



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MEDIANTE  
UN SISTEMA DE ARCO PULSADO SUMERGIDO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICA**

**P R E S E N T A:**

**CELIA LUZ ROJO BLANCO**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. STEPHEN MUHL**

**2016**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## Hoja de datos del jurado

### 1. Datos de la alumna

Rojo  
Blanco  
Celia Luz  
55 77 11 63  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
306215346

### 2. Datos del tutor

Dr  
Stephen  
Muhl  
Saunders

### 3. Datos del sinodal 1

Dr  
Mayo  
Villagrán  
Muniz

### 4. Datos del sinodal 2

Dr  
Guillermo  
Santana  
Rodríguez

### 5. Datos del sinodal 3

Dra  
Citlali  
Sánchez  
Aké

### 6. Datos del sinodal 4

Dr  
Eduardo  
Andrade  
Ibarra

### 7. Datos del trabajo escrito

Síntesis de nanopartículas metálicas mediante un sistema de arco pulsado sumergido  
111 p  
2016

*Ítaca te dio el bello viaje.  
Sin ella no habrías emprendido el camino.  
Pero no tiene más que darte.*

*Y si pobre la encuentras, Ítaca no te engañó.  
Así sabio como te hiciste, con tanta experiencia,  
comprenderás ya qué significan las Ítacas.*

Ítaca, Constatino Cavafis

## **Dedicatoria**

A mi mamá, por siempre ser el ejemplo a seguir.

A mis tías: Magda, Estela y Marce, por estar cuando se les ha necesitado.

A la maestra Margarita, por ser la mejor maestra que he tenido.

A mi papá, por ser mi papá. A mi tío Enrique, por compartir sus libros y sus conocimientos.

A mis amigos: los que llegaron, los que se fueron, los que volvieron y en especial a los que se han quedado.

## **Agradecimientos**

Al dr. Stephen Muhl, sin su apoyo este trabajo no sería posible.

A todos en el laboratorio por siempre ayudar cuando era necesario y por aguantar el láser usado para shadowgraph sin quedar ciegos en el proceso. A José Luis por el programa para mejorar las imágenes obtenidas del SEM, a Julián por compartir los electrodos de bismuto y a Julio por resolver algunas dudas sobre burocracia y referencias. Un agradecimiento especial a Ernesto, por toda la ayuda y las ideas.

Al ing. Hermilo Zarco, por siempre arreglar los desastres que a veces provocaban las malas conexiones y por enseñarme el uso del equipo.

A Josué Romero y a Omar Novelo, por su ayuda utilizando el SEM. A Adriana Tejeda, por el análisis de las muestras con el equipo Rigaku. Al dr. Canseco por su apoyo en la obtención del espectro de absorción.

A mis amigas historiadoras, Dara y Mar, por resolver mis dudas sobre cómo poner las referencias.

# Índice

<b>Motivación</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1 Propiedades de las nanopartículas metálicas.....	3
1.2 Breve historia de las nanopartículas.....	4
1.3 Aplicaciones de las nanopartículas metálicas.....	8
<b>Capítulo 2. Métodos de síntesis y caracterización de las nanopartículas metálicas</b>	<b>11</b>
2.1 Nucleación.....	11
2.2 Métodos de síntesis.....	12
2.2.1 Top Down.....	13
2.2.1.1 Molienda mecánica.....	14
2.2.1.2 Ultrasónico.....	15
2.2.2 Bottom Up.....	16
2.2.2.1 Descarga de arco .....	16
2.2.2.2 Descarga de arco sumergido.....	17
2.2.2.3 Depósito químico fase vapor.....	18
2.2.2.4 Sol-gel.....	20
2.3 Métodos de caracterización.....	21
2.3.1 Difracción de rayos X (XRD).....	21
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	23
2.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía (EDS).....	25
2.3.4 Espectroscopia: espectro de absorción.....	25

<b>Capítulo 3. Síntesis de nanopartículas</b>	<b>27</b>
3.1 Método de fabricación: arco pulsado sumergido.....	27
3.2 Descripción del equipo.....	27
3.3 Recolección de nanopartículas.....	33
3.4 Condiciones experimentales.....	35
3.5 Proceso de fabricación de las nanopartículas.....	37
<b>Capítulo 4. Métodos de caracterización de las nanopartículas</b>	<b>39</b>
4.1 Preparación de la muestra para su caracterización.....	39
4.1.1 Preparación para la caracterización por SEM.....	41
4.1.2 Preparación para la caracterización por XRD.....	43
4.2 Caracterización por SEM.....	44
4.3 Caracterización por EDS.....	44
4.4 Caracterización por XRD.....	45
4.5 Espectro de absorción.....	45
<b>Capítulo 5. Resultados y discusión de la caracterización de nanopartículas</b>	<b>46</b>
5.1 Caracterización por SEM: Resultados y discusión.....	46
5.2 Caracterización por EDS: Resultados y discusión.....	64
5.3 Caracterización por XRD: Resultados y discusión.....	72
5.4 Espectro de absorción: Resultados y discusión.....	74
5.5 Discusión general de los resultados de la caracterización.....	75
<b>Capítulo 6. Caracterización de la chispa producida en el sistema de arco pulsado sumergido</b>	<b>77</b>
6.1 Introducción.....	77
6.2 Caracterización utilizando una cámara rápida.....	80
6.3 Caracterización con shadowgraph.....	81

<b>Capítulo 7. Caracterización de la chispa producida en el sistema de arco pulsado sumergido: Resultados y discusión</b>	<b>83</b>
7.1 Discusión sobre los videos.....	84
7.2 Volumen de la burbuja: Resultados y discusión.....	90
7.3 Velocidad de expansión de la burbuja: Resultados y discusión.....	96
7.4 Discusión general.....	101
<b>Capítulo 8. Conclusiones</b>	<b>103</b>
<b>Referencias</b>	<b>106</b>

## Resumen

En el presente trabajo se describe el uso de un sistema de un arco pulsado de alta corriente para la preparación de nanopartículas de Fe-Bi de manera controlable. Para recolectar las nanopartículas se hicieron experimentos con el arco pulsado sumergido en agua, de manera que el flujo las arrastrara permitiendo su separación por sus características magnéticas, pesadas y ligeras. Sin embargo, al caracterizar las nanopartículas se encontró que las pesadas y ligeras tenían tamaños y composición similares y que la única diferencia fue que las pesadas caían por precipitación, mientras que las ligeras seguían el flujo del agua.

Posterior a la síntesis de nanopartículas, se realizó su caracterización estructural y morfológica, para lo que se utilizó: microscopía electrónica de barrido, SEM, espectrometría de rayos X por energía dispersiva, EDS, difracción de rayos X, XRD, y se obtuvo el espectro de absorción. Se observó un tamaño promedio entre 5 y 20 nm, que en las partículas pesadas y ligeras no había hierro, que en las magnéticas el porcentaje de bismuto fue bajo y en cada caso había un alto porcentaje de oxígeno. También se encontraron esferas menores a 1000 nm con núcleo de hierro cubiertas de bismuto.

Además, se tomaron varios videos con una cámara Phantom y mediante su análisis se estudió tanto el desarrollo de la chispa producida por el arco, como el volumen y la velocidad de crecimiento de la burbuja provocada por la chispa. El volumen máximo, al igual que la velocidad máxima, aumentó con la energía aplicada al sistema y mientras el volumen creció de manera lineal en el tiempo, para la velocidad se requirió un polinomio de segundo grado para hacer el ajuste. En cuanto a la evolución de la chispa, se observó que primero se expandió, llegó a un equilibrio, se contrajo y posteriormente volvió a expandirse antes de deshacerse.

## Motivación

Las nanopartículas siempre han existido y con el paso del tiempo sus aplicaciones han ido en aumento [1]. En un principio su uso fue inconsciente y si no fuera por algunos registros históricos, no se sabría cómo se sintetizaban [2]; actualmente se utilizan en varios campos, como en biología, catálisis, lubricación, óptica, medicina y telecomunicaciones, lo que ha provocado el surgimiento de varios métodos para su producción [3, 4]. Lo que se busca con estos métodos no es sólo tener un mejor control de la forma, el tamaño y otras características [5], sino que sea sencillo y de bajo costo.

El arco pulsado sumergido es una opción con muchas ventajas, entre las que están el bajo costo, lo amable que es con la naturaleza y que no requiere sistemas de vacío [6, 7]. Aunque tiene la desventaja de que al formarse las nanopartículas interactúan con el medio en el que están sumergidas, de manera que el producto final será un compuesto de los electrodos y el líquido [8].

A pesar de que se conoce de manera general el proceso con el que se forman las nanopartículas con este método [9], hay pocos estudios de los detalles, y no se han encontrado estudios sobre la caracterización del arco y la burbuja expansiva que produce, por lo que es de interés analizarlo.

# Capítulo 1

## Introducción

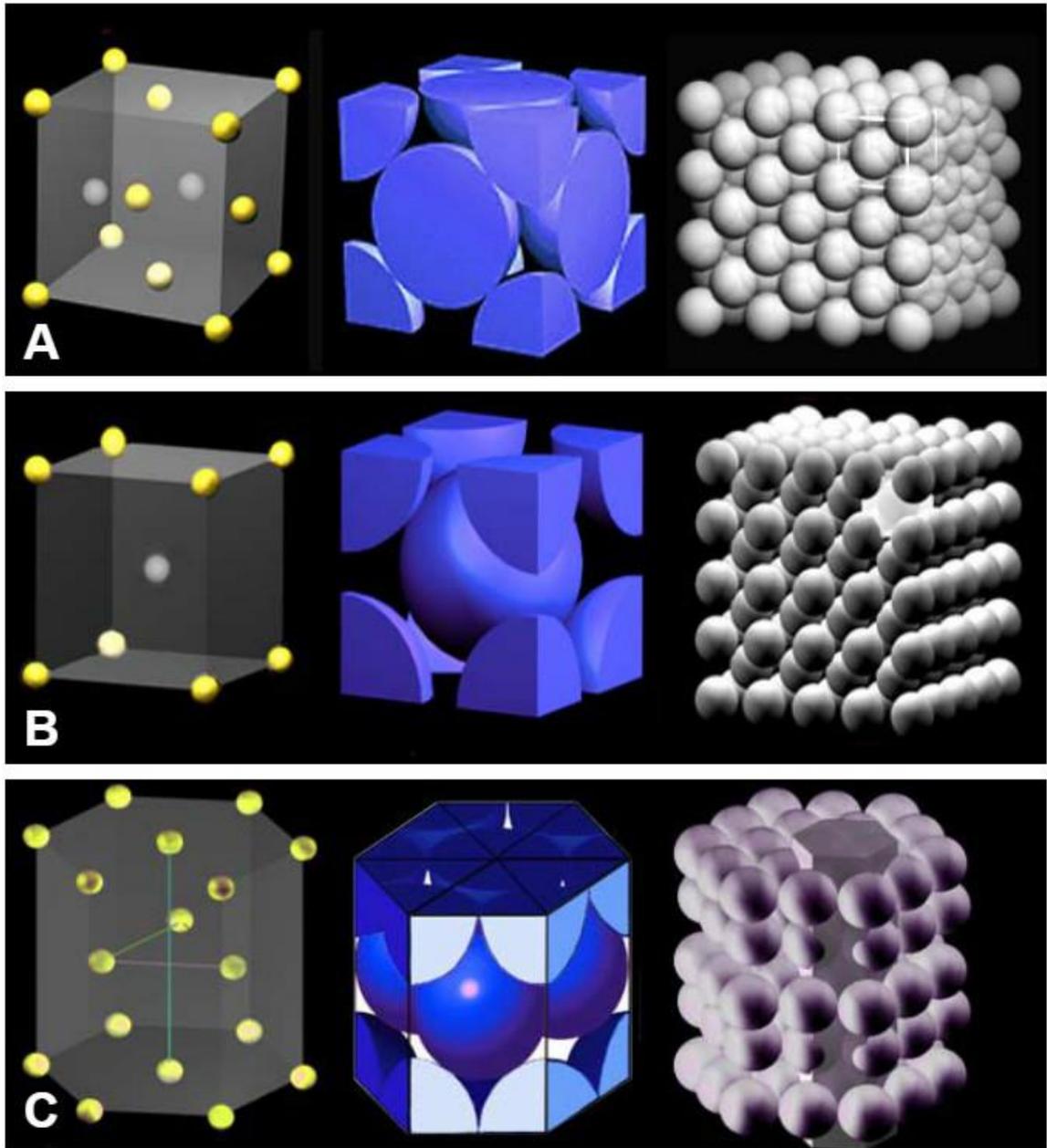
### 1.1 Propiedades de las nanopartículas metálicas

Una nanopartícula es el componente fundamental en la fabricación de una nanoestructura, y aunque es más pequeña que los cuerpos que obedecen las leyes de Newton, son más grandes que un átomo o una molécula que son descritos por la mecánica cuántica. Por definición, el tamaño de una nanopartícula tiene un rango de 1 nm a 100 nm [10].

Las nanopartículas metálicas tienen propiedades físicas y químicas diferentes a los metales macroscópicos, por ejemplo: puntos de fusión más bajos, propiedades ópticas específicas, resistencias mecánicas o magnetizaciones específicas [11].

Los átomos de los metales se acomodan en arreglos, lo que lo hace un material cristalino. Su estructura puede describirse con celdas, cuya forma depende del empaquetamiento atómico. Las celdas forman redes, que son arreglos periódicos de puntos en el espacio, con un grupo de átomos anclado a cada punto de la red, llamado base. En una celda unitaria se tiene sólo un punto de la red, de modo que en tres dimensiones hay siete posibles celdas unitarias y como los átomos pueden acomodarse de distintas formas en ellas, resulta que hay catorce diferentes redes. Éstas son las redes de Bravais [12].

Sin embargo, la mayoría de los metales tiene celdas unitarias del tipo cúbica centrada en el cuerpo (*BCC*, por sus siglas en inglés), cúbica centrada en las caras (*FCC*, por sus siglas en inglés) o hexagonal compacta (*HCP*, por sus siglas en inglés) (figura 1.1) [13].



**Figura 1.1:** Celdas unitarias tipo (A) cúbica centrada en el cuerpo (BCC), (B) cúbica centrada en las caras (FCC) y (C) hexagonal compacta (HCP). Créditos: Primary Metallic Crystalline Structures (BCC, FCC, HCP). NDT Resource Center. Copiado de: [https://www.nde-ed.org/educationresources/communitycollege/Materials/Structure/metallic\\_structures.htm](https://www.nde-ed.org/educationresources/communitycollege/Materials/Structure/metallic_structures.htm)

Cuando las nanopartículas se componen de dos o más metales algunas propiedades son distintas a las de las partículas de un solo metal. Algunos ejemplos son la magnetización y sus características ópticas. Este tipo de nanopartículas se puede subdividir en tres estructuras (figura 1.2): la aleación que existe de manera fortuita en un cristal, la estructura *core-shell* en la que el metal en el centro difiere del metal del recubrimiento, y *twinned-hemisphere* en la que dos hemisferios distintos están unidos [14].

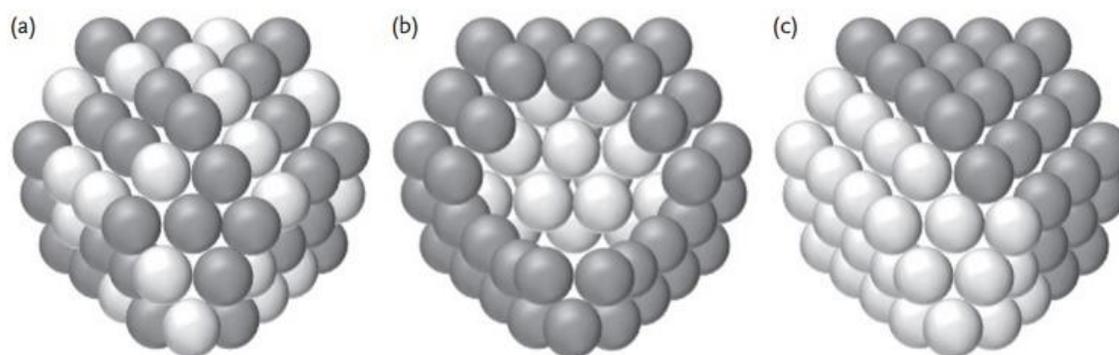


Figura 1.2: Estructuras de nanopartículas compuestas de dos o más metales: (a) Aleación, (b) Core-shell, (c) Twinned-Hemisphere. Créditos: Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Alemania. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, p. 17

## 1.2 Breve historia de las nanopartículas

Las nanopartículas no son necesariamente producidas en el laboratorio con métodos modernos para su síntesis, pues han existido en la naturaleza por mucho tiempo y su uso viene desde tiempos antiguos. Algunas nanopartículas orgánicas que existen naturalmente son las proteínas, los polisacáridos y los virus, mientras que en el caso de los compuestos inorgánicos se tienen oxihidróxidos de hierro, aluminosilicatos y metales, producidos en ocasiones por erupciones volcánicas, incendios, desgastes o procesos microbianos [15].

Se tienen registros de usos médicos del oro soluble, una solución coloidal de oro, alrededor del siglo V o IV A.C. en China y Egipto [16]. Durante el siglo IX aparecieron cerámicas vidriadas con decoraciones metálicas brillantes, donde las nanopartículas actuaban como pigmentos de colores. Estas decoraciones muestran propiedades ópticas interesantes, debido a la presencia de nanopartículas de plata y cobre dispersas en la capa más externa del vidrio. Otro ejemplo de la capacidad de las nanopartículas metálicas para colorear cristal se tiene en la Copa de Lycurgus, creada por los romanos en el siglo IV y en donde gracias a las nanopartículas de oro la copa se ve verde al ser iluminada por fuera y roja si la iluminación viene del interior (figura 1.3) [17].



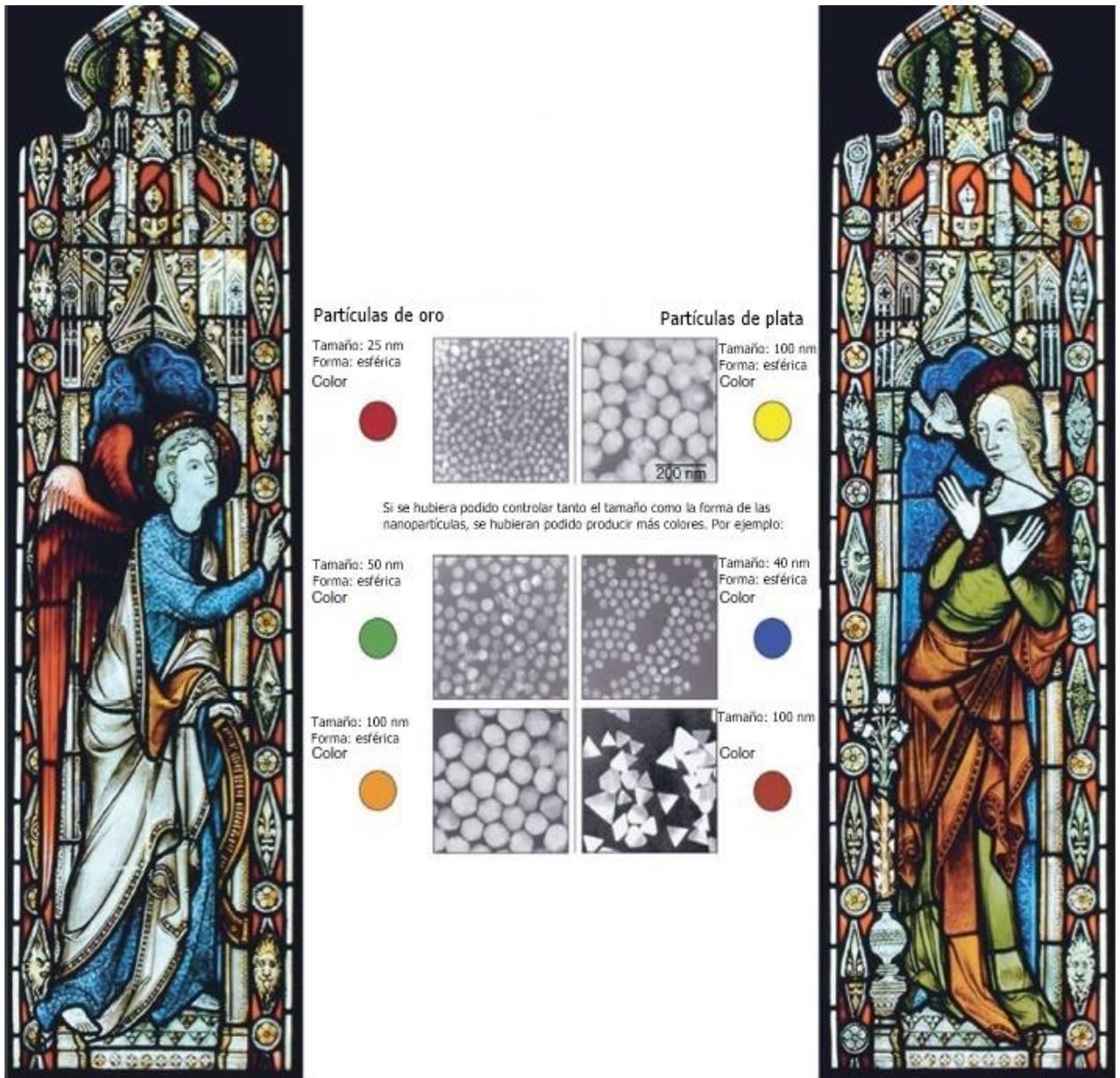
**Figura 1.3:** Copa de Lycurgus, del siglo IV hecha por romanos. Izquierda: iluminación externa, la copa se ve verde. Derecha: iluminación interna, la copa se ve roja. Créditos: Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Alemania. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, p. 2

En México se tiene el azul maya, un pigmento azul que data del siglo IX utilizado para pintar los murales de ciudades como Bonampak, Chiapas. Este compuesto está formado por nanopartículas híbridas de material orgánico, derivado de las hojas de añil para producir índigo, e inorgánico, un fosilicato encontrado en algunas arcillas, utilizado para crear un pigmento ambientalmente estable [18].

Otro caso son las espadas de acero de Damasco hechas entre los siglos IV y XVIII y conocidas por su fuerza, su resistencia a fracturas y su penetrante filo. Estas espadas muestran nanoestructuras orientadas parecidas a alambres y tubos, lo que probablemente sea la fuente de sus propiedades [19].

En el siglo XVII se manufacturaba vidrio de colores, el colorante utilizado era “púrpura de Cassius”, un coloide resultado de la presencia de partículas de oro y dióxido de estaño. En el siglo siguiente fue publicado un tratado sobre los coloides de oro. Por otra parte, la presencia de nanopartículas es detectable en los vitrales de las iglesias góticas construidas durante la Edad Media, ya que sus colores son determinados por la forma y el tamaño de nanopartículas de oro y plata (figura 1.4) [20].

Hay que resaltar que el desarrollo de estos materiales fue producto de prueba y error y que no se conocía el proceso que ocurría dentro de ellos; si bien los artesanos que los produjeron eran realmente hábiles, no sabían que lo que hacían era trabajar a nanoescalas. Aunque los análisis microscópicos suelen revelar estas nanoestructuras, no hay pruebas que digan cómo es que estos artefactos fueron hechos, cómo era que se conseguía una distribución tan homogénea de nanopartículas, y los únicos datos que se tienen sobre su producción están en registros históricos [21].



**Figura 1.4:** Muestra las formas y tamaños de nanopartículas de oro (izquierda) y plata (derecha) que producen diferentes colores en los vitrales de iglesias de le Edad Media. Créditos: Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Alemania. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, p. 5

Después del tratado del oro en soluciones coloidales, la siguiente investigación en nanopartículas fue hecha por Michael Faraday y puede considerarse el inicio de la química moderna de coloides y el surgimiento de la nanociencia y la nanotecnología. En 1857 presentó su trabajo “Relaciones experimentales del oro (y otros materiales) con la luz” en la Royal Society of London. Faraday preparó la dispersión del coloide de oro en un sistema de dos fases, consistentes en una solución acuosa de una sal de oro ( $\text{AuCl}_4^-$ ) y una solución de fósforo en disulfato de carbón [22, 23].

En 1959, Richard Feynman dio una conferencia en la American Physical Society sobre “miniaturización” y sus beneficios al poder fabricar aparatos con una precisión de unos pocos átomos. Sin embargo, el primero en utilizar el término “nanotecnología” fue Norio Taniguchi en 1974 [24].

### **1.3 Aplicaciones de las nanopartículas metálicas**

Las nanopartículas tienen un gran campo de aplicaciones, desde las tecnológicas y las médicas hasta en objetos cotidianos [25-36].

Un ejemplo es el  $\text{BiFeO}_3$ , que aunque tiene aplicaciones limitadas, dado que sufre de una alta fuga de corriente causada por defectos e inestabilidades en la composición, es un material muy utilizado en spintrónica, telecomunicaciones y sensores debido a sus propiedades multiferroicas [25]. Por su parte, los óxidos de hierro tienen un amplio rango de aplicaciones que incluyen sellos magnéticos y tintas, grabaciones magnéticas, catalizadores y ferrofluidos. Hay que notar que para cada aplicación se requieren nanopartículas con un intervalo de tamaños y formas específicos, así como con ciertas características superficiales y propiedades magnéticas [26].

En los últimos años se han diseñado partículas de hierro-bismuto para aplicaciones de contraste en medicina, sobre todo para tomografías computarizadas y resonancias magnéticas. Este desarrollo se ha enfocado en hacer agentes de contraste duales mediante la combinación de dos o más funcionalidades del mismo tipo de nanopartículas [27]. Otra área es el desarrollo de la nanomedicina, en donde las nanopartículas despiertan interés porque algunas son capaces de absorber y llevar consigo ciertos compuestos, tales como medicinas o proteínas; algunos de los materiales estudiados para esta función son los óxidos de hierro, los hidrogeles y el oro [28]. Otras aplicaciones son la biodetección de patógenos, el estudio de la estructura del ADN, la ingeniería de tejidos, en donde se han usado polímeros, cerámicos y metales, y el tratamiento del cáncer, en el que se utilizan nanopartículas porosas para atrapar a las células enfermas [29]; recientemente un grupo de investigación de Google ha estado desarrollando un monitor de sangre que utiliza nanopartículas para detectar rastros de cáncer o posibilidades de un ataque al corazón [30].

Por otro lado, se han estudiado las nanopartículas como aditivos en lubricantes, en el caso de las nanopartículas de bismuto se observa que mejoran las características de los lubricantes con base en aceites minerales, pues se reduce la fricción [31].

Además, se han desarrollado nanopartículas de sílice dispersas en soluciones acuosas de silanes y siloxanes, éstas son depositadas sobre objetos patrimonio de la humanidad hechos de mármol, madera, algodón o cerámicas. Este proceso permite proteger los objetos, ya que los hace repelentes al agua [32].

El Inventario de Productos de Consumo registra más de 1600 productos de consumo que involucran nanotecnología [33], algunos productos son la ropa, el bloqueador solar y la pasta de dientes [34-36]. La ropa puede tener nanopartículas de plata que sirven para matar hongos y bacterias, óxido de zinc o dióxido de titanio para evitar la estática de telas sintéticas

como nylon y poliéster y para proteger la tela del daño solar, y sílices para hacerla repelente al agua [34]. El bloqueador solar tiene nanopartículas de óxido de zinc y dióxido de titanio, pues éstas tienen la capacidad de absorber la luz ultravioleta [35]. La pasta de dientes contiene nanopartículas de hidroxiapatita, que es un derivado del calcio y ayuda a prevenir el dolor de dientes asociado con la sensibilidad; también tiene plata, para eliminar hongos y bacterias, y dióxido de titanio que sirve como blanqueador [36].

## **Capítulo 2**

### **Métodos de síntesis y caracterización de las nanopartículas metálicas**

#### **2.1 Nucleación**

La nucleación es un proceso en el que los núcleos actúan como modelo para el crecimiento de un cristal. La nucleación homogénea ocurre cuando los núcleos se forman uniformemente en la disolución, mientras que en la heterogénea se forman en los defectos estructurales, tales como impurezas, límites de grano o dislocaciones; en fases líquidas la nucleación heterogénea ocurre de manera más sencilla, pues ya hay una superficie de nucleación presente, es decir un defecto estructural [37].

En la nucleación homogénea se puede considerar la energía libre total de una nanopartícula como la suma de la energía libre de la superficie, es decir, la disolución, y la energía libre del cristal sólido. La energía de la superficie de la nanopartícula siempre es positiva, mientras que la del cristal es negativa, de modo que es posible encontrar un máximo de energía libre en la que se forma un núcleo estable [38].

Por lo tanto, el radio crítico, que es el tamaño mínimo que necesitan alcanzar los núcleos para que las nanopartículas puedan formarse y no se disuelvan, está relacionado con la energía libre tanto de la superficie como del cristal. Lo mismo sucede con la energía libre, pues también se necesita una energía crítica para que las partículas sean estables [39].

En el caso de la nucleación heterogénea, los núcleos se forman en la superficie de un soporte, como impurezas o defectos estructurales, por lo que ya no se pueden asumir los núcleos esféricos como en la nucleación homogénea, así que hay que considerar el ángulo de contacto entre el soporte y las capas de átomos que formarán el núcleo [40].

El crecimiento de las nanopartículas depende de dos mecanismos: la superficie de reacción y la difusión de los monómeros en la superficie. Tanto la difusión de monómeros como la tasa de reacción entre los monómeros y la superficie son factores que limitan el crecimiento [41]. Otro factor que tiene que ver en el crecimiento es el calor, pues la rapidez a la cual crecen las nanopartículas depende de su velocidad de enfriamiento; un enfriamiento rápido produce un tiempo corto de solidificación y viceversa [42].

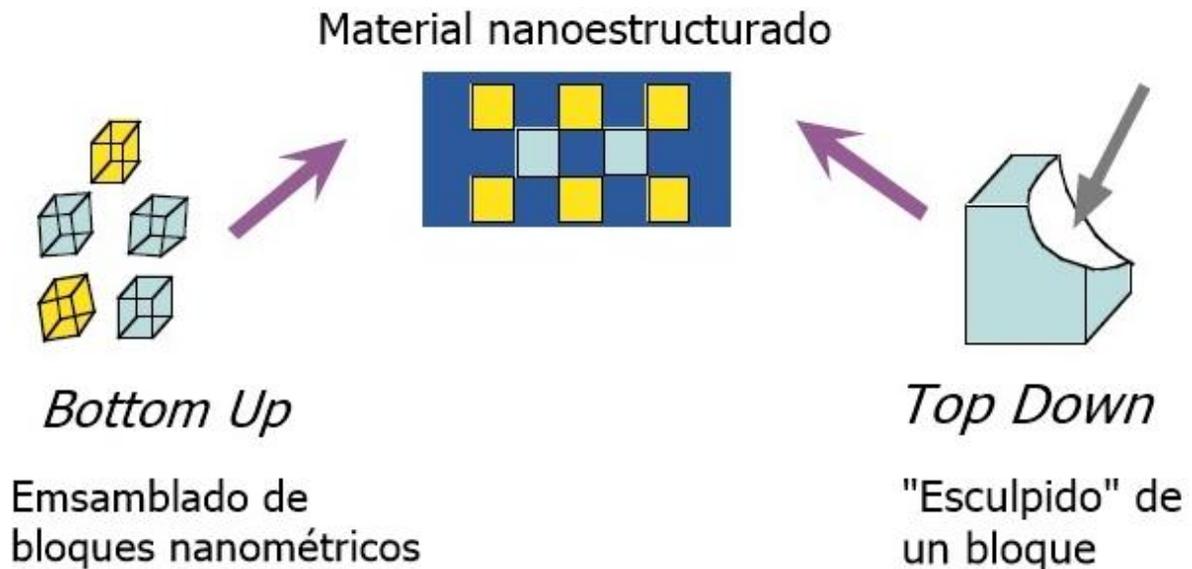
Por otra parte, el tamaño que alcancen dependerá de la supersaturación de los núcleos ya existentes: si es alta, entonces se tendrán tamaños más pequeños; si es baja, entonces los tamaños serán más grandes [43].

