, P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12536. (c) Vitulli, G.; Bernini, M.; Bertozzi, S.; Pitzalis, E.; Salvadori, P.; Coluccia, S.; Martra, G. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1183. (d) Liu, Z.; Bando, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 303.
- (27) Athanassiou, E. K.; Grass, R. N.; Stark, W. J. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1668.
- (28) (a) Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 367. (b) Balogh, L.; Tomalia, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355. (c) Chen, S.; Sommers, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8816. (d) Athawale, A. A.; Katre, P. P.; Kumar, M.; Majundar, M. B. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *91*, 507. (e) Mott, D.; Galkowski, J.; Wang, L.; Luo, J.; Zhong, C. *Langmuir* **2007**, *23*, 5740. (f) Song, X.; Sun, S.; Zhang, W.; Yin, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 463. (g) Wu, S.; Chen, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 165. (h) Jana, N. R.; Wang, Z. L.; Sau, T. K.; Pal, T. *Res. Commun.* **2000**, *79*, 1367. (i) Khanna, P. K.; Gaikwad, S.; Adyapak, P. V.; Singh, N.; Marimuthu, R. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4711. (j) Jackelen, A. L.; Jungbauer, M.; Glavee, G. N. *Langmuir* **1999**, *15*, 2322. (k) Kapoor, S.; Joshi, R.; Mukherjee, T. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 443. (l) Kanninen, P.; Johans, C.; Merta, J.; Kontturi, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 88. (m) Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311*, 417.
- (29) Kim, P.; Joo, J. B.; Kim, W.; Kim, J.; Song, I. K.; Yi, J. J. *Power Sources* **2006**, *160*, 987.
- (30) Vanderberghe, R. E.; De Grave, E.; de Bakker, P. M. A. *Hyperfine Interact.* **1994**, *83*, 29.
- (31) De Faria, A. D. L.; Silva, S. V.; Oliveira, M. T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873.
- (32) (a) Vasil'eva, E. S.; Tolochko, O. V.; Semenov, V. G.; Volodin, V. S.; Kim, D. *Tech. Phys. Lett.* **2007**, *33*, 40. (b) Schroder, C.; Bailey, B.; Klingelhofer, G.; Saudigel, H. *Planet. Space Sci.* **2006**, *54*, 1622. (c) David, B.; Schneeweiss, O.; Santavá, E.; Alexandrescu, R.; Morjan, I. *Acta Phys. Pol., A* **2008**, *113*, 561.

JP802773R