## **2.2 Métodos de síntesis**

Aunque hay varios métodos para sintetizar nanopartículas que se han conocido por mucho tiempo, y algunos se continúan usando, en general han tenido grandes avances y se han modificado con el objetivo de tener un mejor control de la forma, el tamaño y otras propiedades de las nanopartículas producidas [44].

La variedad de técnicas existentes puede ser descritos de dos formas, éstas son del tipo *top down* o *bottom up* (figura 2.1). *Top down* o forma descendente es cualquier método de ruptura en el que una fuerza externa es aplicada a un sólido y esto produce que se rompa

en partículas pequeñas. *Bottom up* o forma ascendente es el método que construye nanopartículas comenzando por átomos que arma en un material final [45, 46].



**Figura 2.1:** Muestra la forma ascendente, bottom up (izquierda), y la descendente, top down (derecha). Créditos: Siegel, R.W., y Hu, E. *Nanostructure Science and Technology*. USA. Springer Science+Busines Media Dordrecht, 1999, p.16.

### 2.2.1 Top Down

En este enfoque se utilizan sistemas grandes controlados de manera externa para obtener materiales a nanoescalas. Frecuentemente usan equipo o métodos que se controlan de manera externa para cortar, moler y dar forma a los materiales de la manera y el tamaño deseado [47]. Los métodos *top down* son de fase sólida y algunos ejemplos son la molienda mecánica, seca y húmeda, procesos mecanoquímicos y aleaciones mecánicas [48].

A continuación se describen brevemente dos de los métodos existentes: molienda mecánica y ultrasonido.

### **2.2.1.1 Molienda mecánica**

En líneas generales, este método forma bloques de materiales nanoestructurados a través de técnicas mecánicas controladas, como golpes, desgastes o compresiones, en un material macrométrico [49, 50]. El objetivo de la molienda no es sólo reducir el tamaño de las partículas, sino mezclar los constituyentes de los materiales y formar nuevas fases [51].

En el caso de la molienda seca, el nanomaterial es resultado de un golpe, una compresión o fricción, usando métodos como molino de chorro, de martillos, de rodillos o de bolas. Sin embargo, es difícil obtener tamaños menores a 3  $\mu\text{m}$  mediante la fractura de un material [52].

En la molienda húmeda se utilizan procesos como el molino de bolas de volteo o vibradoras, molino planetario, centrífugo de fluido o de chorro húmedo, entre otros. Al contrario del método seco, con la molienda húmeda se pueden obtener nanopartículas de tamaños más pequeños que con la seca [53].

Otra manera de clasificar la molienda es en alta y baja energía, basándose en la energía mecánica utilizada. Las moliendas de alta energía son convenientes para la producción de polvos nanométricos, son populares en la síntesis de nanopartículas intermetálicas e introducen defectos estructurales progresivamente, como dislocaciones y vacancias; para usarse, el polvo se coloca en un contenedor junto con varias bolas pesadas de tungsteno o acero, es por medio de una agitación vigorosa o un rotación a alta velocidad que se aplica una alta energía, pues los polvos colisionan con las bolas [54, 55].

Esta técnica es ya una tecnología comercial, aunque es considerada sucia debido a los problemas de contaminación que presenta. Sin embargo, la disponibilidad de componentes de carburo de tungsteno y el uso de atmósferas inertes o dispositivos de alto vacío reducen las impurezas a niveles aceptables para muchas aplicaciones industriales [56].

### **2.2.1.2 Ultrasónico**

Las técnicas que usan ondas ultrasónicas son métodos mecanoquímicos [57]. Las ondas son generadas en una suspensión líquida, ya sea mediante sonificación directa, que es la inmersión directa de una sonda ultrasónica o un “cuerno” en la suspensión, o bien sonificación indirecta, en la que se introduce una suspensión dentro de un contenedor que se coloca en un baño ultrasónico, el cual contiene un líquido a través del cual las ondas ultrasónicas se propagan [58].

Mientras que en un baño ultrasónico la onda debe atravesar el líquido del baño sónico y las paredes del contenedor antes de alcanzar la suspensión, en la sonificación directa la sonda está inmersa en la suspensión. La directa es recomendada para la dispersión de polvos secos, pues tiene una energía efectiva más alta. La indirecta puede ser utilizada para volver a suspender las partículas que ya han sido procesadas con sonificación directa o algún otro método [59].

Algunos de los parámetros a considerar en el ultrasonido son la temperatura, el tiempo de sonificación y tanto el volumen como la concentración de la muestra. Además, si se hace sonificación directa hay que tomar en cuenta las condiciones de la sonda: qué tanto se sumerge, su forma y tamaño. Para la sonificación indirecta, hay que tener en cuenta el líquido dentro del baño sónico [60].

El ultrasonido se puede utilizar para estabilizar nanopartículas con alta reactividad y disminuir aglomeraciones y cúmulos. Además, las partículas se pueden fracturar mediante la formación, el crecimiento y la implosión de burbujas generadas por el ultrasonido. Se ha sugerido que dentro de las burbujas hay puntos que se encuentran a alta presión y temperatura, lo que facilita las condiciones para llevar a cabo la síntesis de una gran variedad de materiales nanoestructurados inusuales [61, 62].

### **2.2.2 Bottom Up**

Los métodos *bottom up* se pueden dividir en fase gaseosa y fase líquida. Aunque el proceso de fase gaseosa minimiza la aparición de impurezas orgánicas en comparación con los métodos de fase líquida, en general necesitan de sistemas de vacío, cuyas desventajas son los altos costos y la poca productividad; este proceso se puede dividir en métodos físicos y químicos. Los métodos de fase líquida han sido los más utilizados para la preparación de nanopartículas y se pueden subdividir en métodos líquido/líquido, que incluyen métodos de reducción química y rocío, y métodos de sedimentación, como sol-gel [63].

A continuación se describen brevemente algunos métodos: la descarga de arco y de arco sumergido, el depósito químico fase vapor y sol-gel.

#### **2.2.2.1 Descarga de arco**

La descarga de arco es un método de depósito físico fase vapor. Se trata de un plasma que alcanza altas temperaturas y permite evaporar un material para más tarde condensar los átomos o moléculas en una zona de enfriamiento. Es posible de hacer que el material condensado esté compuesto de partículas finas, lo que hace que sea un método sencillo para la producción de polvos [64, 65].

Existen dos tipos de arco, el pulsado y el continuo. El arco pulsado es producido con un sistema de capacitores, lo que genera energía suficiente para producir el plasma; la duración del pulso va a depender del voltaje aplicado y de la capacitancia del circuito [66].

El equipo requerido es una cámara en donde se producirá el polvo y se instalarán los electrodos, un sistema de circulación de gas con una bomba de vacío y el sistema de capacitores e interruptor. Una vez que los electrodos están en la cámara, se enciende la bomba de vacío y posteriormente se inyecta un gas. El arco pulsado suele generarse con corriente alterna a altas corrientes, pues para corrientes bajas o corrientes altas en corriente directa el arco puede ser inestable [67, 68].

#### **2.2.2.2 Descarga de arco sumergido**

Es un método que tiene las mismas características que el arco pulsado, solo que sustituye el gas por un medio líquido [69]. En este proceso, el metal de los electrodos es calentado por la alta temperatura del arco, lo que provoca que los átomos de la superficie se derritan y vaporicen. El vapor se enfría repentinamente debido al líquido en el que se encuentra sumergido, lo que lleva a la formación de partículas primarias debido a un mecanismo de nucleación y finalmente se convierten en nanopartículas metálicas dispersas en el líquido. Sin embargo, las partículas obtenidas de este proceso contienen óxidos, los cuales son formados por radicales libres de oxígeno durante la descomposición del líquido [70].

Las propiedades de las nanopartículas están determinadas por los parámetros de la intensidad de corriente, el voltaje aplicado, la duración del pulso, la temperatura y la composición de los electrodos y del medio líquido [71].

Este método fue utilizado por primera vez por el sueco Theodor Sverberg en 1922. Su sistema consistía en electrodos de metal inmersos en un líquido que formaban polvo metálico cuando corriente alterna a alta frecuencia pasaba por los electrodos. Desde entonces, este método ha sido aplicado en la síntesis de un gran número de metales, componentes binarios, materiales de carbono y estructuras *core-shell* [72].

Este sistema representa una alternativa amable con la ecología, de bajo costo y que no requiere de otros agentes químicos [73]. Además, la construcción del dispositivo es simple, puede lograr un bajo grado de impurezas y no se requieren equipos de vacío; no sólo eso, sino que los pasos para producir nanopartículas son menos, es más rápido y puede sintetizar nanopartículas de aleaciones. Todo esto hace que sea un método fácilmente adaptable a la producción en masa [74, 75].

Las desventajas son que suelen obtenerse nanopartículas con una amplia distribución de tamaño y que en general, cuando se produce la descarga eléctrica la interacción de las partículas en formación con el medio es inevitable, por lo que es difícil obtener metales puros [76]. Sin embargo, si se evaporan Ni, Cu o Al en  $C_6H_6$  o en un medio semejante, es posible obtener nanopartículas compuestas solo de estos metales, sin que haya rastros de carburo en ellas. Esto es debido a que el carburo de los metales mencionados no es estable.

### **2.2.2.3 Depósito químico fase vapor (CVD por sus siglas en inglés)**

Es uno de los métodos más populares, pues permite la producción de un amplio rango de componentes con materiales de diferentes composiciones. Es utilizado en varios sectores industriales, como en la fabricación de semiconductores y la industria cerámica [77].

Se trata de un proceso en el que materiales sólidos se depositan a altas temperaturas como resultado de una reacción química. Son las reacciones químicas lo que hace que el CVD sea diferente del depósito físico [78].

En términos de mecanismo, el depósito puede ocurrir de dos maneras distintas, ya sea que los gases reaccionen entre sí, formen las nanopartículas y luego sean absorbidos en la superficie del sustrato, o que se absorban primero y ya en la superficie del sustrato reaccionen y formen nanopartículas. Es más fácil que el primer mecanismo se presente cuando se utiliza un plasma para dar energía al sistema. Además, existe una tercera posibilidad, que es la combinación de los dos mecanismos ya explicados, pues no hay una razón aparente para que las reacciones no comiencen en la fase gaseosa y continúen una vez que se ha efectuado la absorción en la superficie del sustrato. Para que los gases reaccionen entre sí hay que poner energía en el sistema y algunas formas para ello son: energía térmica, plasma o luz [79].

En un sistema CVD típico que usa energía térmica para las reacciones, los gases reactantes, normalmente llamados precursores, son inyectados en una cámara de reacción a una temperatura adecuada. Al pasar por la cámara entran en contacto con un sustrato caliente, es entonces que reaccionan y forman una capa sólida que es depositada en la superficie del sustrato. Usualmente un gas inerte es utilizado para que el resto de los gases se diluyan; después de las reacciones, los gases son condensados por una trampa que puede ser de nitrógeno líquido y son soltados en la atmósfera [80].

#### **2.2.2.4 Sol-gel**

Se trata de un método que puede producir partículas de óxidos dispersadas en un sol mediante la hidrólisis y la condensación de ciertos metales o precursores [81]. En general, se prepara el sol y ocurre la gelación de éste, ya sea porque se removió el solvente o porque hubo una reacción química [82, 83]. Un sol son partículas coloidales sólidas dispersas en una fase líquida, estas partículas permanecen suspendidas debido al movimiento browniano. Por su parte, un gel es un sólido que tiene dos fases: la sólida forma una red que atrapa a la líquida [84].

Usualmente el solvente utilizado es agua, pero se puede efectuar la hidrólisis en los precursores con un ácido o una base; si se hace catálisis con una base, se formará un gel coloidal, si es con un ácido, entonces se tendrá uno polimérico. Tanto la velocidad de la hidrólisis como de la condensación afectan las propiedades de los productos finales, pues con hidrólisis más lentas se obtienen partículas más pequeñas. El tamaño de las partículas también va a depender de la composición de la solución utilizada, su pH y la temperatura [85].

Si bien es un método simple y económico para obtener partículas de óxidos metálicos [86], tiene la desventaja de que puede haber contaminación debida a los productos de las reacciones y que se necesita un tratamiento posterior de los productos finales [87].

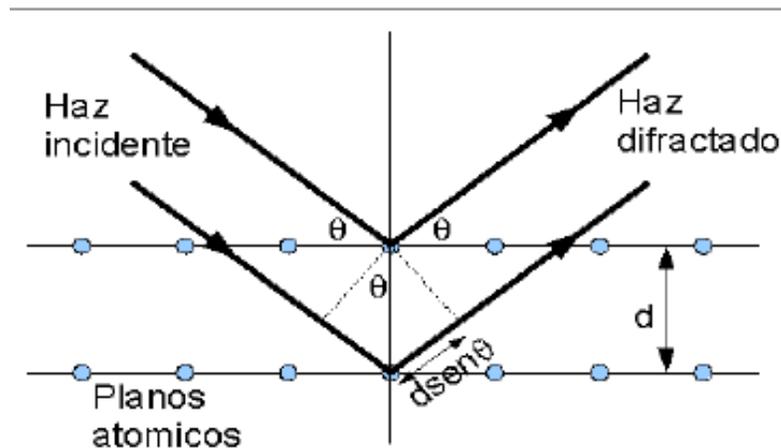
## 2.3 Métodos de caracterización

Para determinar las propiedades de las nanopartículas es necesario caracterizarlas, esto no sólo va a permitir un análisis de sus características, sino que muestra la relación que hay con el proceso de síntesis y su eficacia para ciertas aplicaciones. Las técnicas de caracterización se pueden dividir en físicas, químicas, nucleares y ópticas. Hay que señalar que para poder hacer un estudio más completo hay que utilizar más de una técnica [88].

### 2.3.1 Difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés)

Cuando se descubrieron los rayos X uno de los principales problemas era hallar una forma de encontrar su espectro de longitudes de onda, pues  $\lambda$  es muy pequeña y no permite utilizar un espectrómetro de prisma o una rejilla de difracción. En 1912, Von Laue sugirió usar un cristal a modo de rejilla de difracción, ya que la separación entre los planos del cristal es comparable a la longitud de onda de los rayos X. Fue Bragg quien perfeccionó la técnica [89].

Cuando los rayos X inciden en un cristal, los haces se reflejan e interfieren entre sí. La mayor parte lo hace destructivamente y solo unos pocos interfieren de forma constructiva. Esto depende del ángulo de incidencia y reflexión  $\theta$  (figura 2.2). Cada plano del cristal refleja parcialmente el haz incidente, por lo que en el espectro se pueden observar distintos órdenes de difracción [90].



**Figura 2.2:** Muestra la incidencia de los rayos X en los planos cristalográficos. Créditos: Laboratorio Virtual de Física Cuántica. Espectro de Rayos X. Copiado de: [http://www.uv.es/inecfis/QPhVL/p5/p5\\_intro.html](http://www.uv.es/inecfis/QPhVL/p5/p5_intro.html)

La diferencia del camino recorrido por los dos haces reflejados es de  $2d\text{sen}\theta$ , así que para la interferencia constructiva, esta diferencia debe ser igual a un número entero de la longitud de onda [91]:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

De esta forma, solo para ciertos  $\theta$  habrá reflexiones desde los planos paralelos y cuando todas están en fase se tiene un haz intenso de rayos reflejados en determinada dirección [92].

En la técnica de difracción más común, una muestra pulverizada o policristalina, que son muchas partículas pequeñas orientadas al azar, se exponen a rayos X monocromáticos. Como cada partícula del polvo es un cristal, cuando hay muchos orientados libremente, se asegura que algunas partículas se encuentren orientadas de modo que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción [93].

Una de las desventajas de esta técnica es que debido a la superposición de los picos, la intensidad resultante no puede ser asignada sólo a los índices de Miller, los cuáles determinan los planos cristalográficos [94].

### **2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)**

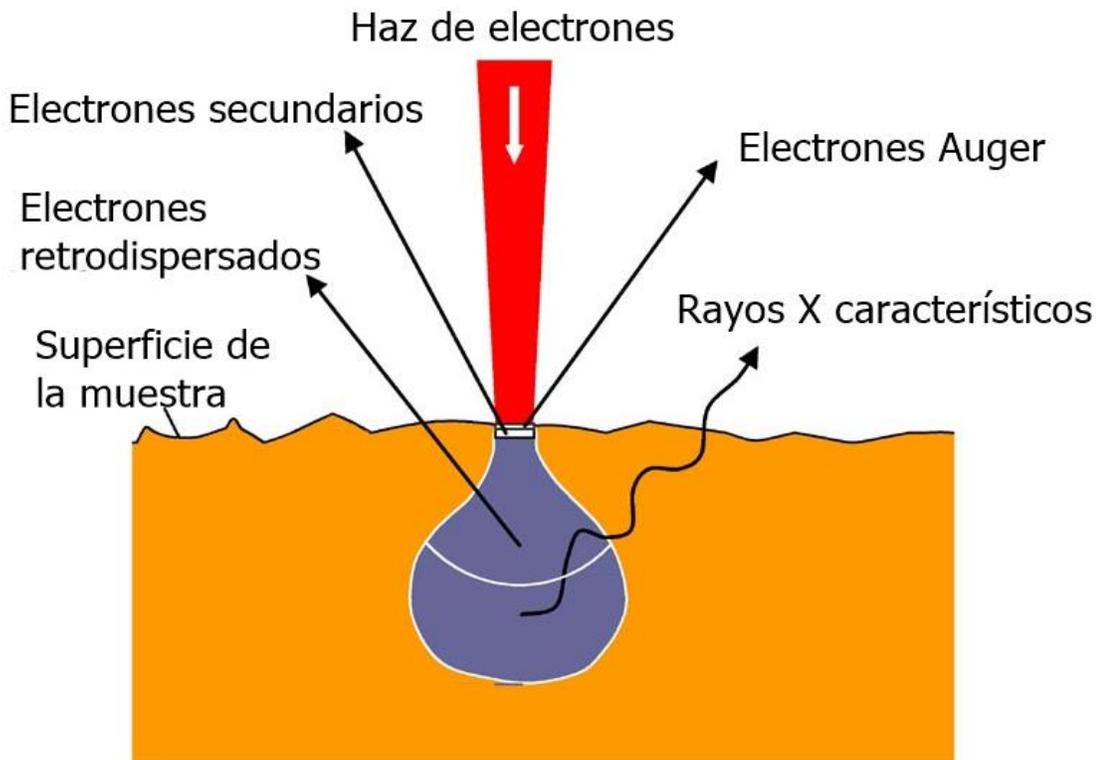
Los microscopios electrónicos son capaces de conseguir mayores aumentos que los ópticos y, a diferencia de éstos, utilizan haces de electrones en lugar de radiación lumínica para generar la imagen de la estructura estudiada. Los electrones son acelerados mediante altos voltajes, esto hace que alcancen una mayor velocidad, lo que provoca que el electrón actúe como una onda, cuya longitud es inversamente proporcional a su velocidad. Debido a la pequeña longitud de onda el microscopio alcanza grandes aumentos y un elevado poder de resolución. Se cuentan con lentes magnéticas, que focalizan el haz de electrones y forman la imagen [95].

En el SEM, la superficie a examinar se barre con un haz de electrones, el haz reflejado se recoge y se muestra en una pantalla [96]. La formación de las imágenes depende de la dispersión de los electrones y ésta a su vez de la muestra [97].

Para controlar el haz de electrones, se necesita que haya un alto vacío. El vacío también ayuda a eliminar las partículas de aire que puedan interferir con el haz de electrones y la muestra y crea un ambiente libre de polvo. Se pueden tener distintas fuentes de electrones, en este caso, el SEM usado es de emisión de campo: se utilizan un par de electrodos para ionizar los átomos libres por efecto túnel; esta ionización se produce en un campo eléctrico alto y se da gracias a que la barrera de potencial del átomo es mucho mayor que el potencial del cátodo [98].

En el SEM se pueden observar varios tipos de imágenes, dependiendo de los electrones y su comportamiento (figura 2.3). Los electrones retrodispersados son los que cambian de trayectoria al atravesar un átomo, por su parte, los secundarios resultan de una colisión entre el átomo y un electrón retrodispersado. Además de los electrones, también se emite luz visible y rayos X [99].

La superficie sobre la que se encuentra la muestra debe ser eléctricamente conductora y compatible con el vacío, es decir, no se pueden introducir fluidos [100].



**Figura 2.3:** Muestra la interacción entre la muestra y el haz de electrones. También se observa emisión de rayos X y electrones Auger. Créditos: SEM EDX, Research Group Electromechanical Surface Engineering. Vrije Universiteit Brussel. Copiado de: <http://www.surfgroup.be/semedx>

### **2.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés)**

En el SEM se emiten muchos tipos de señales, algunas como los electrones secundarios y los retrodispersados, las cuales son utilizadas para producir imágenes, mientras que el resto son típicamente ignoradas, con excepción de los rayos X [101].

Cuando el haz de electrones alcanza la muestra, algunos electrones pueden ser arrancados de los átomos de la muestra, lo que crea una vacancia que es inmediatamente ocupada por otro electrón de una órbita superior; para compensar la diferencia de energía, el electrón emite una cierta longitud de onda, que corresponde a los rayos X. Estos rayos X son característicos de cada elemento y al originarse a una cierta profundidad de la superficie de la muestra, permiten determinar qué elementos la componen mediante su análisis [102].

Algunas ventajas de este análisis son que no es destructivo y que es capaz de analizar volúmenes pequeños y zonas específicas de la muestra. Entre las desventajas está que hay elementos que tienen rayos X característicos parecidos, por lo que la señal que producen puede traslaparse; otra desventaja es que los rayos se emiten en varias direcciones, y a veces pueden ser difíciles de detectar y medir [103].

### **2.3.4 Espectroscopia: espectro de absorción**

Un material puede emitir o absorber una cierta longitud de onda, esto depende del estado de excitación de los electrones. Si los electrones están excitados emiten energía para desexcitarse y volver a su estado base, esta energía es discreta y se ve reflejada en la emisión de longitudes de onda. Por su lado, la absorción es el inverso de la emisión, es decir, se absorbe energía [104].

Estas interacciones dan lugar a los espectros, que son la distribución de intensidad en función de la longitud de onda o la frecuencia, y en este caso sus valores se encuentran en el visible. Dado que cada elemento tiene un espectro característico, con esta técnica se puede saber la composición de un material [105].

## Capítulo 3

### Síntesis de nanopartículas

En este capítulo se describe el método de arco pulsado sumergido utilizado para la síntesis de nanopartículas metálicas de hierro-bismuto. Además, se presentan las condiciones experimentales y se explican los criterios utilizados para la recolección y separación de las nanopartículas producidas.

#### 3.1 Método de fabricación: arco pulsado sumergido

En este método los electrodos están sumergidos en un líquido y a diferencia de otras configuraciones no necesita equipos de vacío ni utilización de gases. Una de las ventajas que tiene sobre otros métodos es que la recolección del material producido es relativamente sencilla, ya que éste es arrastrado por el líquido, lo que permite recuperar la mayor parte de las nanopartículas fabricadas [106].

#### 3.2 Descripción del equipo

En la figura 3.1 se observa un esquema del arreglo experimental que consistió de una fuente DC de corriente variable marca Sorensen, modelo DCS 150-7, que se conectaba con una bobina que servía como amortiguador inductivo, con un banco de capacitores y con una resistencia espía. Inmediatamente después de la bobina se conectaba una válvula neumática la cual se utilizaba como interruptor entre el banco de capacitores y la fuente: cerraba el circuito cuando el banco aún no tenía el voltaje deseado y lo abría una vez que el banco estuviera cargado. Para poder controlar el voltaje, la válvula también estaba conectada al controlador, que era en donde se indicaba el voltaje requerido. La principal razón para su uso

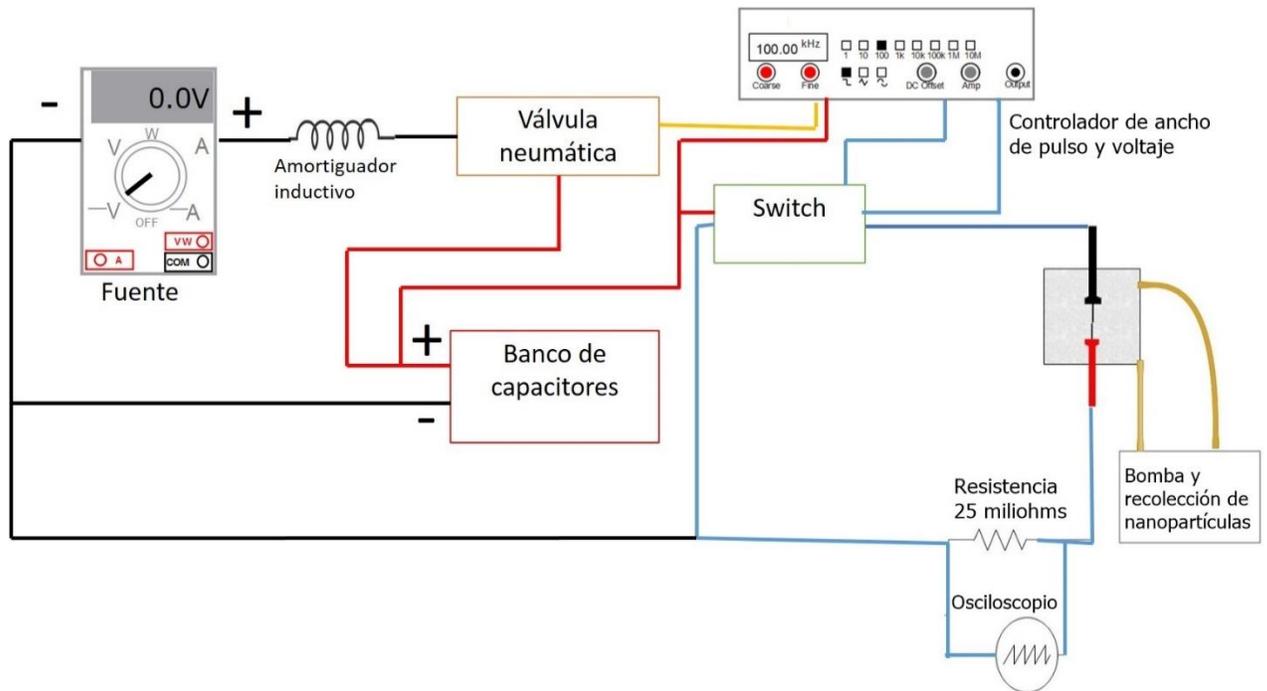
es que en sistemas de estado sólido, manejar altas corrientes se vuelve problemático y utilizar la válvula es una forma sencilla de administrar la corriente.

El banco de capacitores no sólo estaba conectado a la válvula y a la fuente, pues también se conectó a una de las terminales del controlador y a un switch. El switch tenía dos conexiones con el controlador y se conectaba a ambos electrodos; la tarea del switch era regular el ancho del pulso: con la primera señal del controlador iniciaba la descarga y con la segunda la cortaba.

Uno de los electrodos se conectaba directamente al switch, en el caso del otro, había una resistencia conectada entre el electrodo y el switch; la resistencia también tenía una conexión con la fuente de voltaje. Esta resistencia fue hecha de grafito y tenía  $25\text{ m}\Omega$ , y se utilizó para poder conectar un osciloscopio en paralelo con ella y que la perturbación del sistema fuera mínima.

El osciloscopio usado fue uno HP, modelo 5422A de 500 MHz de ancho de banda, y sirvió para observar el pulso producido por los electrodos. Por último, los electrodos estaban sumergidos en un contenedor cúbico, el cual formaba parte de un circuito por el que circulaba un líquido que arrastraba las nanopartículas.

Es importante señalar que todas las conexiones fueron hechas con cables de cobre de media pulgada, esto debido al uso de altas corrientes.

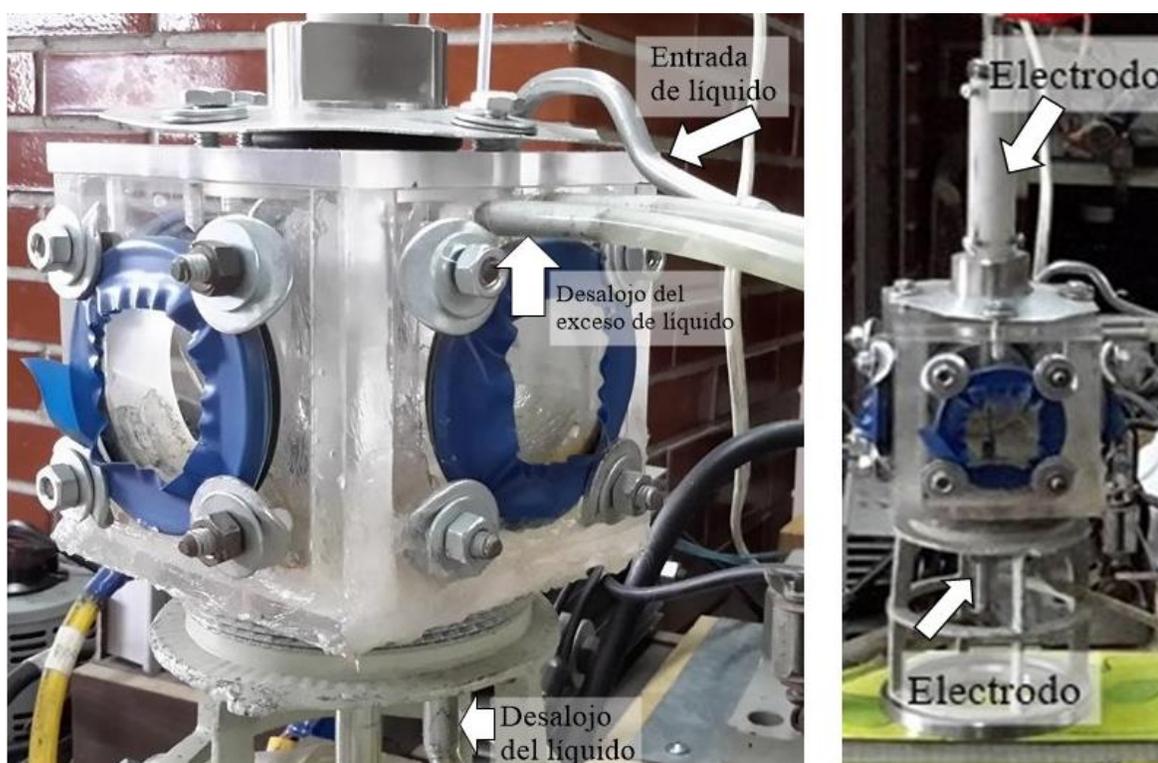


**Figura 3.1:** Esquema del montaje experimental del arco pulsado sumergido. Se muestran las conexiones entre los dispositivos que conforman el sistema.

El contenedor cúbico se fabricó con seis placas de plástico, cada una de 11 cm por lado, cuatro de ellas con un orificio circular en el centro para poder utilizarlas como ventanas laterales. Las ventanas fueron construidas con círculos del mismo plástico, con diámetro de 7 cm cada una, y se fijaron con un O-ring, cinta de aislar, cuatro tornillos y tuercas. La placa superior y la inferior también tenían estos orificios, pero en este caso se utilizaron para instalar los electrodos; ambas tenían un orificio extra, en la placa superior funcionó como entrada del líquido y en la inferior como desalojo. Para evitar derrames por el electrodo superior, una de las placas laterales tenía dos orificios por los que salía el exceso de líquido en caso de que se rebasara cierto nivel (figura 3.2). Para controlar el nivel del líquido, y que éste cubriera completamente lo electrodos, se podía aumentar o disminuir el voltaje administrado a la bomba que se encontraba en el depósito del líquido.

Alrededor del cable del electrodo superior había un tubo de vidrio, y para fijarlo y alinearlo con el electrodo inferior se colocó un tubo de PVC en el cual había dos grupos de tres tornillos. El electrodo superior era de hierro y se obtenía cortando un cable de hierro, el inferior era de bismuto y para fabricarlo se colocaban las piezas de material en un tubo de vidrio delgado, el material se fundía y luego se sacaba del tubo.

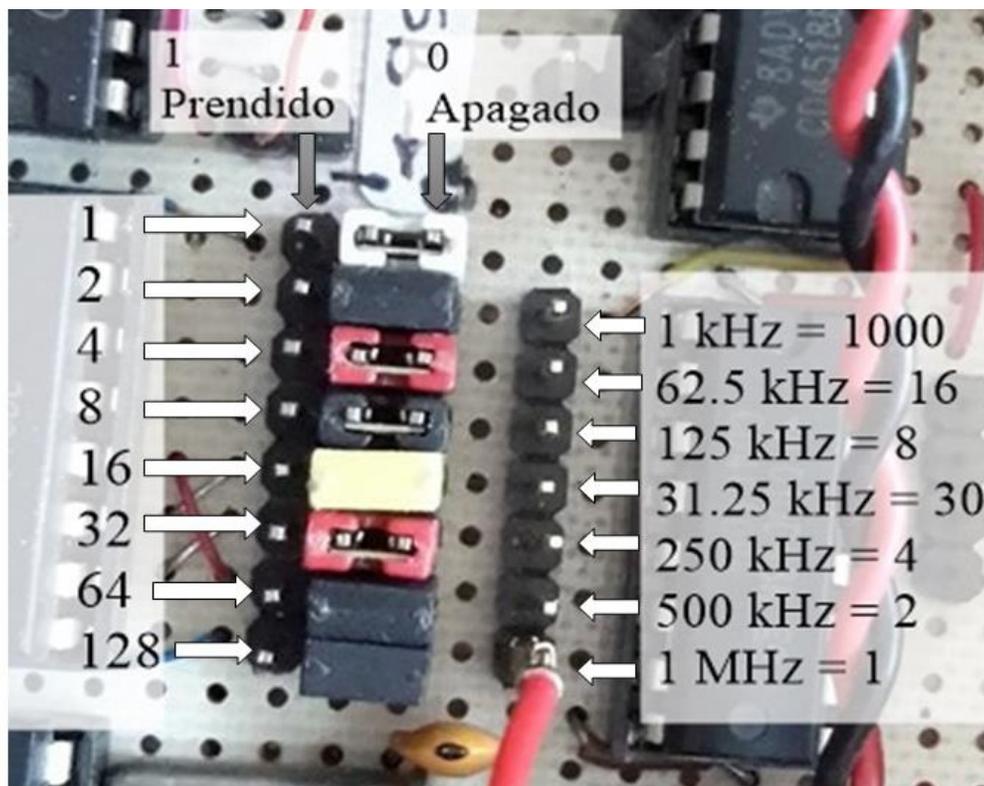
El contacto entre los electrodos era importante, pues si la fuerza aplicada entre ellos era excesiva, no se producían nanopartículas, ya que los electrodos se quedaban pegados y no había descarga entre ellos. Para resolver este problema y optimizar el contacto entre ellos se colocó un resorte en el tubo de vidrio del electrodo superior.



**Figura 3.2:** Contenedor cúbico en el que se encuentran sumergidos los electrodos. A la derecha se observan los tubos por los que circula el líquido, a la izquierda la ubicación de los electrodos.

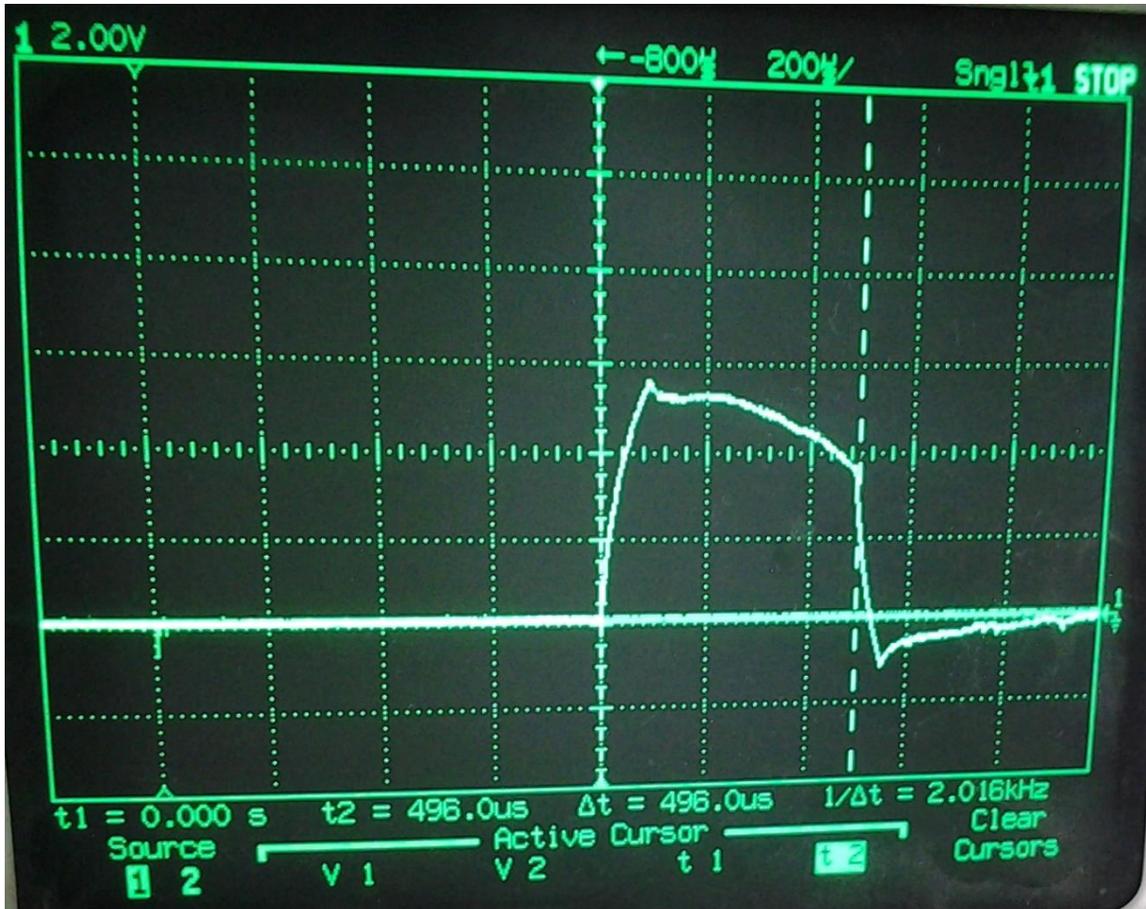
El banco de capacitores estaba conformado por 15 capacitores. Cada uno con una carga de  $330 \mu\text{F}$  y un voltaje máximo de 100 V de carga. La capacitancia total era de 0.5 F.

El controlador de ancho de pulso y voltaje permitía manipular el ancho de pulso de manera manual mediante la utilización de un sistema de multiplicadores binarios y puntos de diferentes frecuencias (figura 3.3). Los valores de los multiplicadores eran 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 128 y se ponían en posición 1 (prendido) ó 0 (apagado), de modo que el ancho de pulso deseado era la suma de los valores en posición 1 por el valor de la frecuencia seleccionado, que podía ser  $1000 \mu\text{s}$ ,  $16 \mu\text{s}$ ,  $8 \mu\text{s}$ ,  $30 \mu\text{s}$ ,  $4 \mu\text{s}$ ,  $2 \mu\text{s}$  y  $1 \mu\text{s}$ . La precisión del dispositivo era de  $0.01 \mu\text{s}$ .



**Figura 3.3:** Multiplicadores binarios en posición 0 (apagado) con valores 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 128. También se muestran los puntos de frecuencia en Hz con su equivalencia a  $\mu\text{s}$ , con valores de  $1000 \mu\text{s}$ ,  $16 \mu\text{s}$ ,  $8 \mu\text{s}$ ,  $30 \mu\text{s}$ ,  $4 \mu\text{s}$ ,  $2 \mu\text{s}$  y  $1 \mu\text{s}$ .

En el controlador se registraba el voltaje de carga del banco de capacitores, el sistema lo medía y el *crowbar* no se disparaba si el voltaje no había alcanzado el valor indicado, por lo que el controlador no sólo funcionaba para controlar el ancho del pulso, también era un interruptor del sistema. Además, también permitía controlar el número de pulsos por segundo.



**Figura 3.4:** Señal registrada por el osciloscopio a 500 µs y 50 V. Se observa un pulso casi cuadrado.

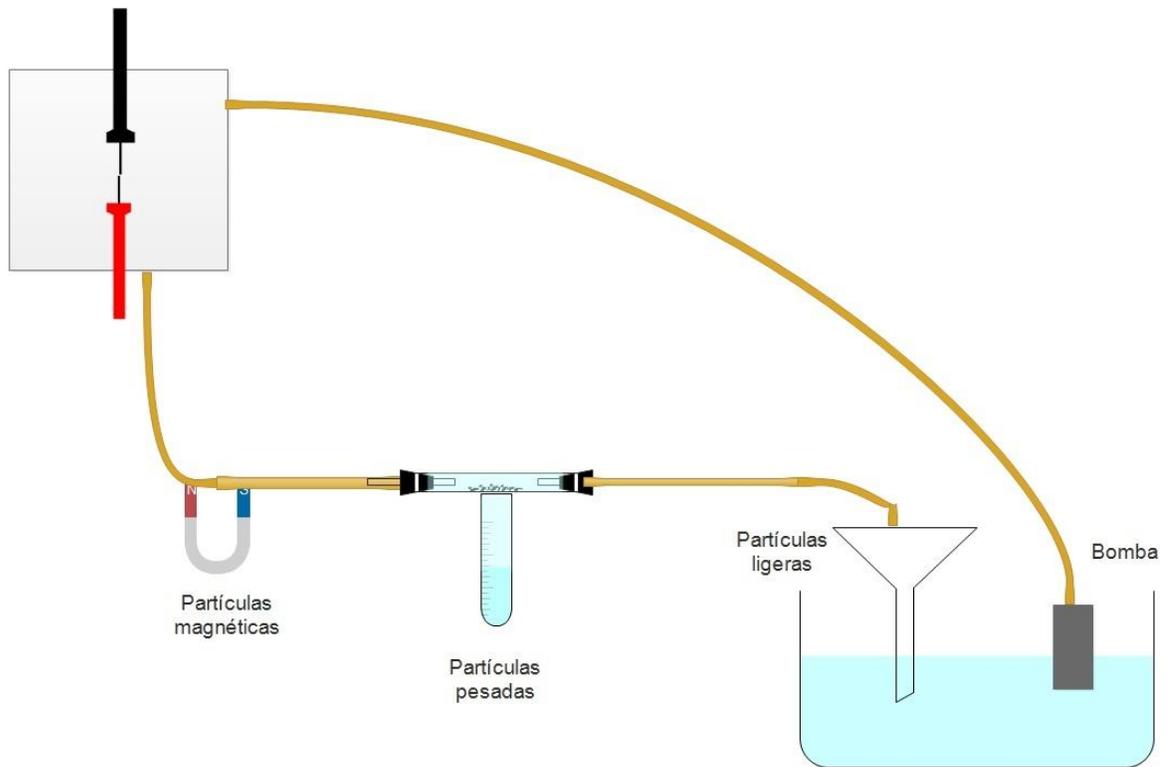
En la figura 3.4 se observa una de las señales registradas por el osciloscopio a 500 µs y 50 V. El pulso producido fue casi cuadrado debido a que el switch en el circuito corta la descarga de los capacitores de manera repentina para que el pulso tuviera el ancho requerido. En este caso, se observa que el ancho del pulso fue de 496 µs y que la chispa produjo

aproximadamente 6 V. Este voltaje se anotó, se promedió y usando el valor de la resistencia se pudo saber la corriente máxima alcanzada en cada condición.

### **3.3 Recolección de nanopartículas**

Se utilizaron tres arreglos para separar las nanopartículas y poder recolectarlas de acuerdo a sus características: magnéticas, pesadas y ligeras. Con este objetivo, a lo largo del circuito del líquido se instalaron filtros para cada tipo de partícula (figura 3.5). Para las magnéticas se utilizó un imán a base de neodimio de  $1.2 \pm 0.12$  T, para las pesadas se colocó un frasco en el que caerían al pasar y en el caso de las ligeras se puso un filtro, que atrapó nanopartículas de hasta 5 nm, en un embudo para poder atraparlas. Después de que el líquido pasaba por todos los filtros, llegaba al recipiente de agua en el que se encontraba la bomba encargada de llenar el contenedor con los electrodos sumergidos.

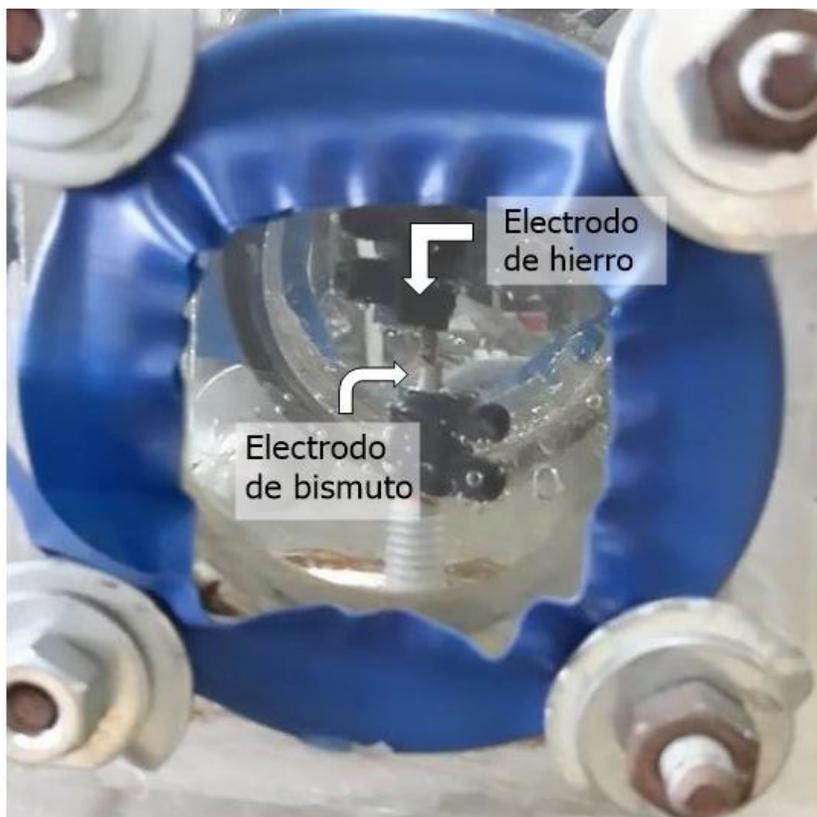
Para recoger las nanopartículas metálicas se utilizó una jeringa para poder obtenerlas del tubo de circulación. En el caso de las pesadas, se retiró cuidadosamente el frasco que las contenía. Para las ligeras, el filtro se colocó en un vaso de precipitado con 100 ml de agua y se puso en el baño ultrasónico Cole-Parmer por 15 minutos; en este proceso las ondas ultrasónicas produjeron vibraciones, lo que provocó que las partículas quedaran libres en el agua y se pudieran almacenar en un recipiente junto con las demás.



**Figura 3.5:** Esquema de la circulación del líquido y recolección de nanopartículas. El primer filtro es un imán para las partículas magnéticas, el segundo un frasco para las pesadas y el tercero un filtro de café en un embudo para las ligeras. Este último se encuentra en el depósito de agua en donde también hay una bomba para llenar el contenedor cúbico.

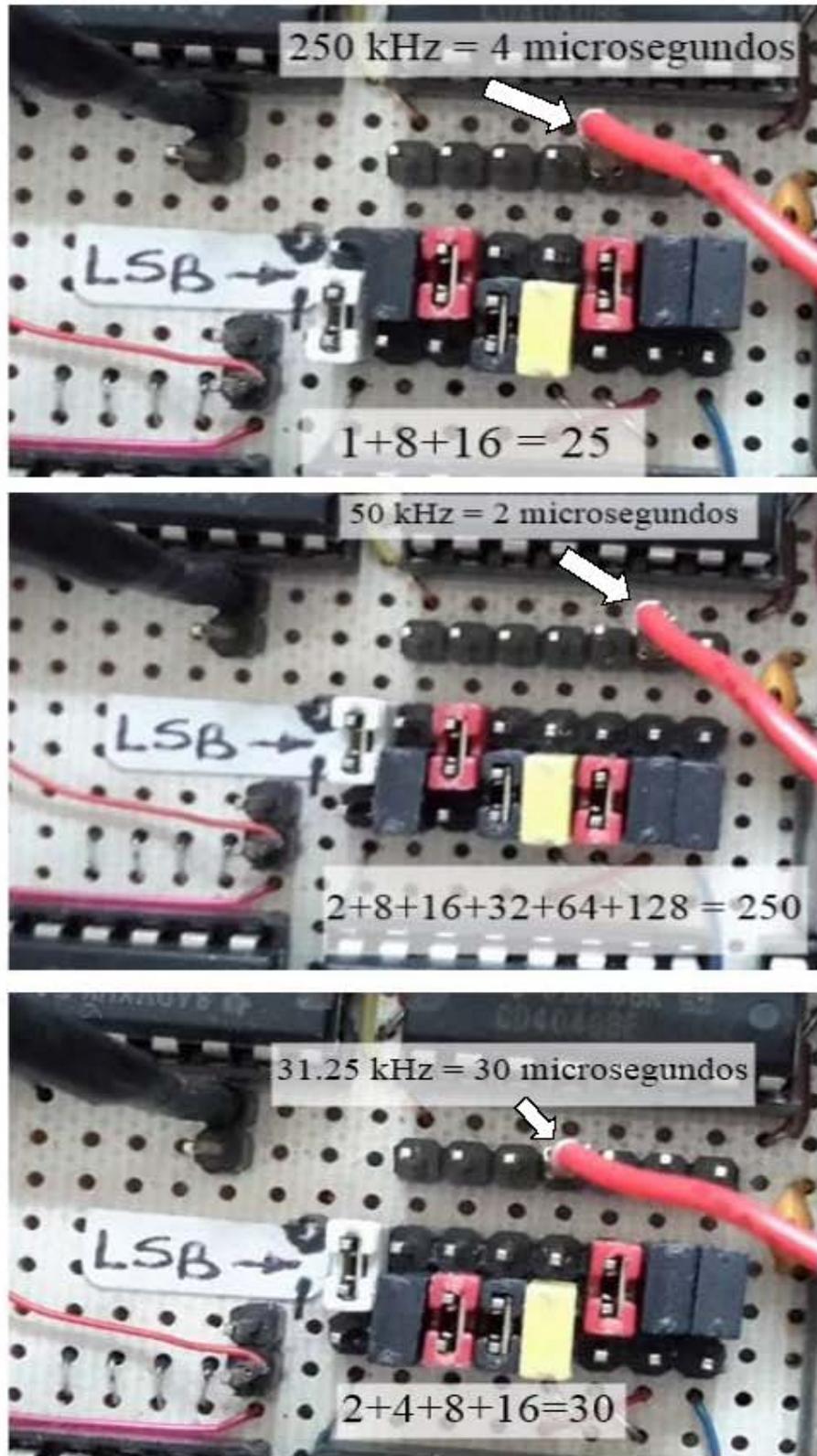
### 3.4 Condiciones experimentales

Los electrodos se encontraban sumergidos en agua (figura 3.6), tenían un diámetro de  $21 \pm 0.5$  mm para el de hierro y de  $30 \pm 0.5$  mm para el bismuto.



**Figura 3.6:** Esquema de los electrodos sumergidos. El electrodo superior es de hierro y el inferior de bismuto.

El controlador binario funcionaba en un rango de  $20 \mu\text{s}$  a  $1 \text{ ms}$ , fuera de este rango no era posible asegurar la duración del pulso; para aprovechar de mejor manera el rango disponible, se decidió que el ancho de los pulsos fuera de  $100 \mu\text{s}$ ,  $500 \mu\text{s}$  y  $900 \mu\text{s}$  (figura 3.7). En cuanto al voltaje, el mínimo necesario para que se produjera una chispa entre los electrodos era de  $30 \text{ V}$ , mientras que el máximo que podía aplicarse era  $100 \text{ V}$ , por lo que los voltajes utilizados fueron de  $50 \text{ V}$ ,  $70 \text{ V}$  y  $90 \text{ V}$ . Adicionalmente se hicieron pruebas para  $25 \mu\text{s}$  y  $300 \mu\text{s}$  con potenciales de  $70 \text{ V}$  y  $90 \text{ V}$ .



**Figura 3.7:** Configuración de los multiplicadores binarios y los puntos de frecuencia utilizados para producir los pulsos de 100  $\mu$ s (arriba), 500  $\mu$ s (en medio) y 900  $\mu$ s (abajo).

### **3.5 Proceso de fabricación de las nanopartículas**

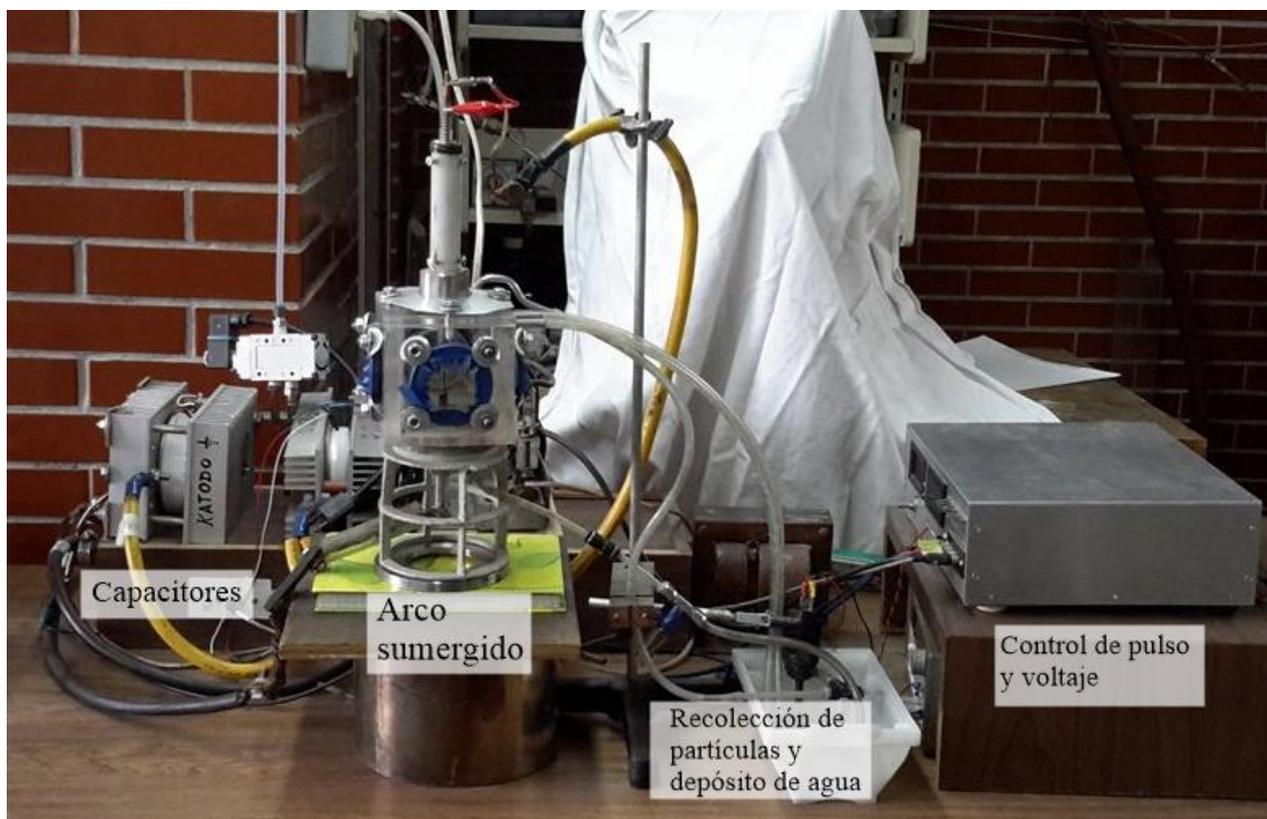
En la figura 3.8 se muestra el sistema: el banco de capacitores, el sistema de arco, la recolección de nanopartículas, el depósito de agua y el controlador del pulso. Para producir el material, lo primero que se hizo fue colocar los electrodos dentro del contenedor cúbico y alinearlos. Se colocaron los filtros que sirvieron para la separación y recolección de las nanopartículas: se fijaron imanes para las magnéticas, se pusieron un frasco y un filtro nuevo para las pesadas y las ligeras, respectivamente.

Una vez hecho lo anterior, se llenó el depósito de agua y se encendió la bomba para llenar el contenedor cúbico. Se observó que no existieran fugas de agua y en caso de haberlas se repararon. Se conectaron los cables correspondientes a los electrodos sumergidos y el osciloscopio se instaló en paralelo a la resistencia. En el osciloscopio no sólo se observó que el pulso producido tuviera el ancho esperado, además se anotó el voltaje que el pulso producía.

En el controlador de ancho de pulso y voltaje se especificó el potencial que se usaría y se colocaron los multiplicadores binarios y los puntos de frecuencia de modo que se tuviera el ancho de pulso deseado.

Se encendieron el banco de capacitores y la fuente de voltaje. Finalmente, se encendió el interruptor del controlador, el cual regulaba el sistema.

Terminado el proceso, y después de apagar todo, se descargó el banco de capacitores para evitar algún accidente.



**Figura 3.8:** Esquema del experimento. Se observan el banco de capacitores, el sistema de arco pulsado sumergido, la recolección de nanopartículas dependiendo de sus características, el depósito de agua y el controlador de pulso y voltaje.

## Capítulo 4

### Caracterización de las nanopartículas

La caracterización de las nanopartículas se hizo mediante SEM, para observar tanto el tamaño como la morfología; EDS, XRD y el espectro de absorción, para la composición y estructura. Para la caracterización por SEM no se requería mucho material de la muestra, no así para la caracterización por XRD y por el espectro de absorción, en las que se necesitaba una cantidad mínima de material, razón por la que se caracterizaron sólo algunas muestras representativas.

#### 4.1 Preparación de la muestra para su caracterización

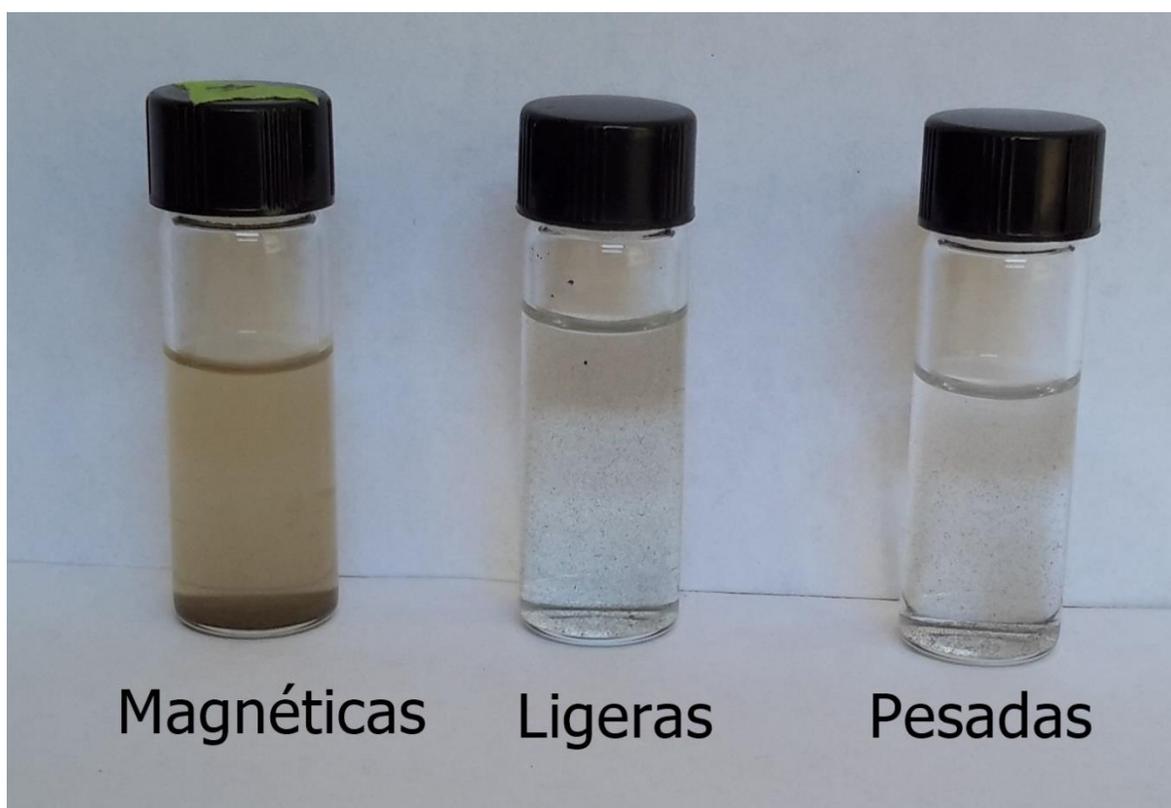
Antes de proceder a caracterizar las nanopartículas, fue necesario preparar las muestras de forma adecuada, dependiendo de los requerimientos de los equipos utilizados.

Sin embargo, previo a esta preparación se utilizó un imán para separar cualquier residuo magnético que se encontrara tanto en las nanopartículas ligeras como en las pesadas, en el caso de las magnéticas se separaron los residuos no magnéticos. Por último, en todos los casos se cambió el agua, líquido en el que se encontraban suspendidas las partículas, por metanol (figura 4.1). Esto con la finalidad de facilitar la evaporación del líquido al preparar las muestras para XRD y SEM.

En el caso de las condiciones de 70 V y 90 V, las muestras se prepararon una vez terminados los experimentos de síntesis, de modo que hubo muestras con hasta tres meses de antigüedad. Para 50 V, la antigüedad de las muestras fue de hasta 2 semanas. Si se dejan un tiempo largo en reposo, más de tres meses, puede ser que el material se sedimente y forme

cúmulos de nanopartículas difíciles de separar, aun con el baño ultrasónico. También hay que considerar la oxidación, puesto que las nanopartículas tienen hierro y están diluidas en agua; en este caso, el material oxidado se pudo retirar con la separación del material de las muestras descrito anteriormente.

A continuación, se describe la preparación de las muestras para la caracterización por SEM y difracción de rayos X.



**Figura 4.1:** Muestras con condiciones de 900  $\mu$ s y 90 V. De izquierda a derecha: magnéticas, ligeras y pesadas.

### 4.1.1 Preparación para la caracterización por SEM

Dado que para utilizar el SEM se necesita un sustrato conductor, se decidió montar las muestras en un sustrato de silicio cubierto de oro. Para ello, lo primero que se hizo fue cortar el silicio en piezas pequeñas, de aproximadamente 3 mm de lado, y después se procedió a lavar estas piezas.

Para el lavado, los fragmentos de silicio se colocaron en un vaso de precipitado de 100 ml, se le puso 50 ml de agua desionizada y un 2% de Extran alcalino, es decir 1 ml, y se metió al baño ultrasónico por 10 minutos. Los fragmentos se lavaron dos veces más con agua desionizada, 50 ml en cada ocasión, y una última vez con isopropanol, 30 ml; para cada caso, se utilizó el baño ultrasónico por 10 minutos y las piezas se secaron con aire comprimido entre cada lavado.

Para cubrir el silicio de oro se utilizó un sistema de sputtering que se encuentra en el LUME. Se puso un blanco de oro en el centro y a su alrededor se colocaron los sustratos de silicio. Después se colocó el domo de vidrio, cuidando que conectara bien, y se hizo vacío por 5 minutos aproximadamente. Por último se inició el plasma, con un voltaje máximo de 0.5 kV y una corriente menor a 10 A, el depósito duró aproximadamente minuto y medio.

Se armó un *spin-coater* con un taladro, un variac y algunas piezas encontradas en el laboratorio (figura 4.2) para poder colocar las muestras en los sustratos de silicio ya cubiertos de oro. Primero se limpiaba el disco en el que se colocaría el silicio con una gasa y acetona, luego se cortaba un trozo de cinta doble cara, se ponía en el centro del disco y sobre ella se montaba el silicio. Una vez hecho lo anterior, se encendía el variac y se ponía en 72 V, si se administraba menos voltaje las partículas quedarían agrupadas en cúmulos demasiado

grandes para poder observarlas bien, si se administraba más, las partículas que quedaran en el silicio serían muy pocas; mientras el disco giraba con el silicio montado, se dejaban caer 3 gotas del líquido que contenía las nanopartículas sobre él, aproximadamente 30  $\mu\text{l}$ . Se apagaba el variac, se iluminaba el sustrato y se observaba con un microscopio que hubieran muchos puntos brillantes en el silicio, es decir que hubiera suficiente muestra en el sustrato, además se veía que éste estuviera libre de humedad. De no ser así, se repetía la operación, ya fuera para eliminar el líquido residual del silicio o para agregar más muestra. Se prepararon muestras de todas las condiciones realizadas.

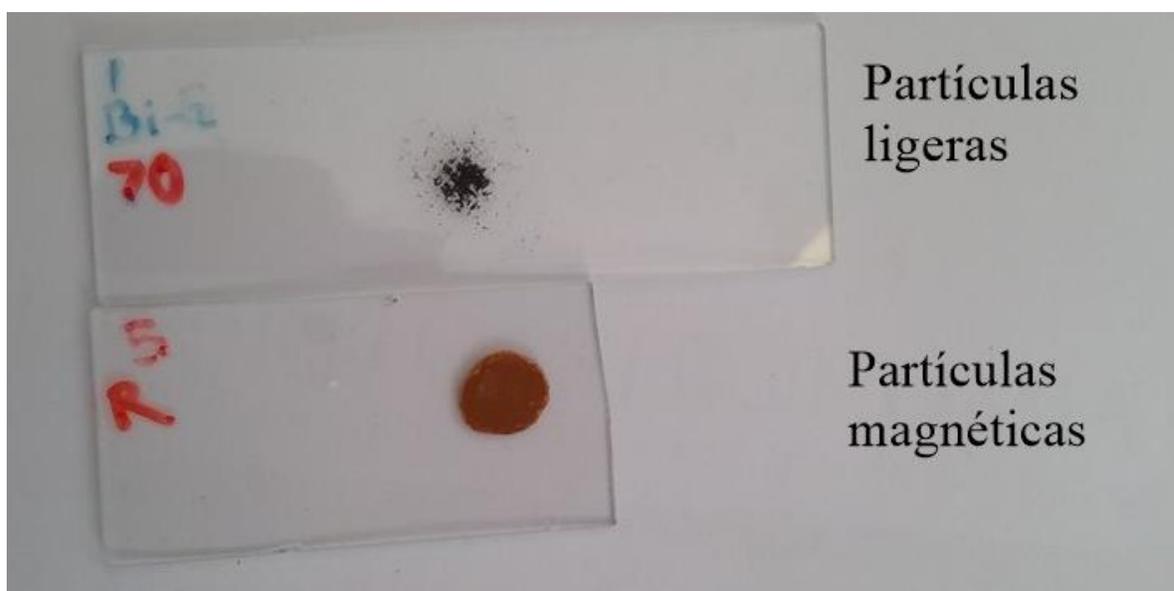
Se utilizó este método para la preparación de las muestras debido a que de esta manera las nanopartículas se esparcían sobre el silicio y se evitaban las acumulaciones excesivas.



**Figura 4.2:** Spin-coater formado por un variac, un taladro, material encontrado en el laboratorio y un disco para colocar los sustratos de silicio.

#### 4.1.2 Preparación para la caracterización por XRD

Lo primero que se hizo fue lavar los portaobjetos de la misma manera en la que se lavaron los sustratos de silicio para la preparación de muestras para la caracterización por SEM. Después se colocaron sobre una mufla a una temperatura de 70°C y se agregó con una pipeta gota a gota la solución en la que se encontraban las nanopartículas, esto con el objetivo de que el líquido en el que se encontraban se evaporara y quedaran como un polvo.



**Figura 4.3:** Muestras de 900  $\mu$ s a 90 V para la caracterización por XRD. Arriba Partículas ligeras, abajo partículas magnéticas.

Para la preparación se necesitaba cubrir en el portaobjetos un círculo de diámetro mínimo de 1 cm y para lograrlo se utilizó un promedio de 3 ml de solución con una alta concentración de nanopartículas. Debido a ello, sólo se hicieron muestras de las nanopartículas magnéticas y ligeras con condiciones de 900  $\mu$ s a 90 V (figura 4.3). Esta condición se eligió por ser la que más material tenía, además, de la caracterización hecha con EDS y del espectro de absorción se sabía que la composición para diferentes condiciones de voltaje y ancho de pulso era análoga y sólo variaba con el tipo de nanopartícula analizada; sin embargo, en el caso de

las nanopartículas ligeras y pesadas no había mucha variación, en ambas el porcentaje de hierro y bismuto era similar, por lo que se eligió hacer la caracterización con XRD sólo con las nanopartículas ligeras y las magnéticas.

## **4.2 Caracterización por SEM**

Las muestras preparadas especialmente para SEM se llevaron al Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, donde se cuenta con un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600.

Con este microscopio se utilizaron aumentos desde 5,000 hasta 300,000, con escalas de 1  $\mu\text{m}$  y 10 nm, respectivamente. Se usaron potenciales de 2.5 kV, 5 kV y 10 kV. Además se contaba con tres modos de imágenes: de electrones retrodispersados (LBE, por sus siglas en inglés), de electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés) y de electrones secundarios de baja energía (LEI, por sus siglas en inglés).

## **4.3 Caracterización por EDS**

Dado que el SEM también cuenta con un detector EDS, este análisis se realiza al mismo tiempo y no se requiere de ningún otro tratamiento. La ventaja del EDS es que permite caracterizar sectores completos o áreas más específicas.

#### **4.4 Caracterización por XRD**

Para obtener la difracción de rayos X, las muestras se llevaron al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, donde se utilizó el equipo Rigaku, un difractómetro de polvos Siemens D500 con software Diffrac-AT Siemens, versión 1.

Una vez recibidos los patrones de difracción se buscaron las actas cristalográficas, esto con el objetivo de conocer los planos cristalográficos que indicaban los picos del patrón.

#### **4.5 Espectro de absorción**

Para obtener el espectro de absorción se llevaron las muestras al Laboratorio de Espectroscopía del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y se utilizó el espectrofotómetro UV Visible Unicam UV 300 en un rango de longitud de onda de 190 nm a 700 nm.

Lo primero que se hizo fue calibrar el equipo con metanol, que es el líquido en el que se encuentran las muestras, y posteriormente se colocó la muestra en el espectrofotómetro para realizar el análisis.

Para realizar el análisis se necesitaba una concentración mínima de nanopartículas en la solución, por lo que sólo se obtuvieron los espectros de las nanopartículas ligeras con condiciones de 25  $\mu\text{s}$  y 70 V, 900  $\mu\text{s}$  y 70 V. Se seleccionaron estas muestras para ver si su composición a diferentes condiciones experimentales es parecida.

## Capítulo 5

# Resultados y discusión de la caracterización de nanopartículas

### 5.1 Caracterización por SEM: Resultados y discusión

De las mediciones usando el SEM, se observó que las nanopartículas tienen distintas morfologías. En la figura 5.1 se muestran las morfologías de las nanopartículas. En (A) se ve que las nanopartículas son esferas pequeñas y éstas se agrupan en capas delgadas que tienen la apariencia de una red; estas formaciones se encontraron en todas las condiciones de voltaje y ancho de pulso, en las partículas ligeras y pesadas aparecieron casi siempre, mientras que en las magnéticas sólo de forma ocasional. En (B) se observa una aglomeración de nanopartículas esféricas que forman un cúmulo; estos cúmulos se vieron en todas las condiciones de voltaje y ancho de pulso en las nanopartículas ligeras, pesadas y magnéticas, aunque aparecieron con más frecuencia en las ligeras, los cúmulos observados en las pesadas eran más grandes. En (C) se tiene un grupo de esferas pequeñas, a diferencia de (A) y (B), las aglomeraciones no tenían ninguna característica especial y se observaron en cualquier condición de pulso ya fueran partículas pesadas, ligeras o magnéticas. En (D) se muestran varias esferas grandes compuestas de esferas u hojuelas más pequeñas; éstas tenían un diámetro superior a  $1\ \mu\text{m}$  y se observaron sólo en las nanopartículas magnéticas para voltajes de 70 V y 90 V y anchos de pulso de 25  $\mu\text{s}$ , 100  $\mu\text{s}$  y 500  $\mu\text{s}$ , si bien en 500  $\mu\text{s}$  sólo se observó una y de diámetro menor a las demás. En (E) se observa un grupo de nanopartículas planas con forma de hojuela; éstas sólo aparecieron en las partículas magnéticas y a voltajes de 70 V y 90 V. En (F) se ven partículas alargadas con forma de láminas; al igual que las hojuelas,

se observaron sólo en las partículas magnéticas para potenciales de 70 V y 90 V. A continuación se muestran tablas de la morfología observada en cada ancho de pulso y voltaje aplicado para cada tipo de nanopartícula.

Voltaje (V)	100 $\mu$ s		
	Ligeras	Pesadas	Magnéticas
50	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Esferas pequeñas
70	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Hojuelas Placas Esferas grandes y pequeñas
90	Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Esferas grandes y pequeñas

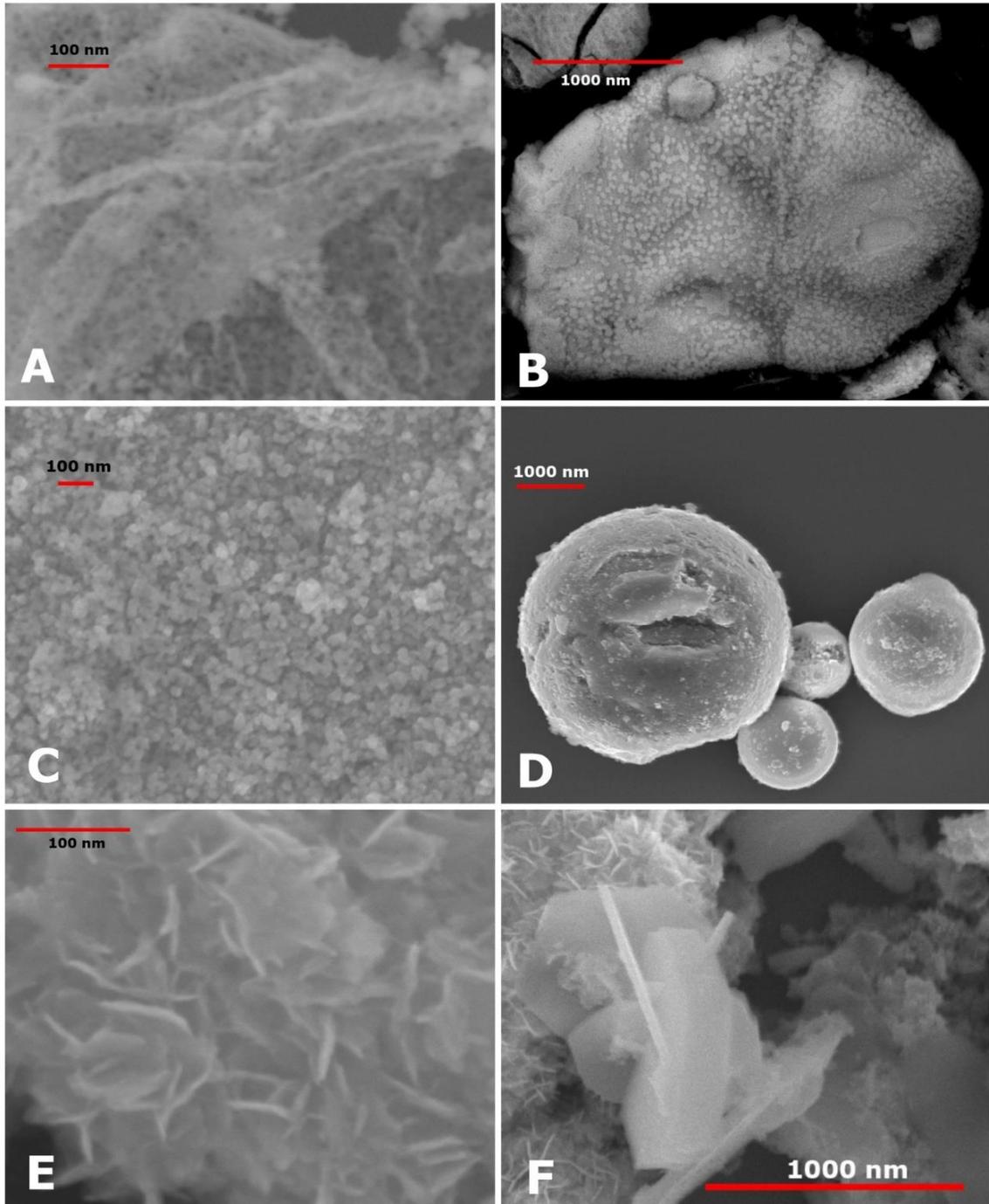
**Tabla 5.1:** Se muestra la morfología observada para anchos de pulso de 100  $\mu$ s para las partículas ligeras, pesadas y magnéticas.

Voltaje (V)	500 $\mu$ s		
	Ligeras	Pesadas	Magnéticas
50	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Esferas pequeñas	Cúmulos Esferas pequeñas
70	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Esferas pequeñas	Hojuelas Cúmulos Esferas grandes y pequeñas
90	Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Esferas pequeñas	Redes Esferas pequeñas

**Tabla 5.2:** Se muestra la morfología observada para anchos de pulso de 500  $\mu$ s para las partículas ligeras, pesadas y magnéticas.

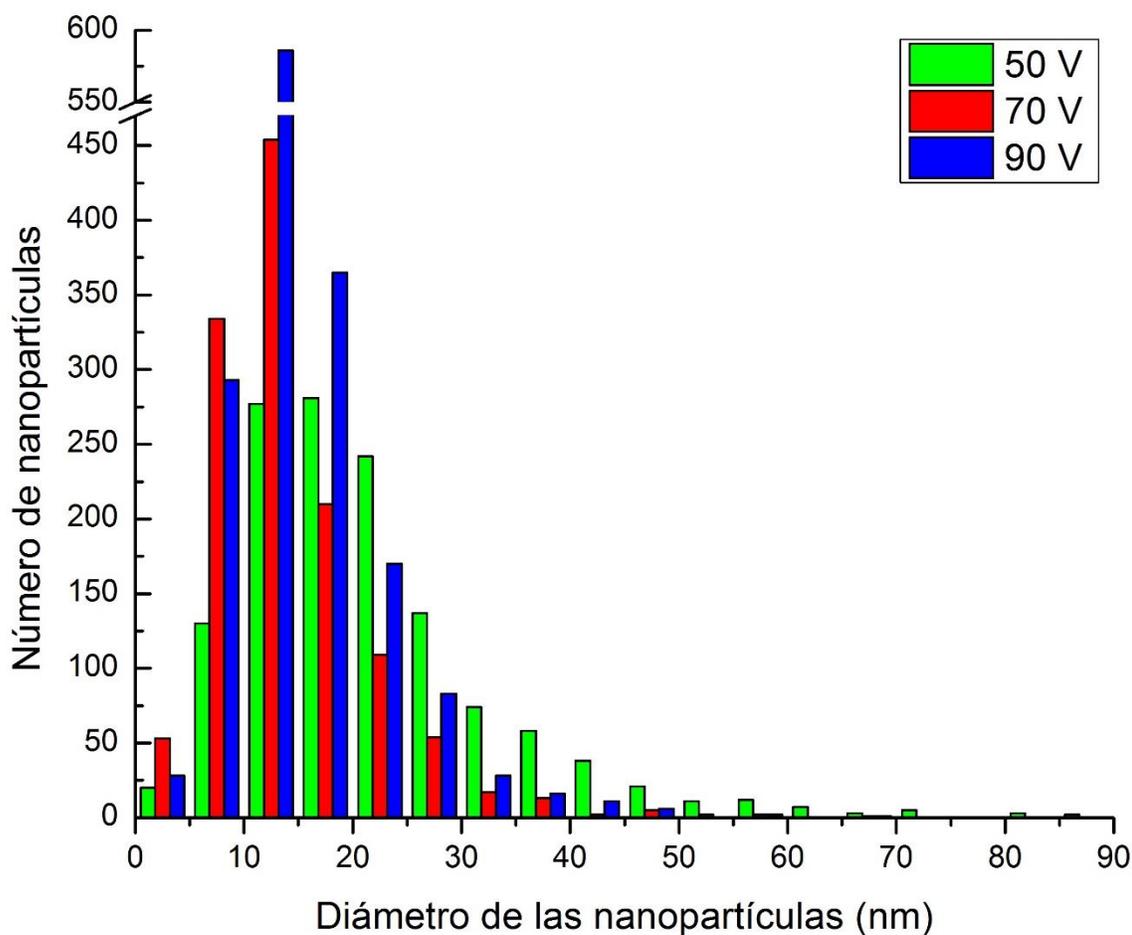
Voltaje (V)	900 $\mu$ s		
	Ligeras	Pesadas	Magnéticas
50	Cúmulos Esferas pequeñas	Cúmulos Esferas pequeñas	Redes Esferas pequeñas
70	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Cúmulos Esferas pequeñas	Hojuelas Placas Esferas pequeñas
90	Cúmulos Esferas pequeñas	Cúmulos Redes Esferas pequeñas	Hojuelas Placas Esferas pequeñas

**Tabla 5.3:** Se muestra la morfología observada para anchos de pulso de 900  $\mu$ s para las partículas ligeras, pesadas y magnéticas.



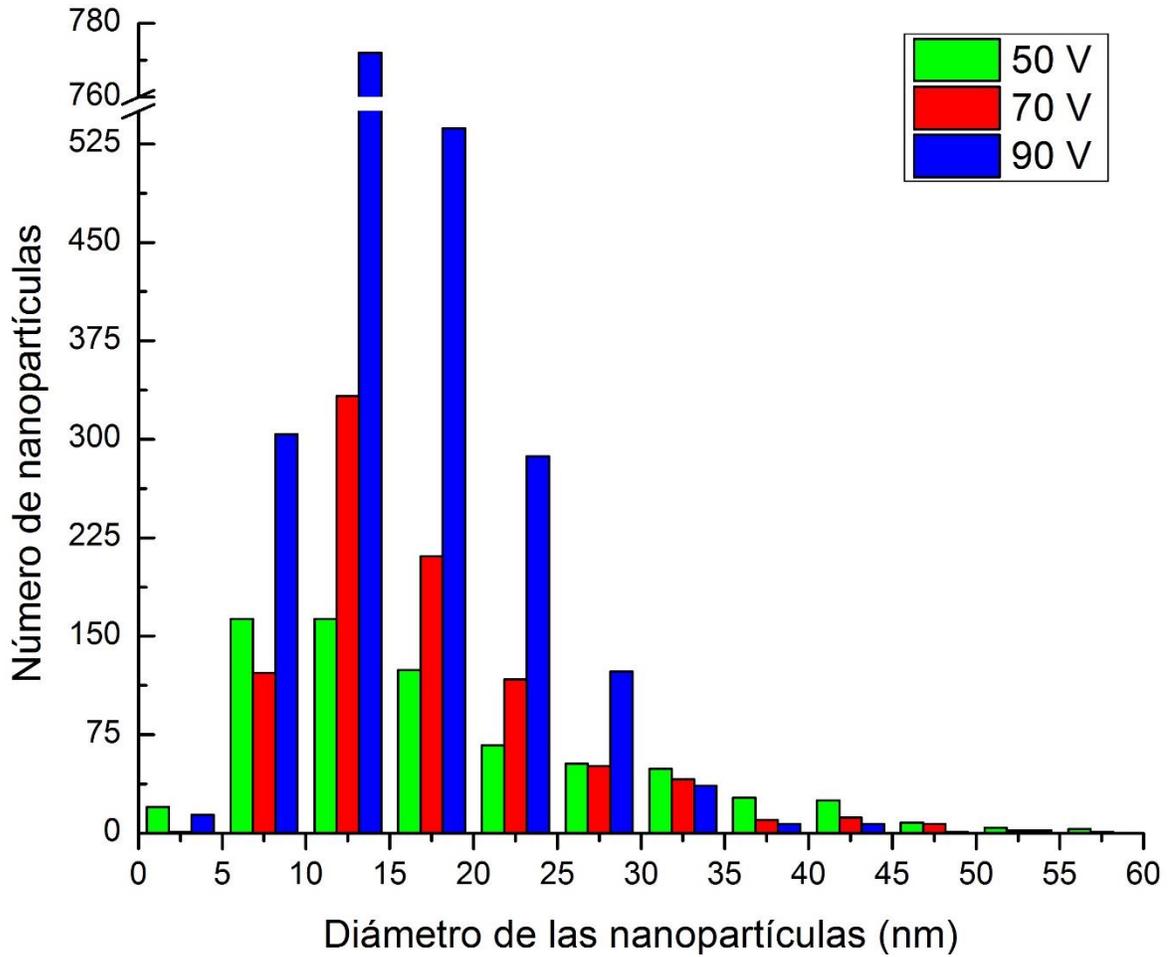
**Figura 5.1:** Morfología de las nanopartículas. (A) esferas pequeñas que forman redes (100  $\mu\text{s}$  y 70 V, partículas ligeras). (B) cúmulos grandes formados por esferas pequeñas (500  $\mu\text{s}$  y 70 V, partículas pesadas). (C) Grupo de esferas pequeñas (900  $\mu\text{s}$  y 50 V, partículas pesadas). (D) Esferas grandes compuestas por esferas más pequeñas u hojuelas (100  $\mu\text{s}$  y 90 V, partículas magnéticas). (E) Hojuelas (900  $\mu\text{s}$  y 70 V, partículas magnéticas). (F) Partículas alargadas con forma de láminas (900  $\mu\text{s}$  y 90 V, partículas magnéticas).

Con las imágenes obtenidas de SEM no sólo se pudo observar la morfología, también se pudo medir tanto el diámetro de las nanopartículas como el largo de las hojuelas y las láminas. Para ello se utilizó el programa ImageJ. A continuación se hace un análisis del tamaño de las nanopartículas esféricas producidas.



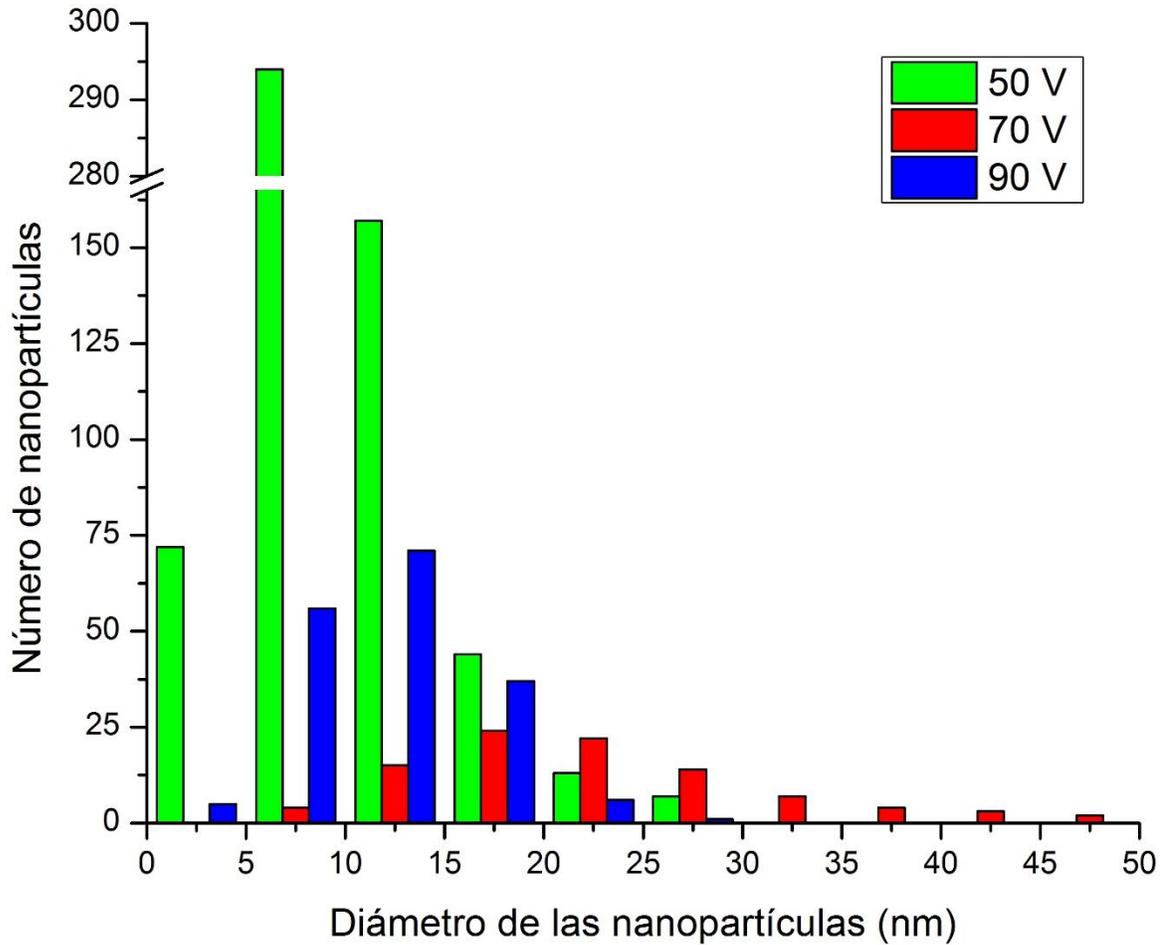
**Figura 5.2:** Histograma del diámetro de las nanopartículas ligeras producidas con un ancho de pulso de 100  $\mu$ s. Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

En la figura 5.2 se muestra el histograma de las nanopartículas ligeras producidas con un ancho de pulso de 100  $\mu$ s, se observa que la mayor parte de las nanopartículas para cualquier voltaje tuvo un diámetro entre 10 nm y 20 nm. A 50 V se tuvieron algunas nanopartículas de tamaños mayores, entre 70 nm y 90 nm, pero a 70 V y 90 V el mayor tamaño que alcanzan las partículas es de 65 nm.



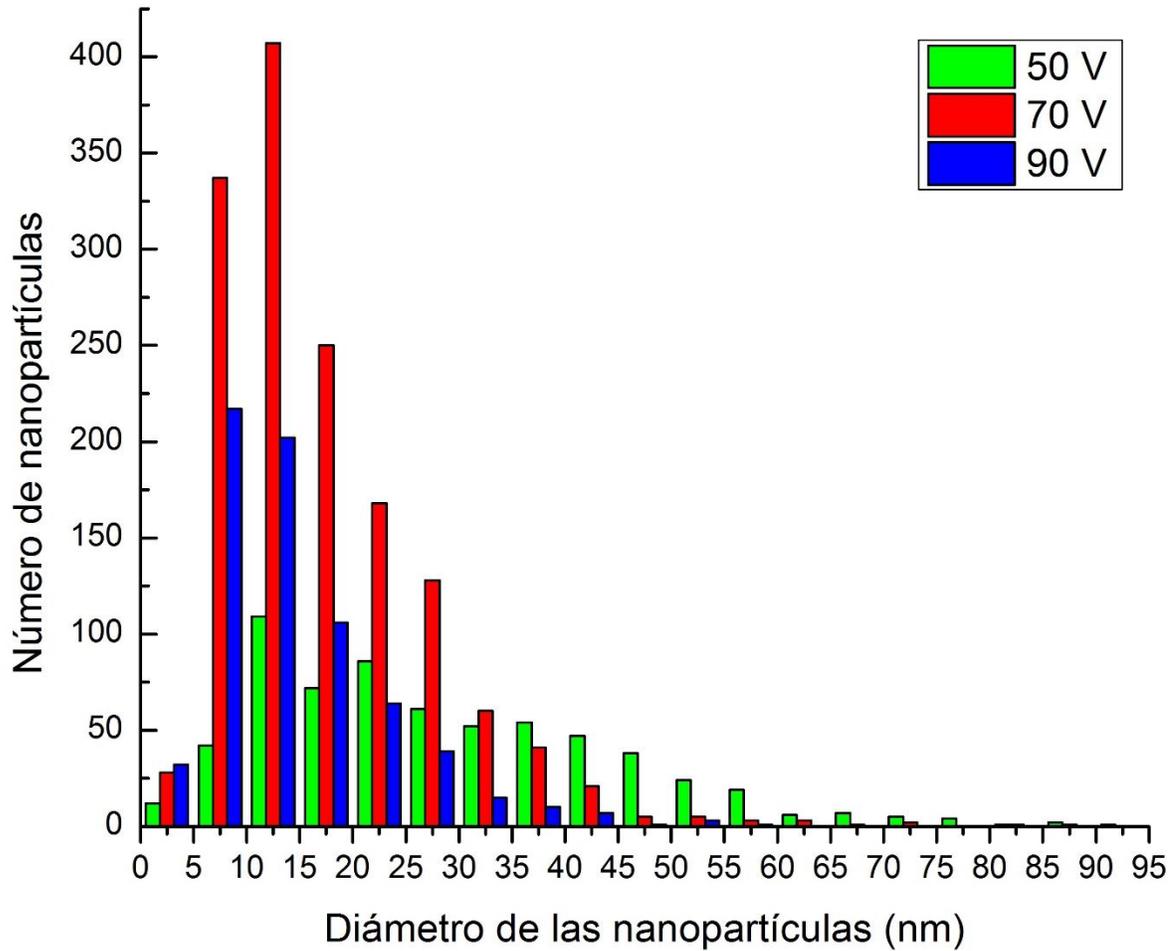
**Figura 5.3:** Histograma del diámetro de las nanopartículas pesadas producidas con un ancho de pulso de 100  $\mu$ s. Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

En el histograma del tamaño de las nanopartículas pesadas producidas a 100  $\mu$ s (figura 5.3) se observa que la mayoría de las partículas producidas tuvieron un tamaño menor a 15 nm. Aunque los tres voltajes produjeron nanopartículas con diámetros de hasta 55 nm, su cantidad fue muy pequeña.



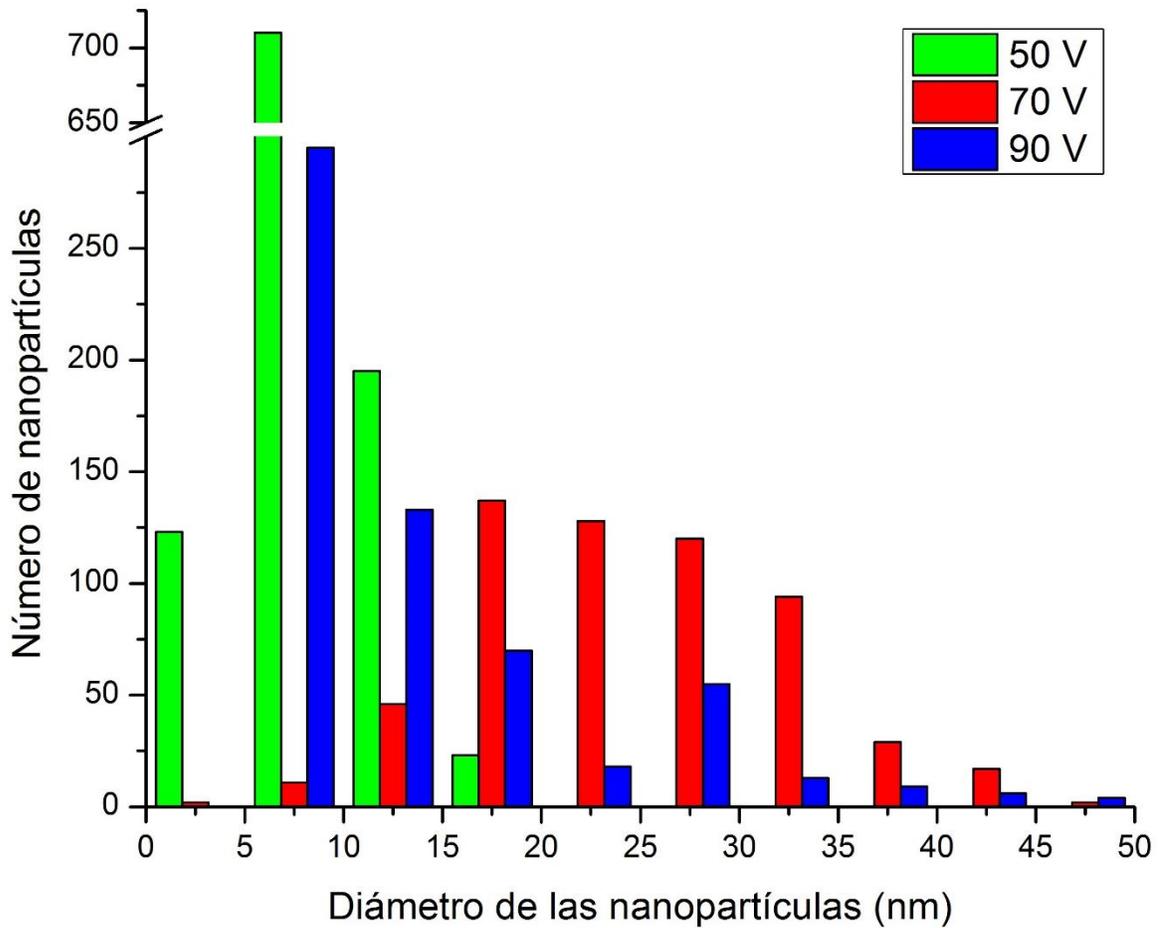
**Figura 5.4:** Histograma del diámetro de las nanopartículas magnéticas producidas con un ancho de pulso de 100  $\mu$ s. Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

En el histograma del diámetro de las nanopartículas magnéticas producidas a 100  $\mu$ s (figura 5.4) se aprecia que a 50 V el mayor número de partículas tiene un tamaño entre 5 y 10 nm; a 70 V casi no se observaron nanopartículas esféricas y de las que hay, la mayoría tiene un diámetro de entre 15 y 25 nm; para 90 V el tamaño predominante fue entre 10 nm y 15 nm. A 70 V se observan muy pocas nanopartículas, esto se debe a que en esta condición también se formaron hojuelas y láminas.



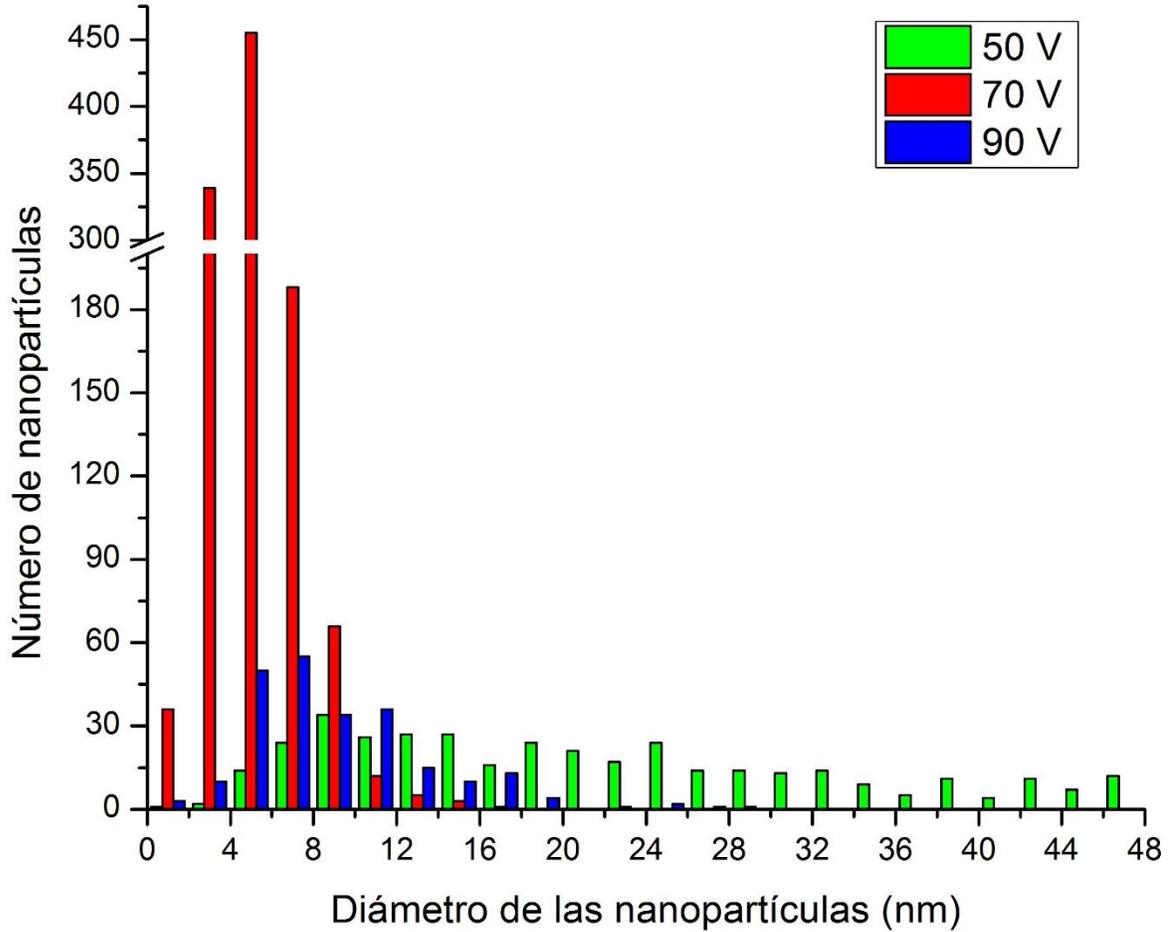
**Figura 5.5:** Histograma del diámetro de las nanopartículas ligeras producidas con un ancho de pulso de 500  $\mu$ s. Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

En la figura 5.5 se muestra el histograma del diámetro de las nanopartículas ligeras para un ancho de pulso de 500  $\mu$ s. Se observa que el tamaño predominante fue entre 5 nm y 15 nm. A 50 V se produjeron nanopartículas de varios tamaños, llegando algunas a medir hasta 95 nm, sin embargo fueron muy pocas.



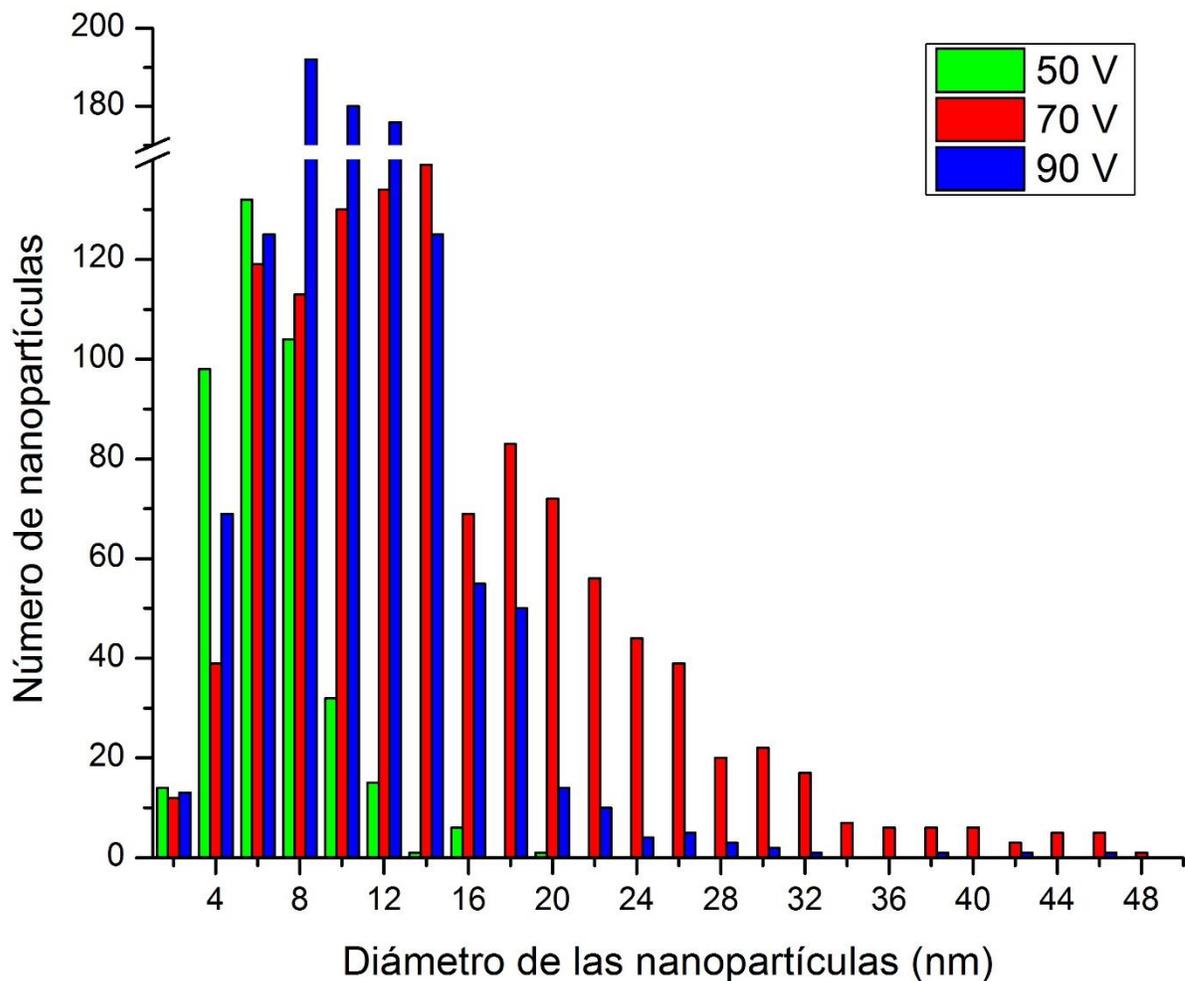
**Figura 5.6:** Histograma del diámetro de las nanopartículas pesadas producidas con un ancho de pulso de 500  $\mu$ s. Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

En la figura 5.6 se tiene el histograma del tamaño de las nanopartículas pesadas para un ancho de pulso de 500  $\mu$ s. Para 50 V y 90 V la mayoría de las nanopartículas presentó un tamaño entre 5 nm y 10 nm, mientras que a 70 V hubo casi el mismo número de partículas para tamaños de 20 nm, 25 nm y 30 nm. A 70 V y 90 V se produjeron nanopartículas de hasta 50 nm.



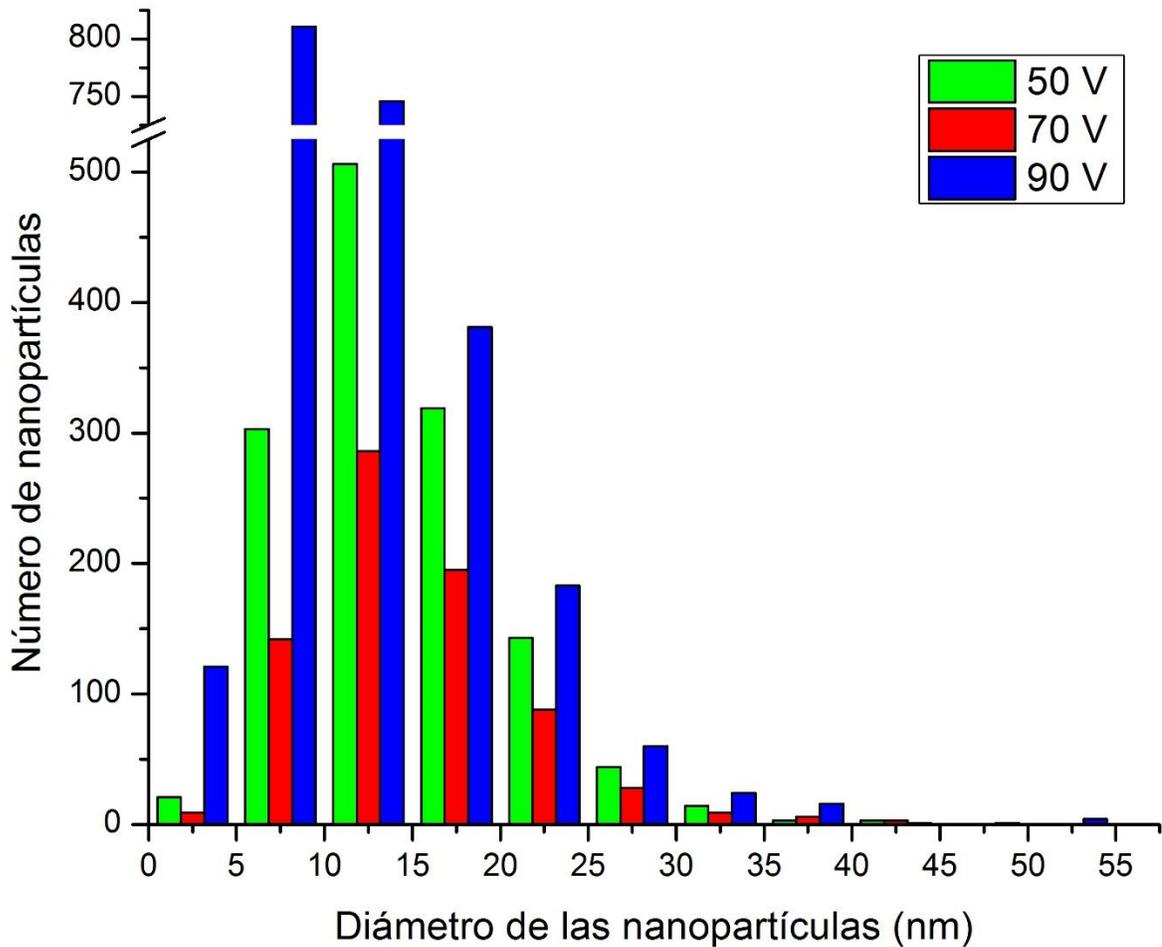
**Figura 5.7:** Histograma del diámetro de las nanopartículas magnéticas producidas con un ancho de pulso de  $500 \mu\text{s}$ . Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

En el histograma del diámetro de las nanopartículas magnéticas con un ancho de pulso de  $500 \mu\text{s}$  (figura 5.7) se aprecia que para 70 V el mayor número de partículas tuvo un tamaño entre 2 nm y 8 nm, para 90 V entre 4 nm y 8 nm y aunque a 50 V el mayor número está entre 8 nm y 10 nm, se produce un número similar de nanopartículas para varios tamaños menores a 25 nm. A 50 V se producen varias nanopartículas de tamaños mayores, de hasta 48 nm.



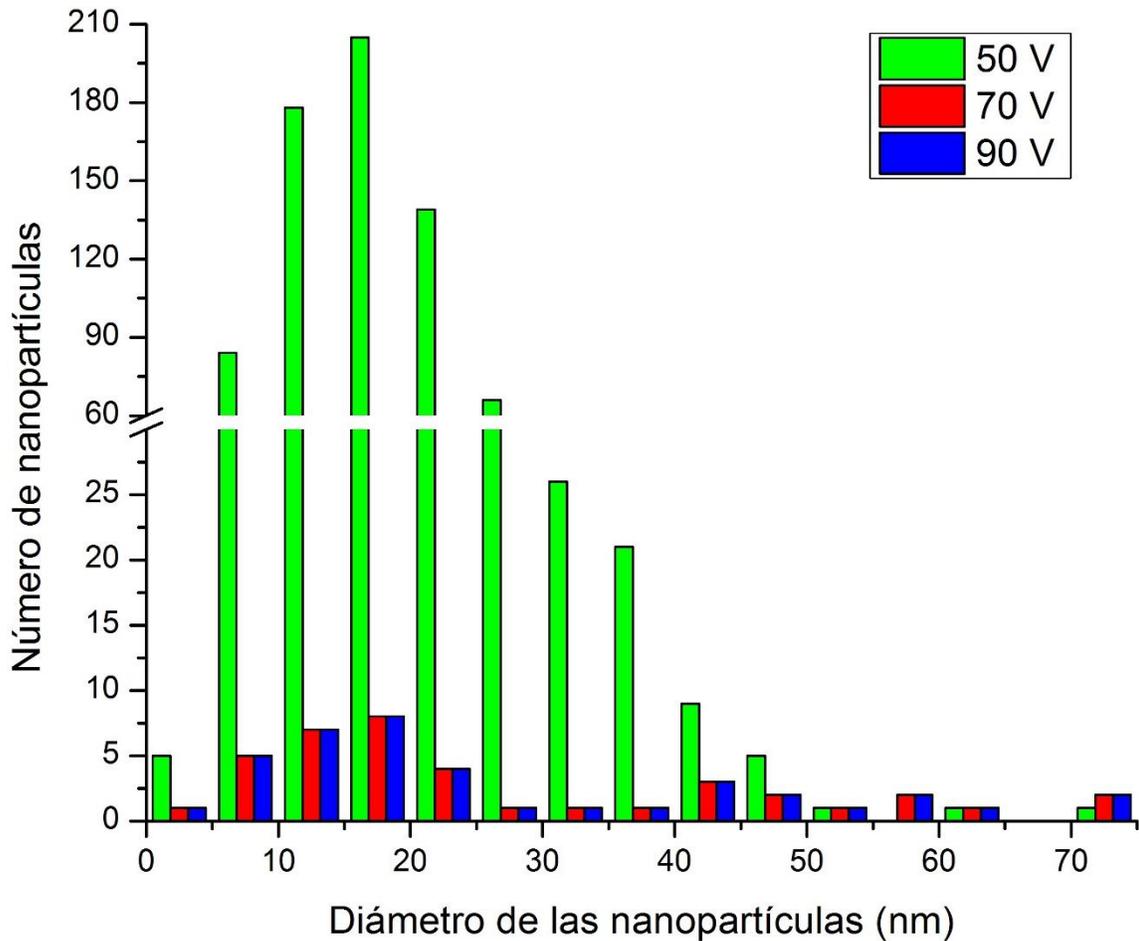
**Figura 5.8:** Histograma del diámetro de las nanopartículas ligeras producidas con un ancho de pulso de 900  $\mu$ s. Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

En la figura 5.8 se muestra el histograma del tamaño de las nanopartículas ligeras producidas con un ancho de pulso de 900  $\mu$ s. Se observa que a 50 V la mayoría de las partículas tuvo un tamaño de entre 4 nm y 6 nm; para 70 V entre 12 nm y 14 nm; y para 90 V entre 8 nm y 10 nm. A 50 V se produjeron el mayor número de partículas de menor tamaño. A 70 V y 90 V se formaron algunas nanopartículas de hasta 48 nm.



**Figura 5.9:** Histograma del diámetro de las nanopartículas pesadas producidas con un ancho de pulso de 900  $\mu$ s. Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

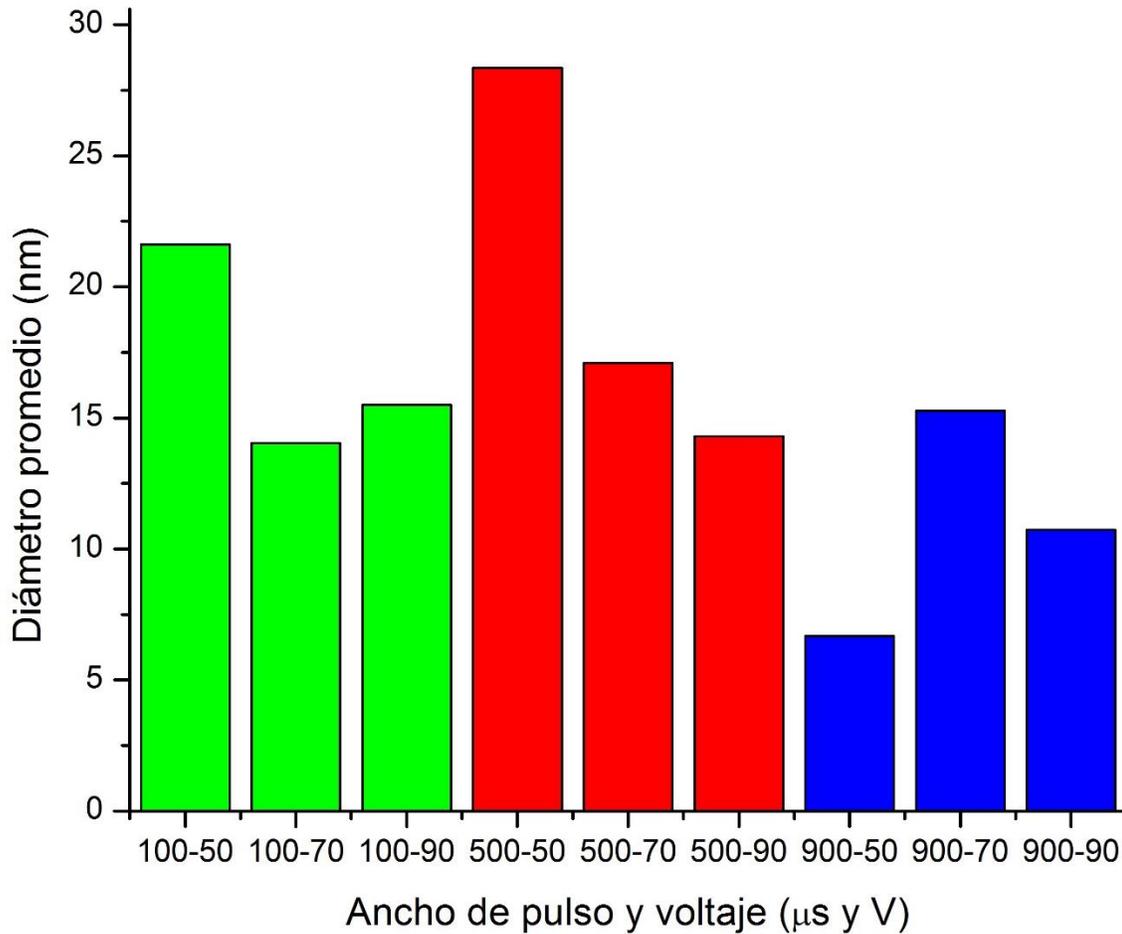
En el histograma del tamaño de las nanopartículas pesadas producidas con un ancho de pulso de 900  $\mu$ s (figura 5.9) se aprecia que el tamaño predominante para 90 V fue entre 5 nm y 15 nm, para 50 V y 70 V fue entre 10 nm y 15 nm. A 90 V se observaron nanopartículas de hasta 55 nm.



**Figura 5.10:** Histograma del diámetro de las nanopartículas magnéticas producidas con un ancho de pulso de 900  $\mu\text{s}$ . Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

Lo primero que se observa en el histograma del tamaño de las nanopartículas magnéticas con un ancho de pulso de 900  $\mu\text{s}$  (figura 5.10) es que a 70 V y 90 V se produjeron un menor número de partículas que a 50 V; esto se debió a que en estas condiciones se tuvo la mayor producción de hojuelas y láminas. La mayoría de las nanopartículas tiene un tamaño entre 10 nm y 20 nm, además se produjeron unas pocas que alcanzaron un tamaño de hasta 75 nm.

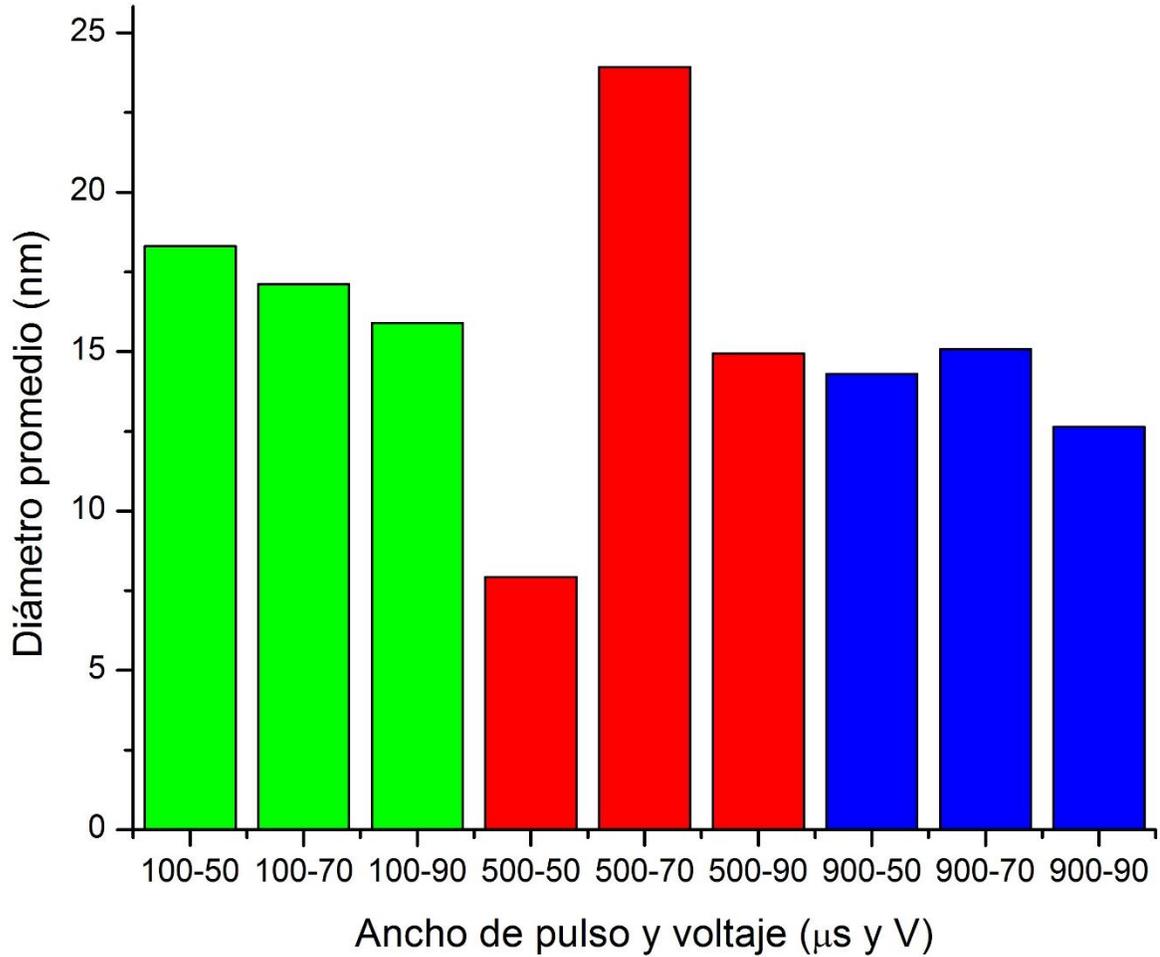
Para las gráficas de las figuras 5.11-5.13 se usó el diámetro promedio de cada condición experimental, los cuales se obtuvieron de los histogramas de las figuras 5.2-5.10.



**Figura 5.11:** Gráfica del diámetro promedio de las nanopartículas ligeras vs. ancho de pulso y voltaje.

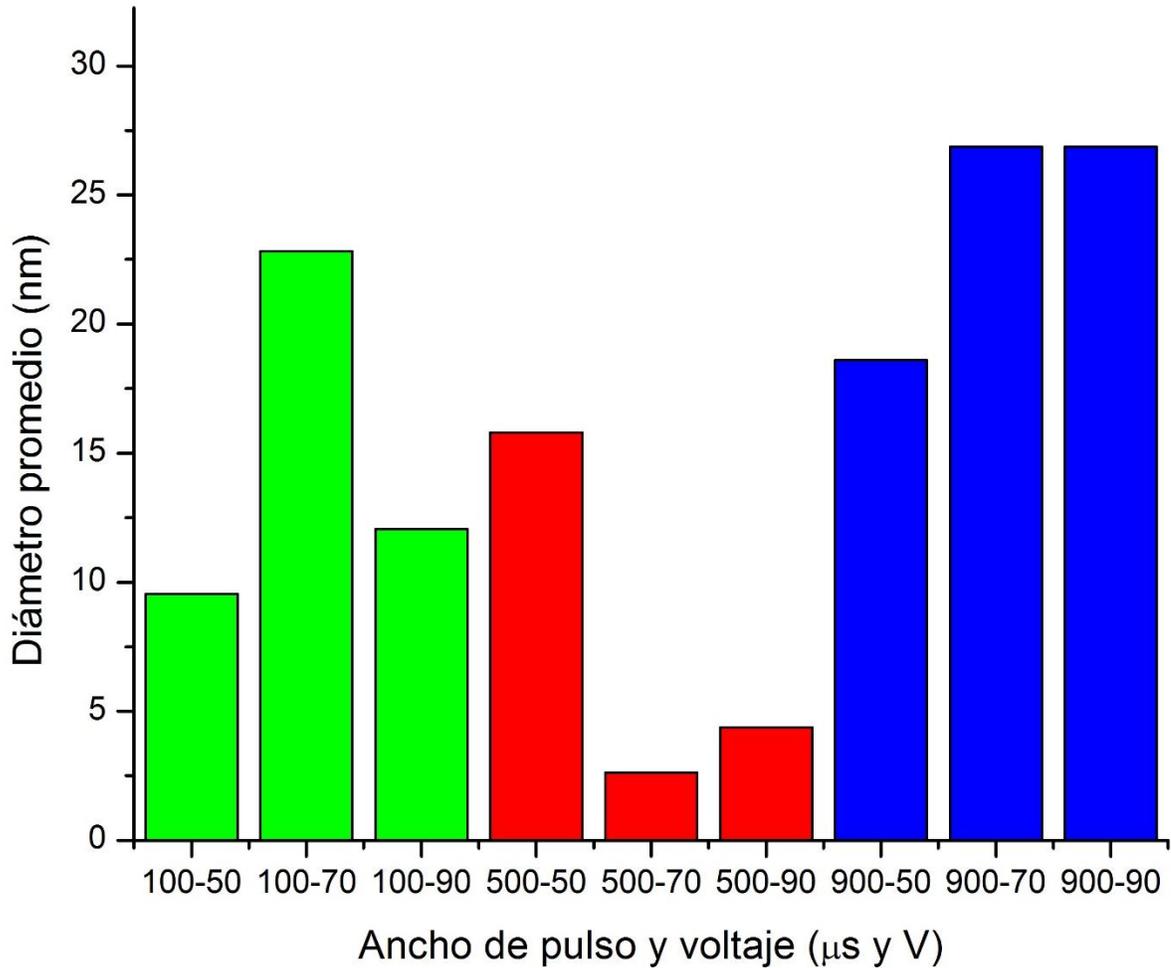
En la figura 5.11 se muestra la gráfica del diámetro promedio de las nanopartículas ligeras vs. ancho de pulso y voltaje. Se observa que el mayor tamaño promedio alcanzado fue 28.35 nm a 500  $\mu\text{s}$  y 50 V y el menor 6.67 nm a 900  $\mu\text{s}$  y 50 V. La mayoría de las condiciones produjo nanopartículas con tamaños promedio de alrededor de 15 nm.

Es importante señalar que tanto en esta gráfica como en las siguientes no se puede utilizar una distribución gaussiana, puesto que se tratan condiciones experimentales diferentes en cada barra.



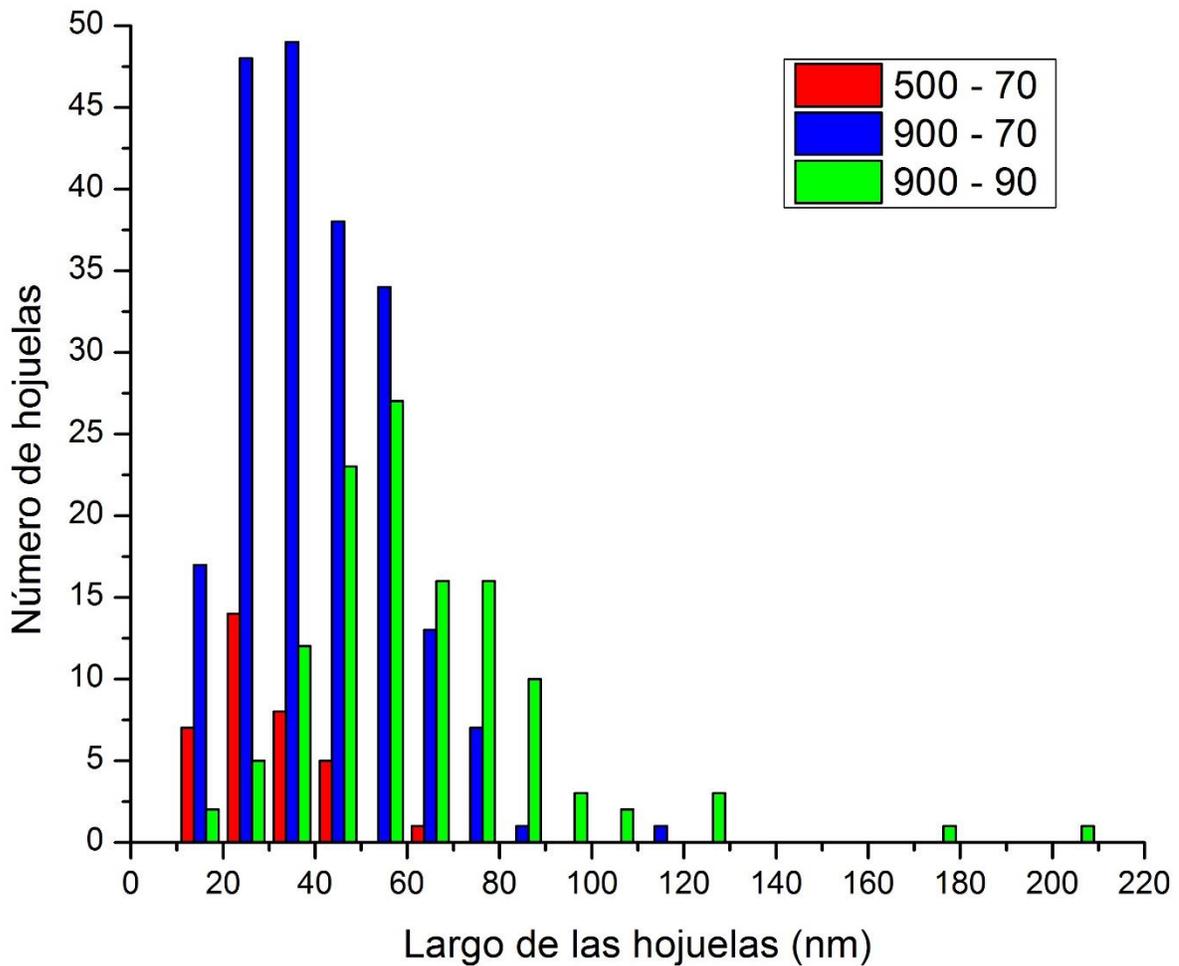
**Figura 5.12:** Gráfica del diámetro promedio de las nanopartículas pesadas vs. ancho de pulso y voltaje.

En la figura 5.12 se observa la gráfica del diámetro promedio de las nanopartículas pesadas vs. ancho de pulso y voltaje. Tanto las partículas de mayor y menor tamaño promedio se produjeron a 500  $\mu\text{s}$ : las más grandes midieron 24 nm y se produjeron a 70 V, mientras que las más pequeñas 7.93 nm a 50 V. De nuevo, en la mayor parte de las condiciones se tuvieron promedios cercanos a 15 nm.



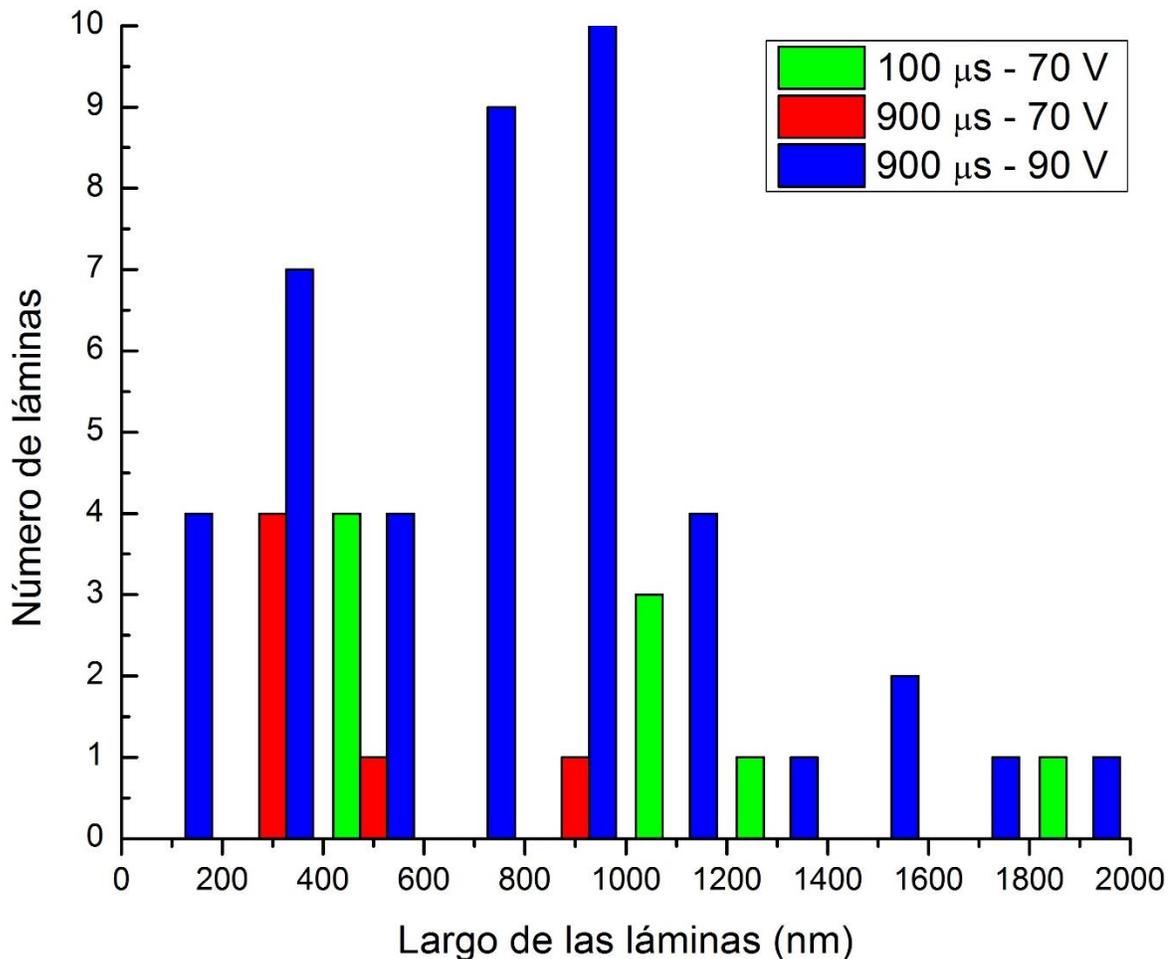
**Figura 5.13:** Gráfica del diámetro promedio de las nanopartículas magnéticas vs. ancho de pulso y voltaje.

La gráfica del diámetro promedio de las nanopartículas magnéticas vs. ancho de pulso y voltajes (figura 5.13) muestra que el mayor diámetro promedio fue 26.88 nm y se observó a 900  $\mu\text{s}$  tanto a 70 V como a 90 V, lo que probablemente tenga que ver con que en estas condiciones se produjeron la mayoría de las láminas y las hojuelas observadas. El menor tamaño promedio fue de 2.62 nm a 500  $\mu\text{s}$  y 70 V. La mayoría de las condiciones presentó diámetros promedio mayores a 15 nm.



**Figura 5.14:** Histograma del largo de las hojuelas producidas con condiciones de 500  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 90 V.

En la figura 5.14 se muestra el histograma del largo de las hojuelas con condiciones de 500  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 90 V. Hay que recordar que tanto las hojuelas como las láminas y las esferas (figura 5.1 D-F) sólo se observaron en las partículas magnéticas (tabla 5.1-5.3) y para voltajes de 70 V y 90 V. Las hojuelas se producen mayormente a 70 V y la mayoría presentó tamaños entre 30 nm y 60 nm. Aunque en el histograma no se muestra, también se produjeron a 100  $\mu$ s y 70 V, sin embargo eran pocas y sus tamaños fueron superiores a los 100 nm, alcanzando hasta 420 nm, razón por la que no se incluyó en el histograma.

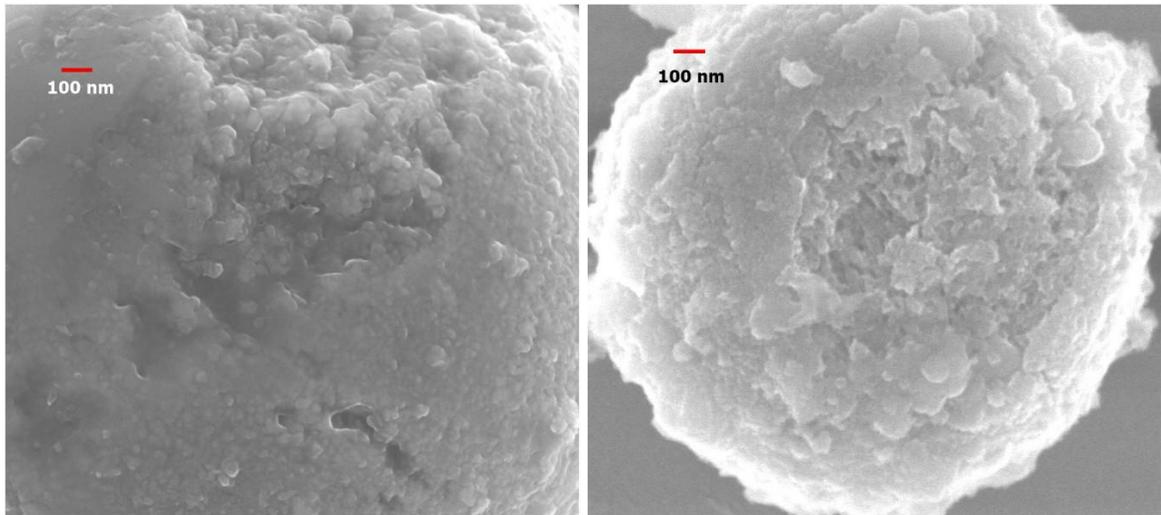


**Figura 5.15:** Histograma del largo de las láminas producidas con condiciones de 100  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 90 V.

En la figura 5.15 se muestra el histograma del largo de las láminas (figura 5.1 F) producidas con condiciones de 100  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 90 V. Hay que notar que a excepción de 500  $\mu$ s y 70 V, las láminas se observaron en las mismas condiciones a las que se observaron las hojuelas y que en dichas condiciones (100  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 70 V, 900  $\mu$ s y 90 V) la producción de nanopartículas esféricas decreció. El mayor número de láminas se produjo a 900  $\mu$ s y 90 V, con tamaños predominantes entre 700 nm y 1000 nm. Las láminas alcanzaron tamaños de hasta 2000 nm.

Por último, el mayor número de esferas grandes (figura 5.1 D) se observaron a 25  $\mu$ s y 90 V, razón por la que se decidió incluir este parámetro en este análisis. Las otras

condiciones en las que se encontraron esferas grandes fueron 100  $\mu\text{s}$  y 70 V, 100  $\mu\text{s}$  y 90 V, y 500  $\mu\text{s}$  y 70 V. Su tamaño fue desde 1  $\mu\text{m}$  hasta 4.4  $\mu\text{m}$  y no se apreció un diámetro predominante. También se observó que para condiciones de 25  $\mu\text{s}$  y 90 V y 100  $\mu\text{s}$  y 70 V las esferas estaban compuestas de esferas más pequeñas, mientras que para 100  $\mu\text{s}$  y 90 V y 500  $\mu\text{s}$  y 70 V de hojuelas (figura 5.16).



**Figura 5.16:** Esferas observadas en las partículas magnéticas. Izquierda: esfera en condiciones de 25  $\mu\text{s}$  y 90 V compuesta por esferas pequeñas. Derecha: esfera en condiciones de 500  $\mu\text{s}$  y 70 V compuesta por Hojuelas.

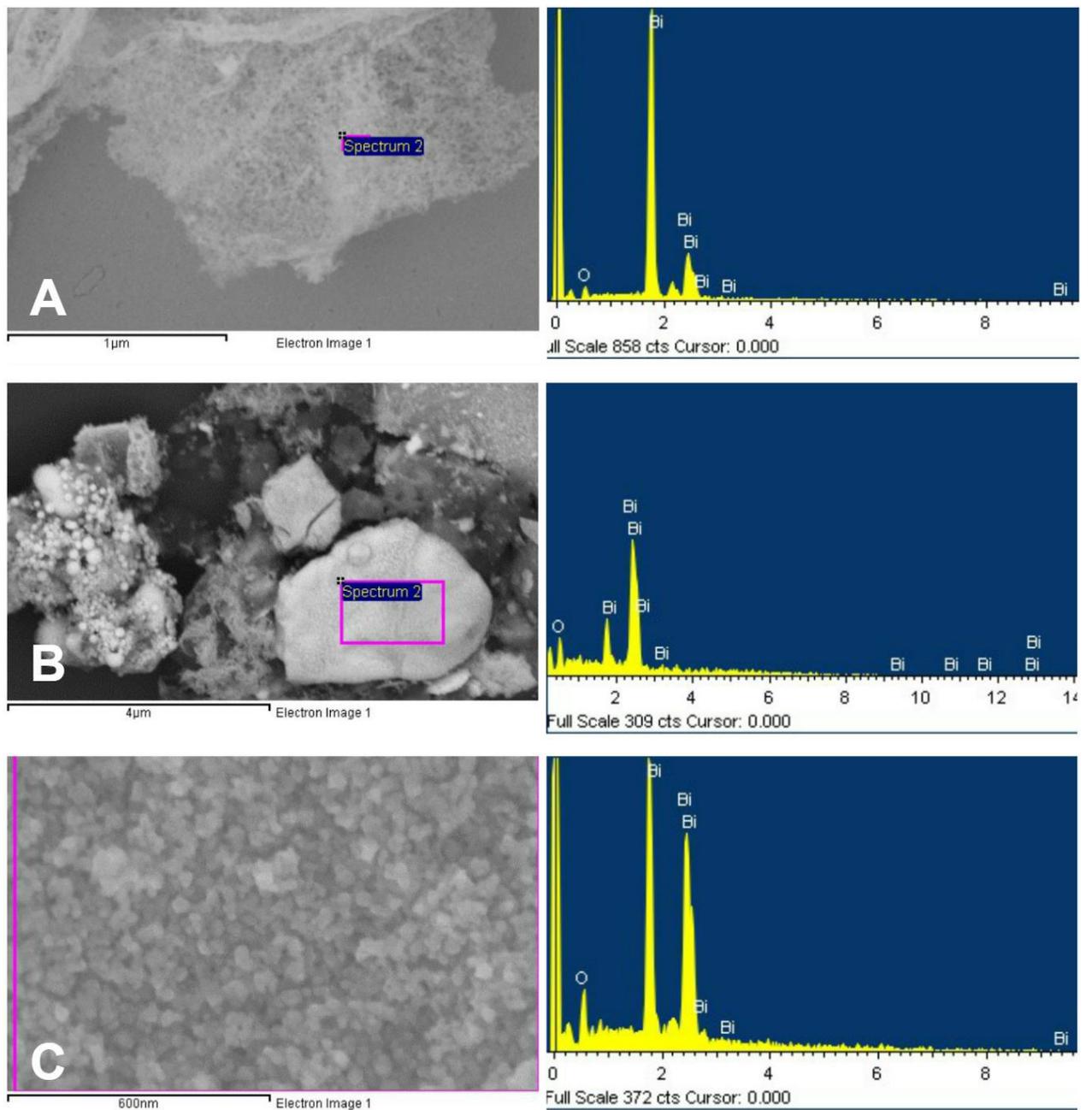
## 5.2 Resultados y discusión de EDS

Con los EDS obtenidos de diferentes muestras se observó la composición de las morfologías discutidas en la figura 5.1. Es importante señalar que como el sustrato en el que se encontraban las muestras era de silicio cubierto de oro, estos elementos no se seleccionaron cuando se realizó el EDS, puesto que no tenían que ver con el material producido por el sistema.

En la figura 5.17 se muestran morfologías similares a las discutidas en la figura 5.1(A-C): (A) esferas pequeñas que forman capas delgadas, (B) aglomeraciones de nanopartículas que forman cúmulos y (C) un grupo de esferas pequeñas. En cada caso se observa que su composición fue de bismuto y oxígeno (tabla 5.4) y que se tuvo una mayor proporción atómica de oxígeno, casi el doble que de bismuto.

Elemento	Peso%	Atómico%	Peso%	Atómico%	Peso%	Atómico%
	Capas (figura 5.17 A)		Cúmulo (figura 5.17 B)		Esferas pequeñas (figura 5.17 C)	
<b>O</b>	17.77	63.28	0.07	62.34	37.84	64.19
<b>Bi</b>	134.69	36.72	0.52	37.66	275.78	35.81
<b>Total</b>	152.46	100	0.59	100	313.63	100

**Tabla 5.4:** Muestra los detalles del EDS de la figura 5.17.

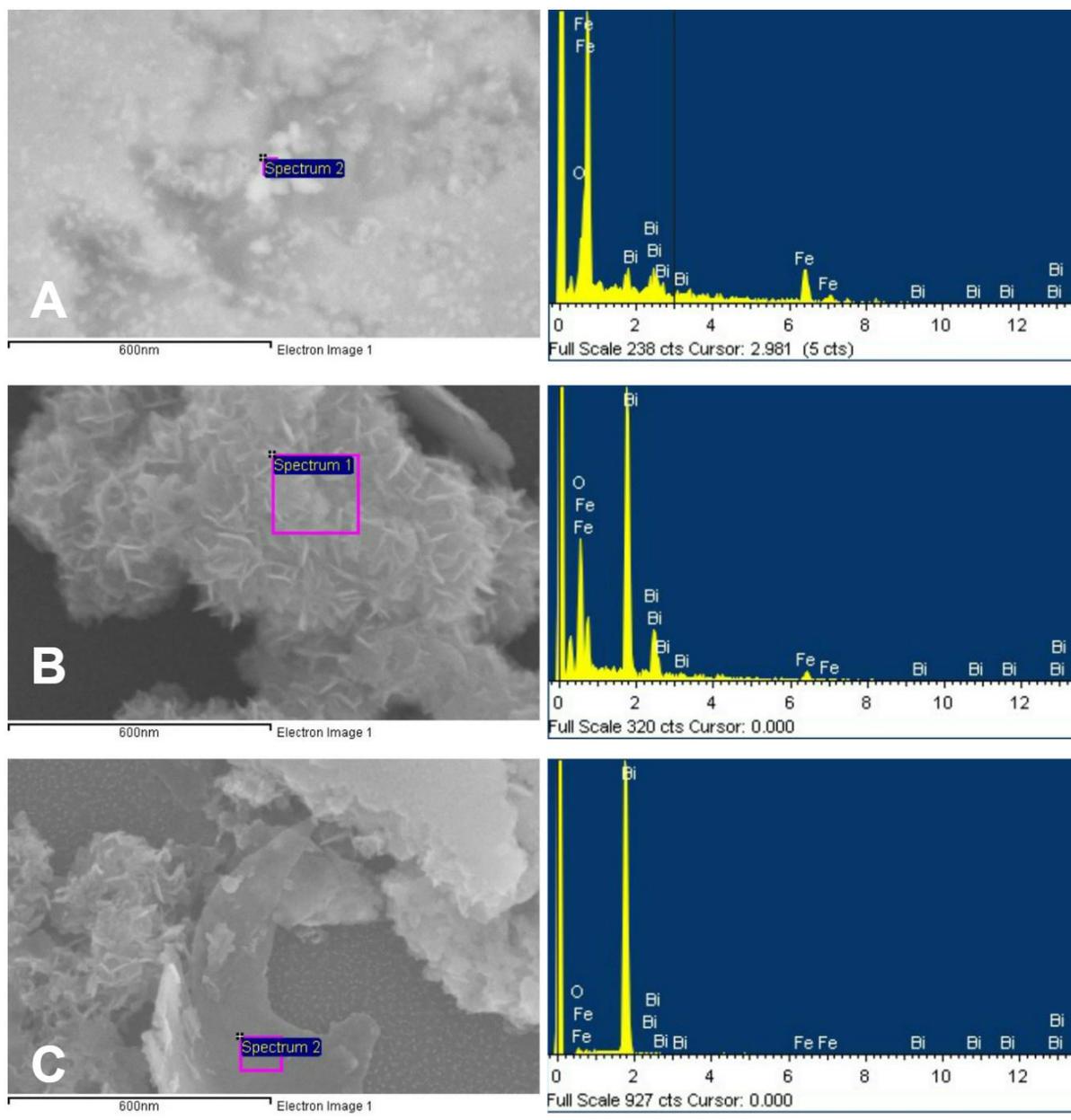


**Figura 5.17:** Distintas morfologías y su correspondiente EDS, se señala el área en el que se realizó el EDS. (A) Esferas pequeñas que forman capas delgadas (100  $\mu\text{s}$  y 90 V, partículas ligeras). (B) Cúmulo grande formado por esferas pequeñas (500  $\mu\text{s}$  y 70 V, partículas pesadas). (C) Grupo de esferas pequeñas (900  $\mu\text{s}$  y 50 V, partículas pesadas).

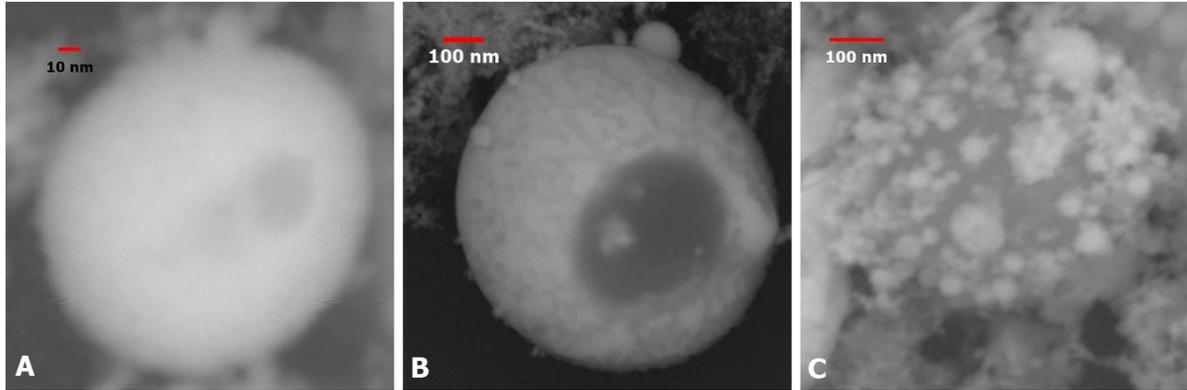
En la figura 5.18 se tienen morfologías análogas a las discutidas en la figura 5.1 (D-F): (A) esferas grandes compuestas de esferas más pequeñas u hojuelas, (B) hojuelas y (C) láminas. Se puede apreciar que en estas morfologías había presencia de hierro, a diferencia de las mostradas en la figura 5.17. En la tabla 5.5 se ve que para el caso de las esferas grandes y las láminas, el hierro fue el que mayor peso y proporción atómica tuvo, mientras que en las hojuelas el elemento que predominó fue el oxígeno. Se puede notar que la presencia del bismuto disminuyó y que para las láminas desapareció totalmente.

Elemento	Peso%	Atómico%	Peso%	Atómico%	Peso%	Atómico%
	Esferas grandes (figura 5.18 A)		Hojuelas (figura 5.18 B)		Láminas (figura 5.18 C)	
<b>O</b>	0.05	13.92	0.22	62.90	0.02	47.80
<b>Fe</b>	1.00	84.96	0.39	31.91	0.06	52.20
<b>Bi</b>	0.05	1.12	0.24	5.19	0.00	0.00
<b>Total</b>	1.10	100	0.84	100	0.08	100

**Tabla 5.5:** Muestra los detalles del EDS de la figura 5.18.



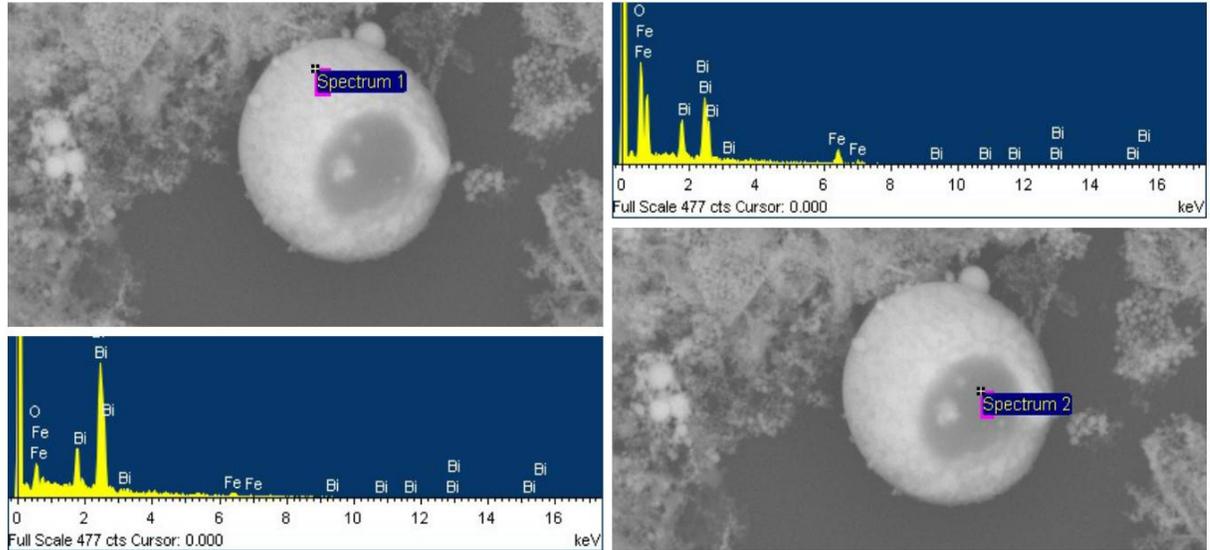
**Figura 5.18:** Distintas morfologías y su correspondiente EDS, se señala el área en el que se realizó el EDS. (A) Esfera grande formada de esferas más pequeñas (25  $\mu\text{s}$  y 90 V, partículas magnéticas). (B) Hojuelas (900  $\mu\text{s}$  y 70 V, partículas magnéticas). (C) Láminas (900  $\mu\text{s}$  y 70 V, partículas magnéticas).



**Figura 5.19:** Esferas grandes de tamaño menor a 1000 nm con centro de hierro rodeadas de bismuto. (A) 100  $\mu$ s y 70 V, partículas ligeras, (B) 300  $\mu$ s y 70 V, partículas ligeras, (C) 500  $\mu$ s y 90 V, partículas pesadas.

En la figura 5.19 se muestran esferas grandes con tamaños menores a 1000 nm con centro de hierro y rodeadas de bismuto, de acuerdo a lo visto en los EDS que se muestran a continuación. No fueron incluidas en el análisis de las esferas grandes (figura 5.16) porque esas esferas presentaron un tamaño superior a 1000 nm y se encontraron solo en las partículas magnéticas, contrario a este caso que se trata de partículas ligeras y pesadas; además, no hay manera de asegurar una composición similar entre ambos tipos de esferas, pues las grandes estaban formadas principalmente por hierro y oxígeno (tabla 5.5), de forma que no se puede saber si hay un recubrimiento de bismuto. Además, como se aprecia en la figura 5.16 las esferas estaban formadas de esferas u hojuelas, mientras que en la 5.19 eran sólo esferas.

Los tamaños de las esferas de la figura 5.19 fueron (A)  $45 \pm 4.5$  nm de diámetro para el centro de hierro y  $218 \pm 21.8$  nm de diámetro total, en (B) el centro de hierro tuvo un diámetro de  $426 \pm 42.6$  nm y el diámetro total de la esfera es de  $810 \pm 81$  nm, en (C) el centro de hierro no fue recubierto totalmente de nanopartículas de bismuto y su diámetro fue de  $445 \pm 44.5$  nm.

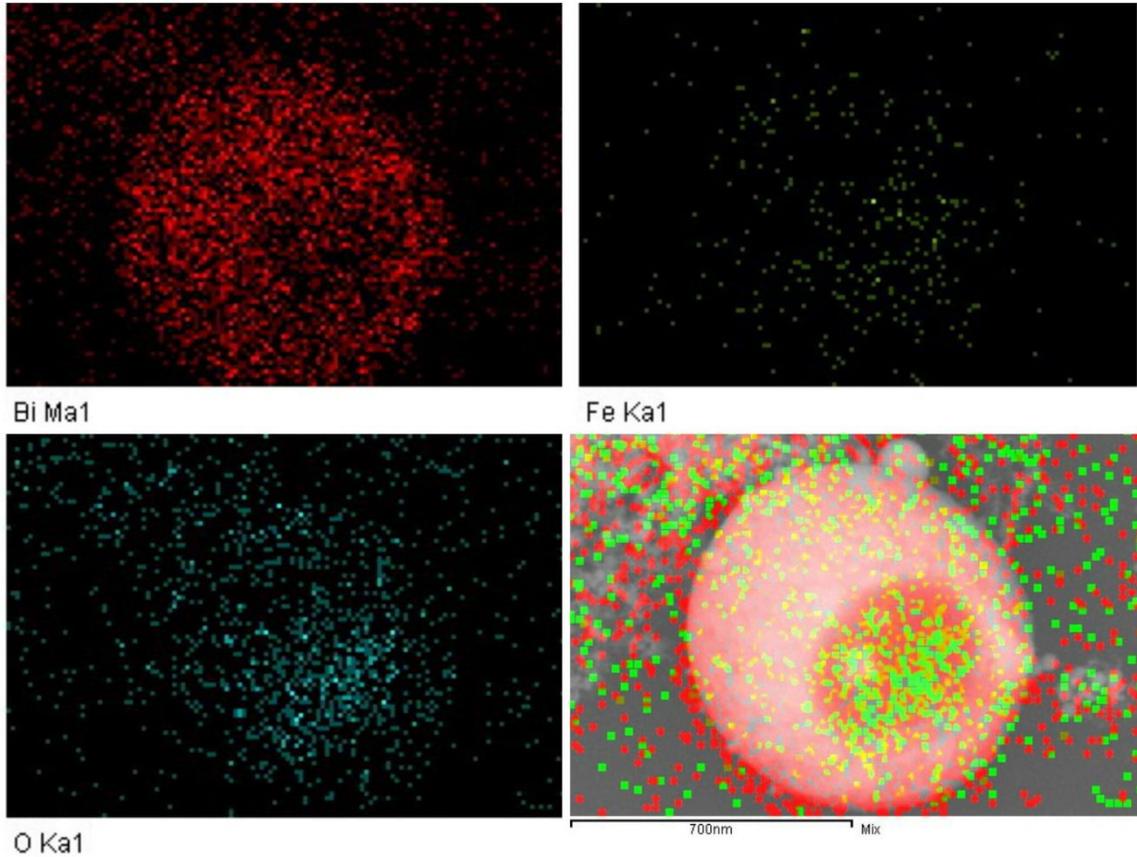


**Figura 5.20:** Se muestra la esfera con un tamaño de 810 nm con centro de hierro rodeada de bismuto (300  $\mu$ s y 70 V, partículas ligeras). Izquierda: EDS de la parte clara de la esfera. Derecha: EDS de la parte oscura.

En la figura 5.20 se tiene la esfera en la que mejor se aprecia la formación de partículas con centro de hierro cubiertas de bismuto. En la tabla 5.6 se observa que la parte clara de la esfera (figura 5.20 izquierda) presentó un mayor porcentaje atómico de bismuto que la parte oscura (figura 5.20 derecha), en donde fue menor. Lo contrario ocurrió con el hierro, pues en la parte clara se tuvo menos hierro que en la parte oscura, en donde el porcentaje atómico fue 41%. En ambos casos el oxígeno fue el elemento predominante.

Elemento	Peso%	Atómico%	Peso%	Atómico%
	Figura 5.20 (izquierda)		Figura 5.20 (derecha)	
<b>O</b>	0.09	48.37	0.26	51.33
<b>Fe</b>	0.10	15.93	0.73	41.07
<b>Bi</b>	0.86	35.69	0.51	7.60
<b>Total</b>	1.05	100	1.50	100

**Tabla 5.6:** Muestra los detalles del EDS de la figura 5.20.

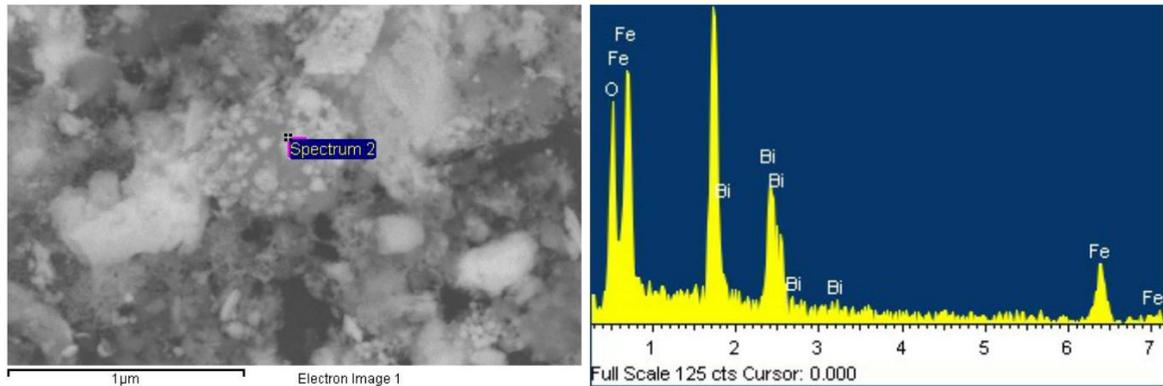


**Figura 5.21:** esfera con un tamaño de 810 nm con centro de hierro rodeada de bismuto (300  $\mu$ s y 70 V, partículas ligeras). Se muestra la distribución del bismuto, el hierro y el oxígeno en la esfera.

En la figura 5.21 se aprecia un mapeo de la distribución y la proporción relativa, mostrados mediante puntos de colores, del hierro, el bismuto y el oxígeno. Se puede ver que el bismuto dominó en la parte clara de la esfera, el hierro se concentró en la parte oscura y aunque el oxígeno se observó en toda la esfera, la mayor cantidad estaba en la parte oscura, junto con el hierro.

Esta clase de mapeo sólo se utilizó en esta muestra porque era de interés conocer la ubicación de los elementos para poder asegurar que se trataba de una nanopartícula con centro de hierro cubierta de bismuto. En el caso de las otras muestras, no se observó una morfología que requiriera de este análisis; además, el mapeo tarda en realizarse y debido al

número de muestras que había que analizar en SEM, se decidió dar prioridad a otras observaciones.



**Figura 5.22:** Esfera con centro de hierro rodeada de partículas de bismuto de 445.2 nm y su correspondiente EDS (500 μs y 90 V, partículas pesadas).

La figura 5.22 muestra una esfera de hierro rodeada de partículas de bismuto. Se trata del mismo caso que la esfera de  $810 \pm 81$  nm (5.20), pero a diferencia de ésta, las partículas de bismuto no recubrieron el centro de hierro en su totalidad. En la tabla 5.7 se observa que más de la mitad del porcentaje atómico era hierro, lo que confirma que lo que se tuvo en estos casos fue un centro de hierro cubierto de bismuto.

Elemento	Peso%	Atómico%
<b>O</b>	0.10	37.56
<b>Fe</b>	0.52	56.01
<b>Bi</b>	0.22	6.43
<b>Total</b>	0.85	100

**Tabla 5.17:** Muestra los detalles del EDS de la figura 5.22.

### 5.3 Resultados y discusión de XRD

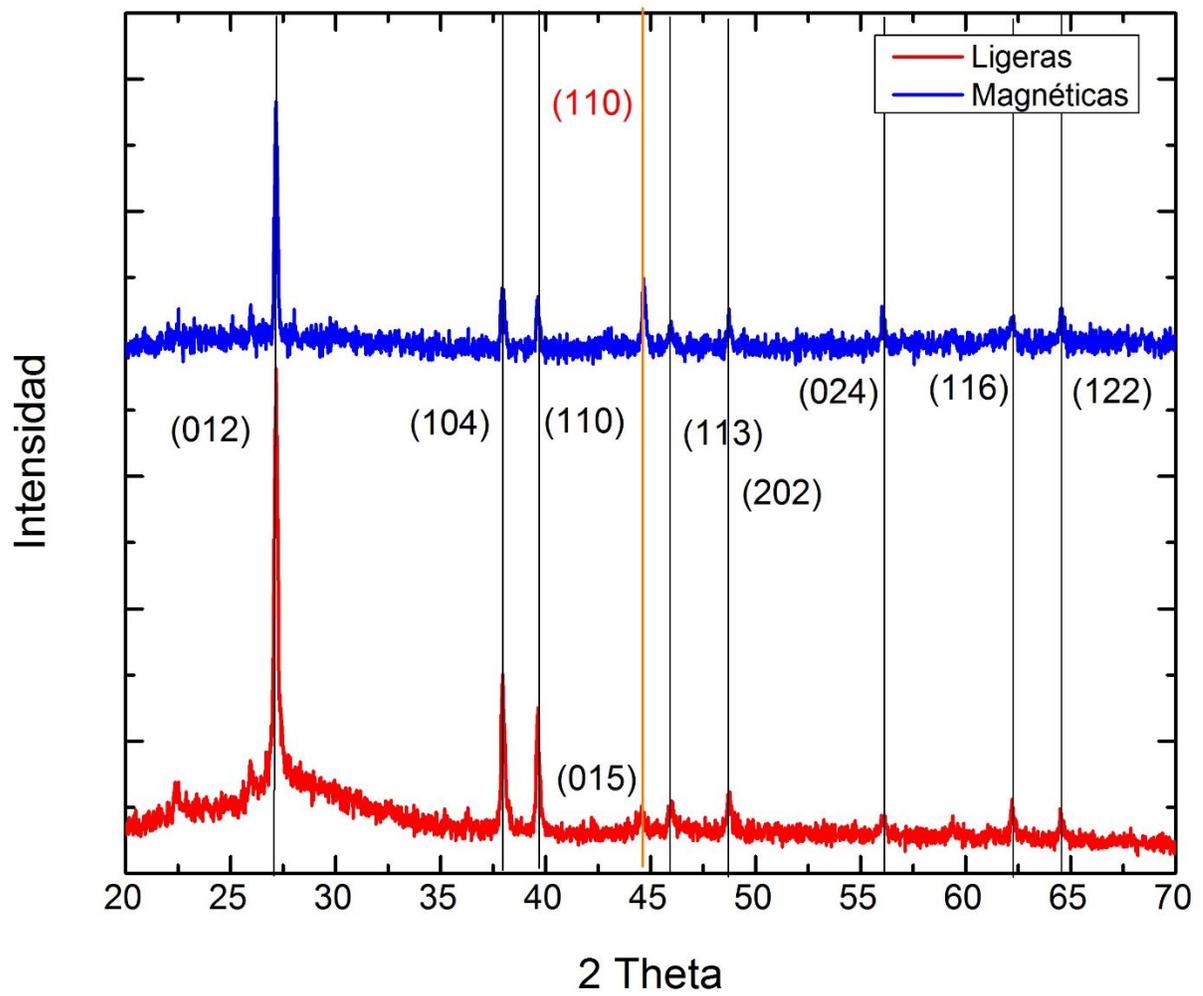
Para el patrón de difracción obtenido (figura 5.23) se consultaron dos actas cristalográficas: la del bismuto puro [107] y la del hierro puro [108]. Se revisaron estas actas puesto que lo que se quería observar era la ausencia del hierro en las nanopartículas ligeras y su presencia en las magnéticas.

Tanto para las nanopartículas ligeras como para las magnéticas, la mayoría de los picos pertenecieron al bismuto, y no sólo eso, además coincidieron entre sí. El pico de mayor intensidad estaba a  $28^\circ$  tanto para las ligeras como para las magnéticas. Este pico se encontraba en el plano (012) y perteneció al bismuto.

Sin embargo, a  $44.66^\circ$  hubo un pico en las partículas magnéticas que no se aprecia en las ligeras, este pico pertenecía al hierro y se encontraba en el plano (110). Aunque este pico fuera cercano a uno del bismuto, en el plano (015), se sabe que no pertenecía a éste porque la intensidad era diferente a la que marcaban las cartas, mientras que en el caso del hierro se trataba del pico más intenso.

De lo anterior se observa que tanto las nanopartículas ligeras como las magnéticas tenían bismuto. Sin embargo, en las magnéticas hubo presencia de hierro, mientras que en las ligeras no. Es debido a ello que las partículas magnéticas tuvieron características diferentes a las ligeras, como su interacción con los campos magnéticos.

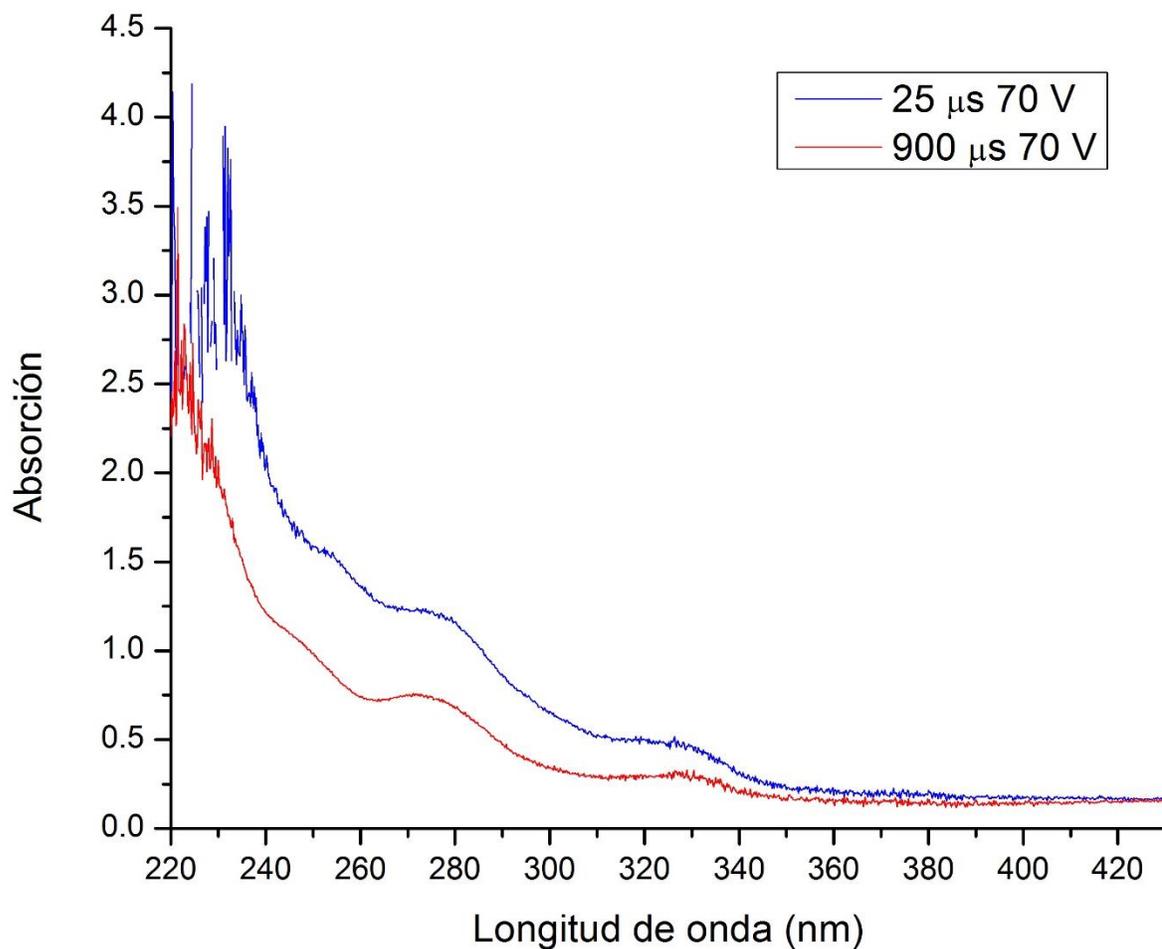
Aunque en los EDS se tiene presencia de oxígeno, en el patrón de difracción no se observa, debido a que esta técnica sólo detecta estructuras cristalinas y el oxígeno no forma redes. No se hizo un análisis de las partículas pesadas, debido a que, de acuerdo a los EDS, su composición era similar a las ligeras.



**Figura 5.23:** Patrón de difracción de nanopartículas con un ancho de pulso de 900  $\mu\text{s}$  a 90 V. Arriba magnéticas, abajo ligeras. En cada pico se señala el plano cristalográfico correspondiente.

## 5.4 Resultados y discusión del espectro de absorción

En el espectro de absorción (figura 5.24) se observa que las partículas a 25  $\mu\text{s}$  y 70 V produjeron un espectro más intenso que las de 900  $\mu\text{s}$  y 70 V. Sin embargo, hay que notar que aunque la intensidad varía entre una muestra y otra, ambas presentan espectros con comportamientos semejantes.



**Figura 5.24:** Espectro absorción de partículas ligeras con condiciones de 25  $\mu\text{s}$  y 70 V, 900  $\mu\text{s}$  y 70 V.

## 5.5 Discusión general de los resultados de la caracterización

Las nanopartículas presentaron distintas morfologías (figura 5.1). Se observaron redes formadas de esferas pequeñas, aglomeraciones de nanopartículas que conformaban cúmulos grandes, grupos de esferas pequeñas, esferas grandes con tamaños superiores a 1000 nm, hojuelas y láminas. Las redes y los cúmulos (tabla 5.1-5.3) aparecieron con mayor frecuencia en las partículas ligeras y pesadas, aunque fueron más grandes en las pesadas; tanto las capas como los cúmulos y los grupos de esferas pequeñas presentaron una ausencia de hierro. No importó ni la morfología ni si eran partículas ligeras, pesadas o magnéticas, en todos los casos hubo oxígeno.

Las esferas grandes, las hojuelas y las láminas se presentaron sólo en las nanopartículas magnéticas, tuvieron una alta concentración de hierro y se produjeron para voltajes de 70 V y 90 V. Las esferas grandes alcanzaron tamaños de hasta 4.4  $\mu\text{m}$  y podían estar formadas de esferas pequeñas o de hojuelas. La mayoría de las hojuelas tuvieron tamaños entre 30 nm y 60 nm y las láminas entre 700 nm y 1000 nm. Es importante notar que cuando habían más láminas y hojuelas, las nanopartículas disminuían. Las tres estructuras presentaron una alta concentración de hierro, las esferas grandes y las hojuelas tuvieron poco bismuto, mientras que las láminas no tenían.

En todos los parámetros caracterizados, la mayoría de las nanopartículas fue menor a 20 nm y aunque a bajos voltajes y tiempos de pulso pequeños podían llegar a tener tamaños de hasta 95 nm, éstas eran muy pocas y no eran la norma. En todos los histogramas, se observó que al aumentar el ancho de pulso, el tamaño de las nanopartículas esféricas disminuyó.

El diámetro promedio de todos los tipos de nanopartículas fue menor a 30 nm y la mayor parte de condiciones produjo partículas con tamaños promedio de 15 nm. Contrario a lo visto en los histogramas, el tamaño promedio no siempre disminuía al aumentar el ancho de pulso, pues en el caso de las magnéticas, el mayor diámetro promedio se dio a 900  $\mu$ s y 70 V y 90 V.

Además, se observaron esferas menores a 1000 nm con centro de hierro cubierto de bismuto. Éstas sólo aparecieron en partículas pesadas y ligeras para voltajes de 90 V y 70 V.

En el espectro de difracción de rayos X se observó que las partículas ligeras no presentaron hierro, mientras que las magnéticas sí lo hicieron. Fue debido a la presencia del hierro que estas partículas tuvieron distintas características a las ligeras e interactuaron con campos magnéticos.

En el espectro de absorción de las partículas ligeras se observó que aun a distintas condiciones de potencial y ancho de pulso, las partículas tuvieron un espectro similar, aunque diferente intensidad.

Aunque las nanopartículas ligeras y las pesadas fueron recolectadas de diferentes maneras (las primeras seguían el flujo del agua y las segundas caían por precipitación), se encontró que ambas tenían un tamaño y una composición semejante.

Si se repiten los experimentos con las condiciones ya mencionadas, se esperaría que los resultados encontrados fueran congruentes con los aquí presentados.

## Capítulo 6

# Caracterización de la chispa producida en el sistema de arco pulsado sumergido

### 6.1 Introducción

Al producirse la descarga eléctrica entre los electrodos, éstos generaron una chispa que provocó tanto el desprendimiento de material de los electrodos como una expansión en forma casi esférica (figura 6.1). Con el objetivo de estudiar esta expansión, se utilizó una cámara Phantom v4.3 para tomar una serie de videos con distintas condiciones experimentales que permitieran llevar a cabo la caracterización del volumen y de la velocidad de la expansión.

Sin embargo, tomar los videos sólo con la cámara rápida y una fuente externa de iluminación tenía el problema de que en éstos no se apreciaba lo suficiente la expansión, pues en un principio la luz producida por la chispa era demasiado intensa y no permitía observar ni su origen ni su evolución. Además de la luz, la nube de material desprendida por los electrodos reducía la visibilidad. Debido a esto, se optó por utilizar la técnica de *shadowgraph*.

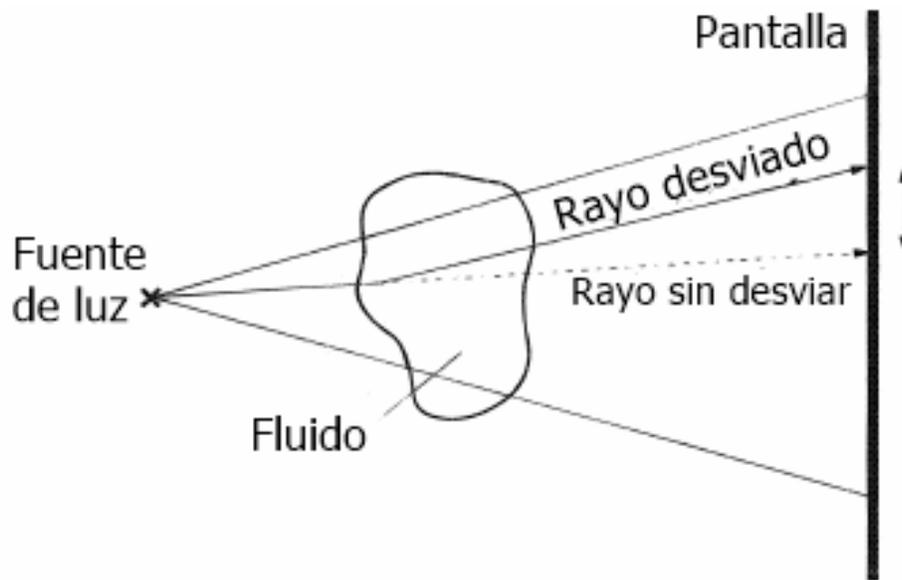
La técnica de *shadowgraph* consiste en un sistema óptico usado habitualmente en experimentos de mecánica de fluidos y transferencia de calor, pues exhibe las variaciones en la densidad del fluido y permite grabar las líneas de corriente [109]. En esta técnica, las diferencias en la intensidad de la luz son proporcionales a la segunda derivada espacial del índice de refracción en el medio transparente que se estudia [110].



**Figura 6.1:** Expansión a distintos tiempos originada por una chispa a  $900 \mu\text{s}$ -90 V.

La forma más básica de esta técnica (figura 6.2) sólo requiere una fuente de luz y una pantalla sobre la que se proyecta la sombra del campo de densidad variable, es decir, el objeto de estudio y su medio; esta sombra es llamada *shadowgraph*. El efecto es debido a que los rayos de luz son desviados de la posición que deberían tener en la pantalla y ahora esa posición permanece oscura; por otra parte, la posición a la que llega el rayo desviado se ve más brillante que el medio no perturbado [111].

En consecuencia, las imágenes por *shadowgraph* consisten de regiones con índices de refracción distintos: un fondo brillante y sombras. En general, el uso de esta técnica es apropiado cuando el medio a estudiar es transparente y con grandes diferencias en el índice de refracción, por ejemplo agua y aire [112].

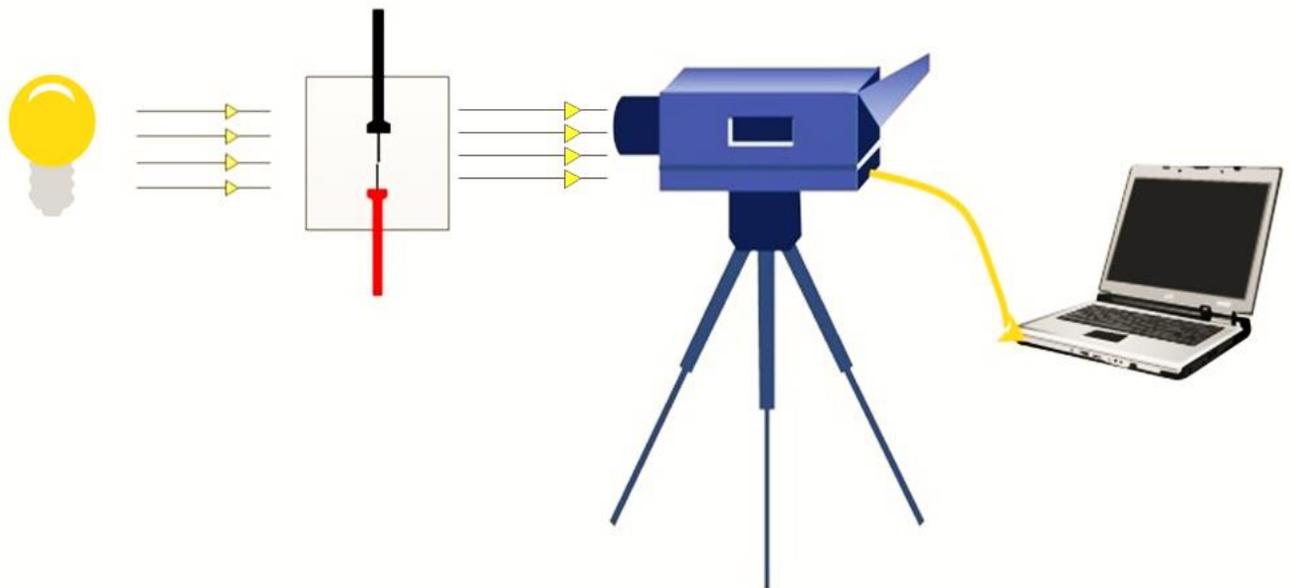


**Figura 6.2:** Muestra el montaje básico de la técnica shadowgraph. Se tiene la fuente de luz, el fluido y la pantalla; se aprecia la desviación de los rayos de luz. Crédito: Merzkirch, Wolfgang (2011). Thermopedia: Shadowgraph Technique. Copiado de <http://www.thermopedia.com/es/content/1117/>

## 6.2 Caracterización utilizando una cámara rápida

Se puso un lente planar 1,4/50 ZF marca Carl Zeiss en la cámara Phantom v4.3, la cual se instaló en un tripie frente al dispositivo de arco pulsado sumergido. Además, mediante un cable de Ethernet, se conectó a una computadora. Para la iluminación se montó una lámpara de luz blanca en posición opuesta a la cámara, justo detrás del dispositivo de arco. En la figura 6.3 se puede ver el montaje experimental.

En el controlador de voltaje se instaló el disparador de la cámara, de forma que cuando se cerraba el circuito del arco y antes de que se produjera la descarga en los electrodos, se enviaba una señal de 5 V a la cámara para que comenzara a grabar.



**Figura 6.3:** Esquema del montaje experimental para caracterizar la chispa y la expansión esférica conformado por una lámpara para proporcionar iluminación adicional y una cámara Phantom conectada a una computadora.

Los parámetros utilizados en la producción del arco fueron 50 V, 70 V y 90 V, con anchos de pulso para cada caso de 100  $\mu$ s, 500  $\mu$ s y 900  $\mu$ s. Los videos se tomaron a 19000 cuadros por segundo, que equivale a una velocidad de 53  $\mu$ s entre cada cuadro, con resolución de 208 x 200 pixeles y con un tiempo de exposición de 50  $\mu$ s.

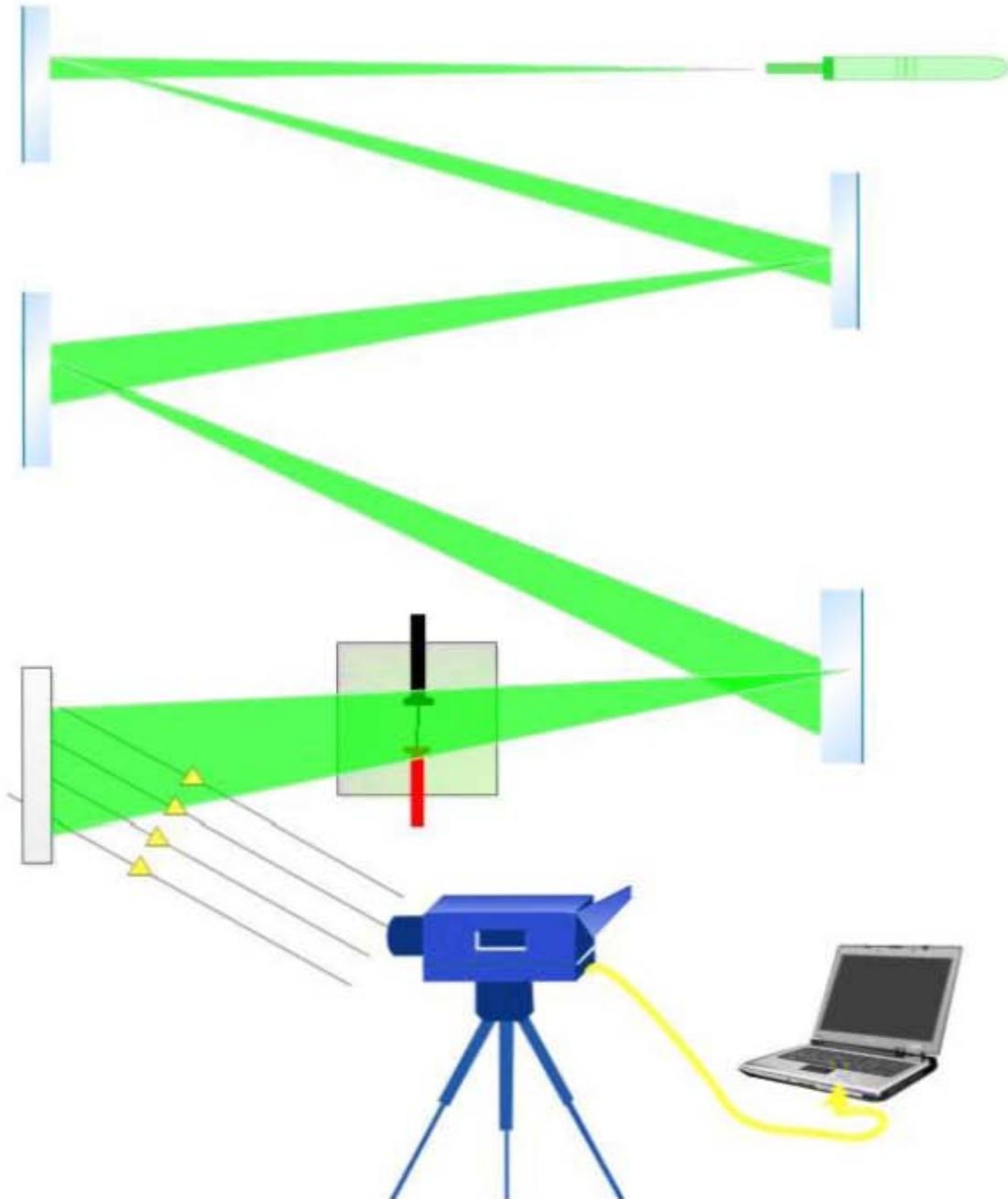
### **6.3 Caracterización con shadowgraph**

Se usó un láser verde con una longitud de onda de  $532 \pm 10$  nm y se puso detrás del dispositivo de arco. Sin embargo, el láser no podía incidir directamente en el dispositivo de arco, como la lámpara en el caso anterior, pues la luz del láser es puntual y no ilumina el área necesaria, por lo que se instaló una configuración de espejos para que existiera una distancia suficiente entre el láser y el arco y de esta manera ampliar el área de incidencia del láser. Al hacer esto, se aprovechó el que los láseres no producen luz completamente paralela, así que al tener suficiente distancia, el haz se expandiría lo necesario para cubrir el área deseada.

La razón por la que se utilizaron espejos para agrandar el área de incidencia en lugar de una lente fue porque con una lente la iluminación resultante no es uniforme, pues se obtiene una gaussiana; por el contrario, al usar espejos, se obtiene una mayor área iluminada uniformemente.

La configuración que se usó (figura 6.4) consistió en tres espejos en los que se reflejaba el láser, con una disposición tal que el camino óptico recorrido por el láser para alcanzar cada espejo era de 6.31 m; esta distancia se recorrió cuatro veces, es decir, el láser viajó 25.24 m antes de incidir en un espejo de silicio. Este espejo se encontraba detrás del dispositivo de arco, a 68 cm, y reflejaba el láser directamente en los electrodos, por lo que la distancia total entre el láser y el dispositivo de arco era de 25.92 m. Se colocó una pantalla frente a la cámara, de forma que la imagen de los electrodos producida por el láser incidiera

en ella, es decir la *shadowgraph*. Se volvió a utilizar el disparador y las condiciones tanto para la producción del arco como para la grabación de los videos fueron las mismas que en el caso anterior.



**Figura 6.4:** Montaje experimental de la caracterización mediante shadowgraph. Se muestra el camino óptico recorrido por el láser antes de incidir en los electrodos: tres espejos y un pedazo de silicio; también se aprecia la pantalla en la que se proyecta la sombra de los electrodos y la cámara rápida conectada a una computadora.

## Capítulo 7

### Caracterización de la chispa producida en el sistema de arco pulsado sumergido: Resultados y discusión

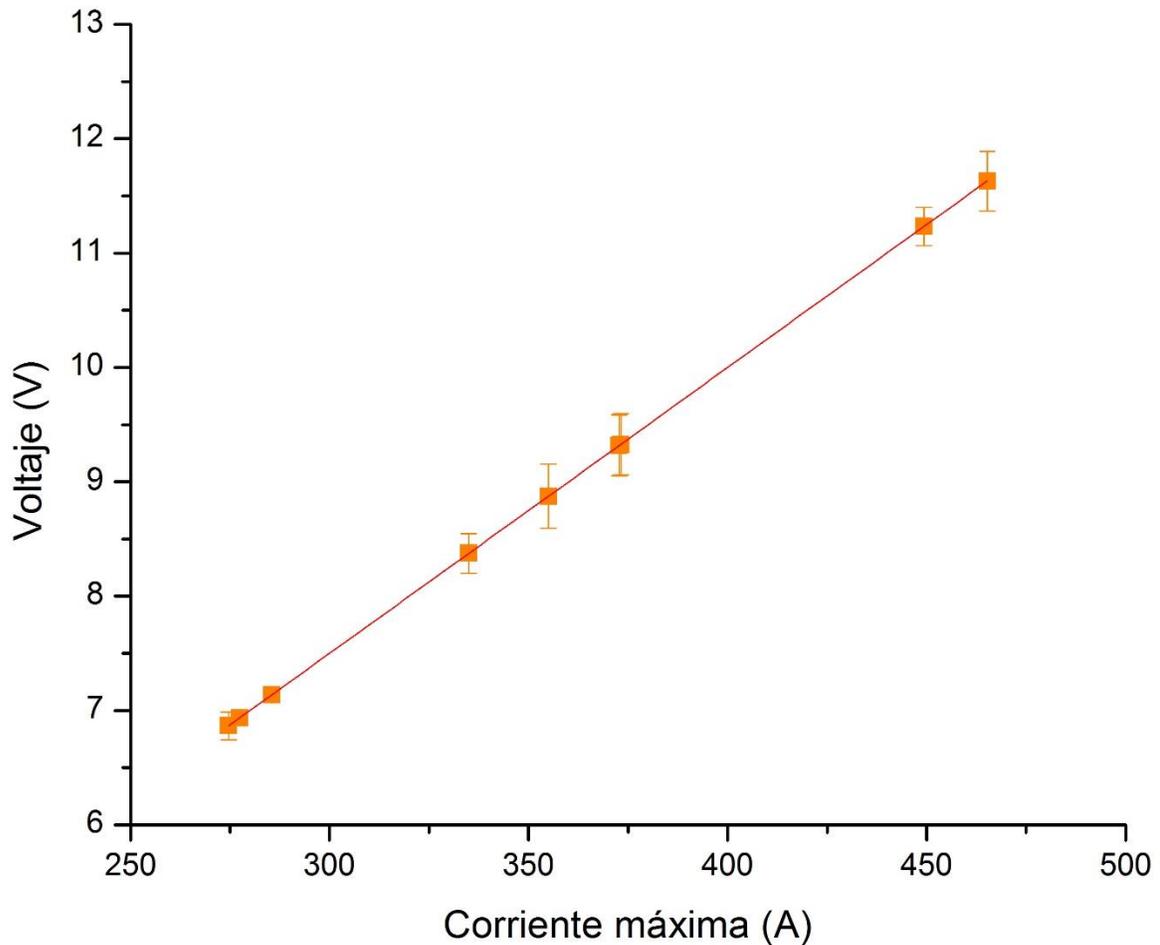
Antes de hablar sobre la caracterización de la chispa, es importante mencionar el voltaje producido por ésta y la corriente máxima que se alcanzó para cada condición, pues estos datos se utilizan en cálculos posteriores.

La intensidad de corriente  $I$  se obtuvo con [113]:

$$V_o = RI \quad (7.1)$$

En donde  $V_o$  es el voltaje producido por la chispa que se registró en el osciloscopio y  $R$  es la resistencia espía conectada al electrodo inferior, con valor de  $25 \text{ m}\Omega$ . Para obtener  $V_o$  se promediaron los voltajes para una misma condición de ancho de pulso y voltaje.

En la figura 7.1 se observa que el voltaje alcanzando estaba entre  $6.8 \text{ V}$  y  $11.63 \text{ V}$ , mientras que la corriente máxima entre  $274.5 \text{ A}$  y  $465.2 \text{ A}$ , siendo la más baja a  $100 \mu\text{s}$  y  $50 \text{ V}$  y la más alta a  $900 \mu\text{s}$  y  $90 \text{ V}$ . Ambos valores aumentaron conforme se aumentaba el voltaje y el ancho del pulso y tienen una relación lineal, en donde la pendiente es  $0.025$ , que es el valor de la resistencia.

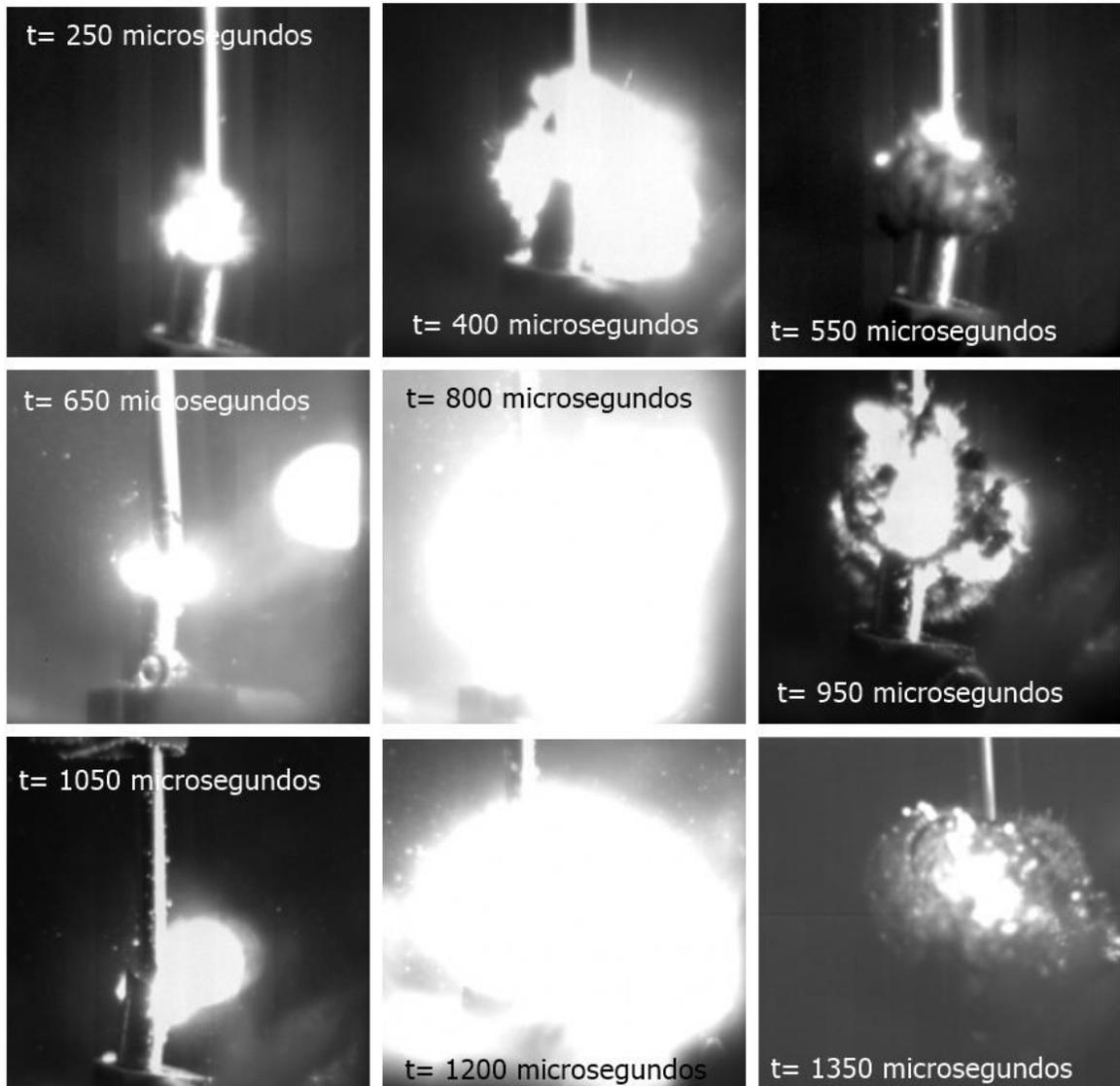


**Figura 7.1:** Gráfica voltaje vs. corriente máxima.

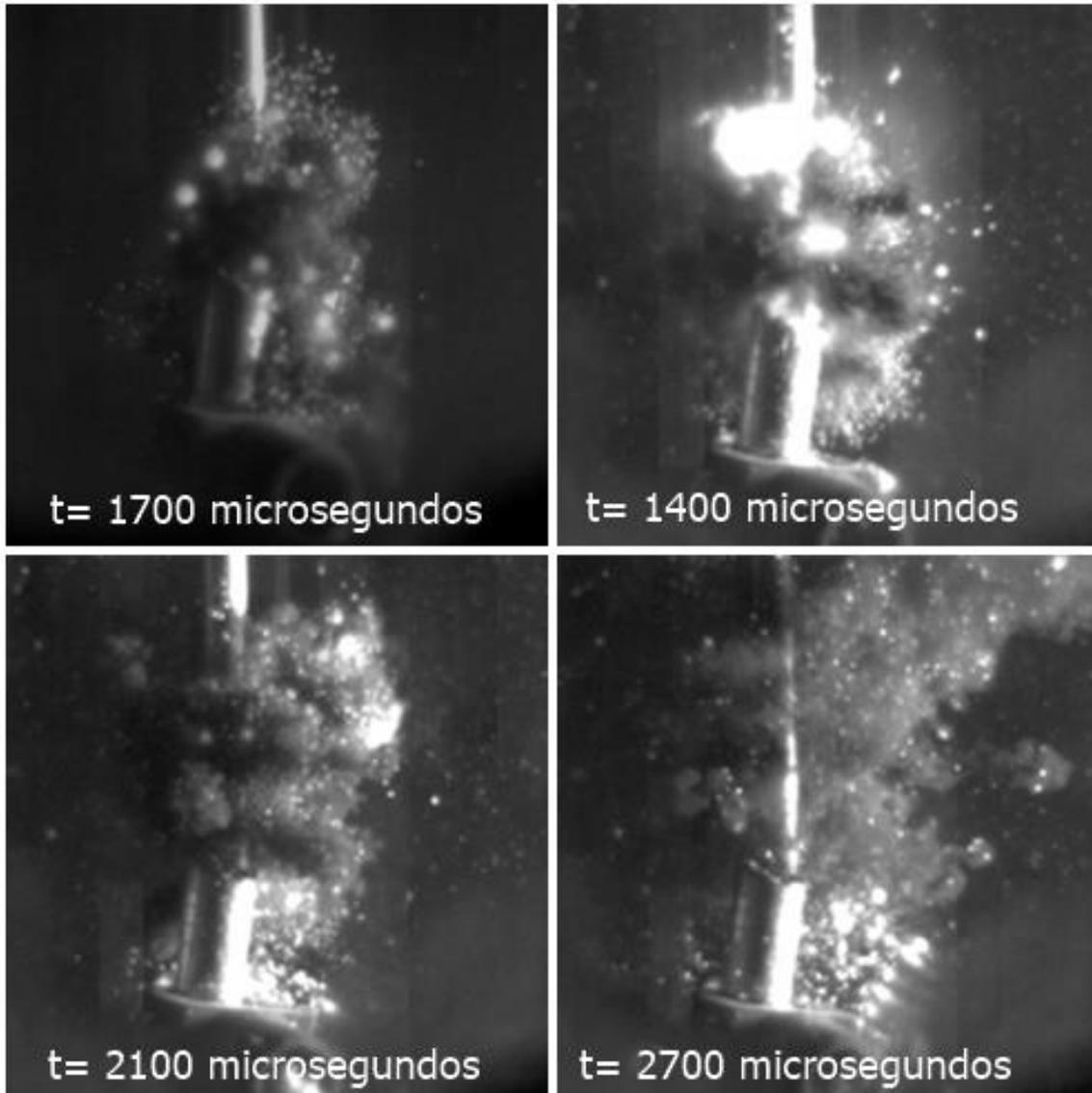
## 7.1 Discusión sobre los videos

Inicialmente se grabaron videos con iluminación adicional, que consistía en una lámpara de luz blanca, y si bien no se logró caracterizar la evolución de la chispa con ellos, debido al brillo excesivo de ésta al producirse (figura 7.2), se pudo observar el material que se desprendía de los electrodos. En la figura 7.3 se observan puntos de luz que salen despedidos alrededor de los electrodos, éstos no eran nanopartículas sino cúmulos, que es lo que se vio con el SEM. Además se puede ver una nube más oscura rodeando los puntos luminosos, esta nube también estaba compuesta de nanopartículas. Las nanopartículas de la

nube y las de los puntos luminosos eran de distintos tipos y tenían características diferentes, lo que permite separarlas de la manera antes descrita.



**Figura 7.2:** Videos tomados con iluminación adicional. Se observa el excesivo brillo producido por la chispa, el cual impide caracterizarla. En la primera fila el ancho de pulso es de  $100 \mu\text{s}$ , en la segunda es de  $500 \mu\text{s}$  y en la tercera de  $900 \mu\text{s}$ ; en cada caso el voltaje aplicado es de  $70 \text{ V}$ . El tiempo mostrado en las imágenes corresponde al del ancho de pulso más el tiempo del video.



**Figura 7.3:** Material desprendido por los electrodos debido a la chispa. Se pueden observar puntos luminosos rodeados de una nube más oscura, en ambos casos se trata de nanopartículas, aunque con distintas características. Las dos imágenes superiores tienen un ancho de pulso de 500  $\mu\text{s}$ , las inferiores de 900  $\mu\text{s}$  y todas tienen un voltaje de 90 V.

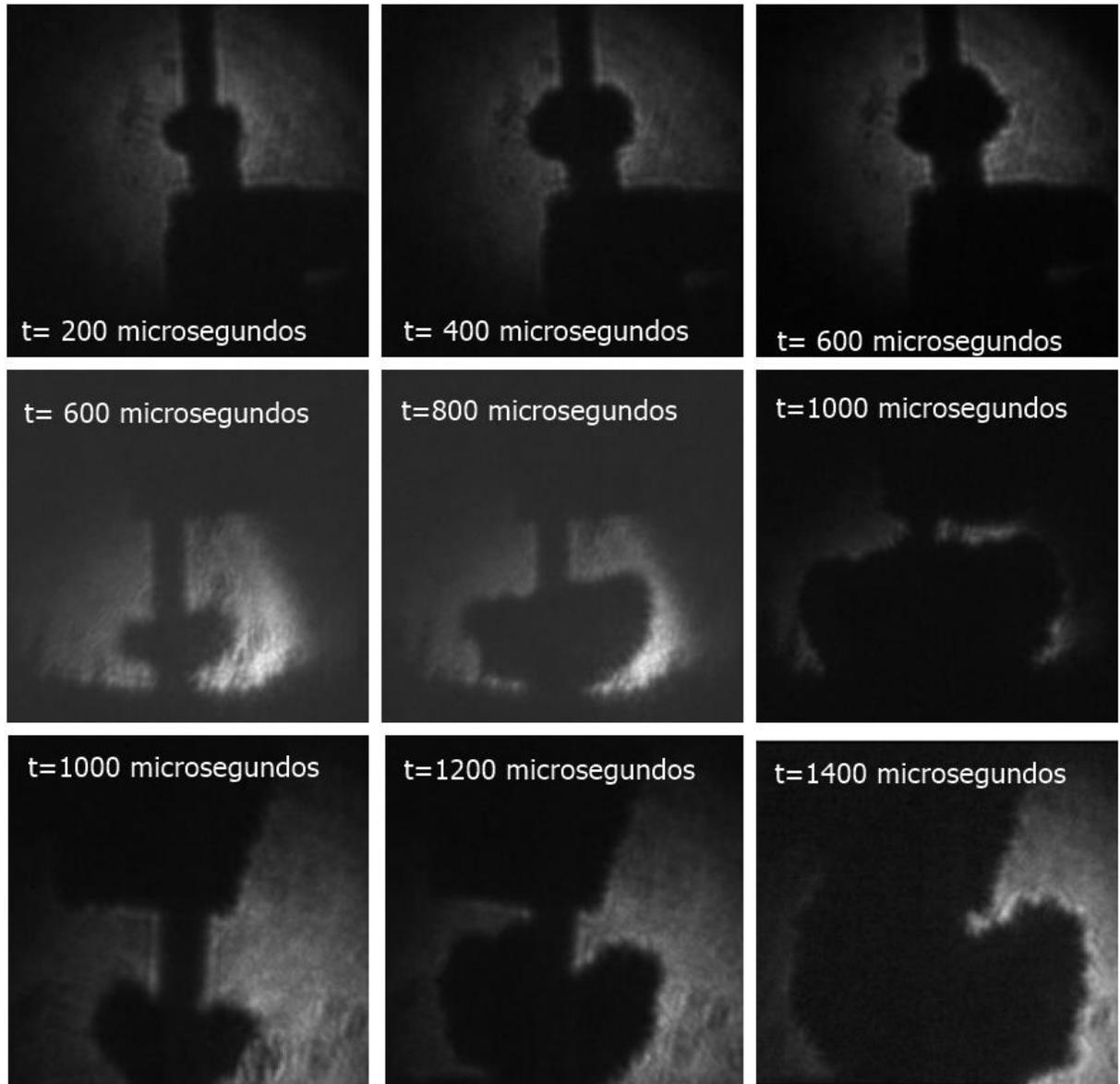
Usando *shadowgraph* (figura 7.4) se soluciona el problema del brillo lo que permitió realizar la caracterización tanto del volumen de la burbuja producida por la chispa como de su velocidad de expansión. Sin embargo, se pierden los detalles de la dispersión del material.

En un principio, la onda expansiva de la chispa formó una burbuja que creció con el tiempo (figura 7.4), alcanzó un equilibrio que se mantuvo durante varios microsegundos y

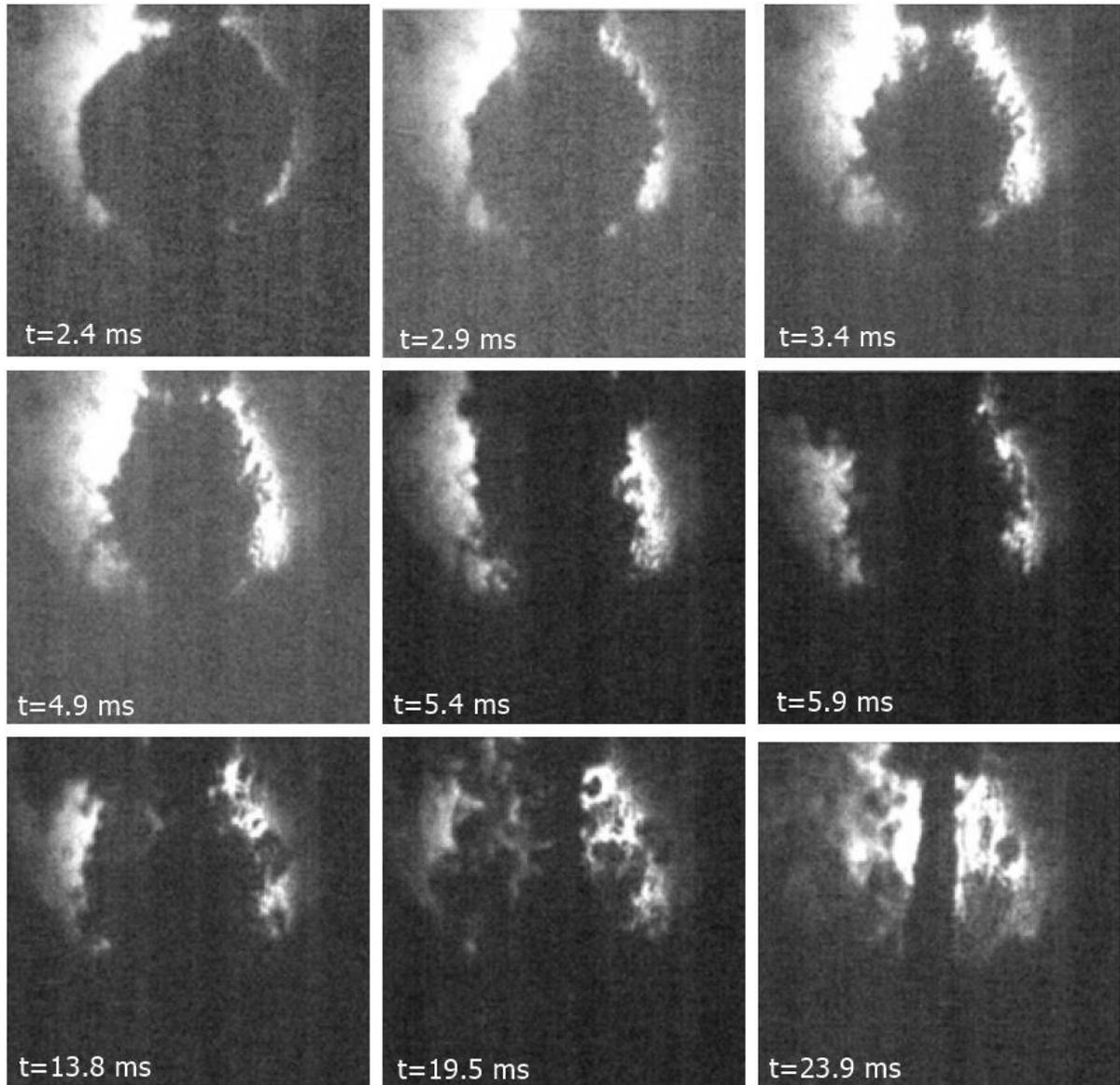
luego comenzó a contraerse; posteriormente se expandió de nuevo, aunque no tanto como la primera vez, y perdió la forma que había mantenido hasta ese momento; por último la burbuja se deshizo (figura 7.5).

En el interior de la burbuja tanto la presión como la temperatura eran mayores a las del medio, es decir el agua, por lo que la burbuja se expandió para disminuir ambos parámetros y alcanzar un equilibrio tanto de presión como de temperatura con el medio. Sin embargo, este equilibrio fue momentáneo, pues es probable que la presión se haya conservado constante al llegar al equilibrio y la temperatura disminuyera, o bien, que tanto la temperatura como la presión disminuyeran, de manera que al ser mayor la presión externa la burbuja se contrajo. En la segunda expansión la burbuja perdió la forma que había mantenido hasta este punto y luego se deshizo, lo que pudo deberse a las corrientes internas de ésta.

Aunque la burbuja pasó por varias etapas, sólo se analizó la primera expansión, dejando el análisis del resto del proceso para trabajos futuros.

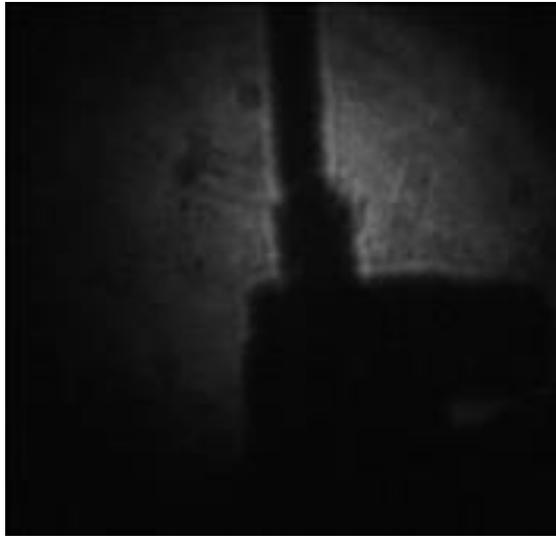


**Figura 7.4:** Imágenes de los videos tomados utilizando la técnica de shadowgraph. Al no tener el problema del brillo ni de la nube de material que reducen la visibilidad, se aprecian los detalles de la evolución de la chispa. En todas las imágenes, el voltaje aplicado fue de 50 V; la fila superior tiene un ancho de pulso de 100  $\mu\text{s}$ , la de en medio de 500  $\mu\text{s}$  y la inferior 900  $\mu\text{s}$ .



**Figura 7.5:** Imágenes de los videos tomados utilizando la técnica de shadowgraph. Se observa cómo después de que alcanzó un volumen máximo, la burbuja permaneció en equilibrio unos momentos, luego se contrajo, volvió a expandirse y por último se deshizo. Las imágenes corresponden a un ancho de pulso de  $900 \mu\text{s}$  y un voltaje de  $70 \text{ V}$ .

Para hacer la caracterización del volumen de la burbuja y la velocidad con la que crece se utilizó un software integrado al que controlaba la cámara, llamado PCC 2.1. Para calibrarlo, se usaron las medidas del ancho de los electrodos ( $21 \text{ mm}$  de diámetro para el de hierro y  $30 \text{ mm}$  para el de bismuto) de la imagen que se proyectaba en la pantalla (figura 7.6).



**Figura 7.6:** Imagen de los electrodos en la pantalla utilizando shadowgraph.

Se tomaron tres videos para cada una de las condiciones de producción del arco (50 V, 70 V y 90 V, con anchos de pulso para cada caso de 100  $\mu$ s, 500  $\mu$ s y 900  $\mu$ s), se analizó cada video y los datos obtenidos se promediaron.

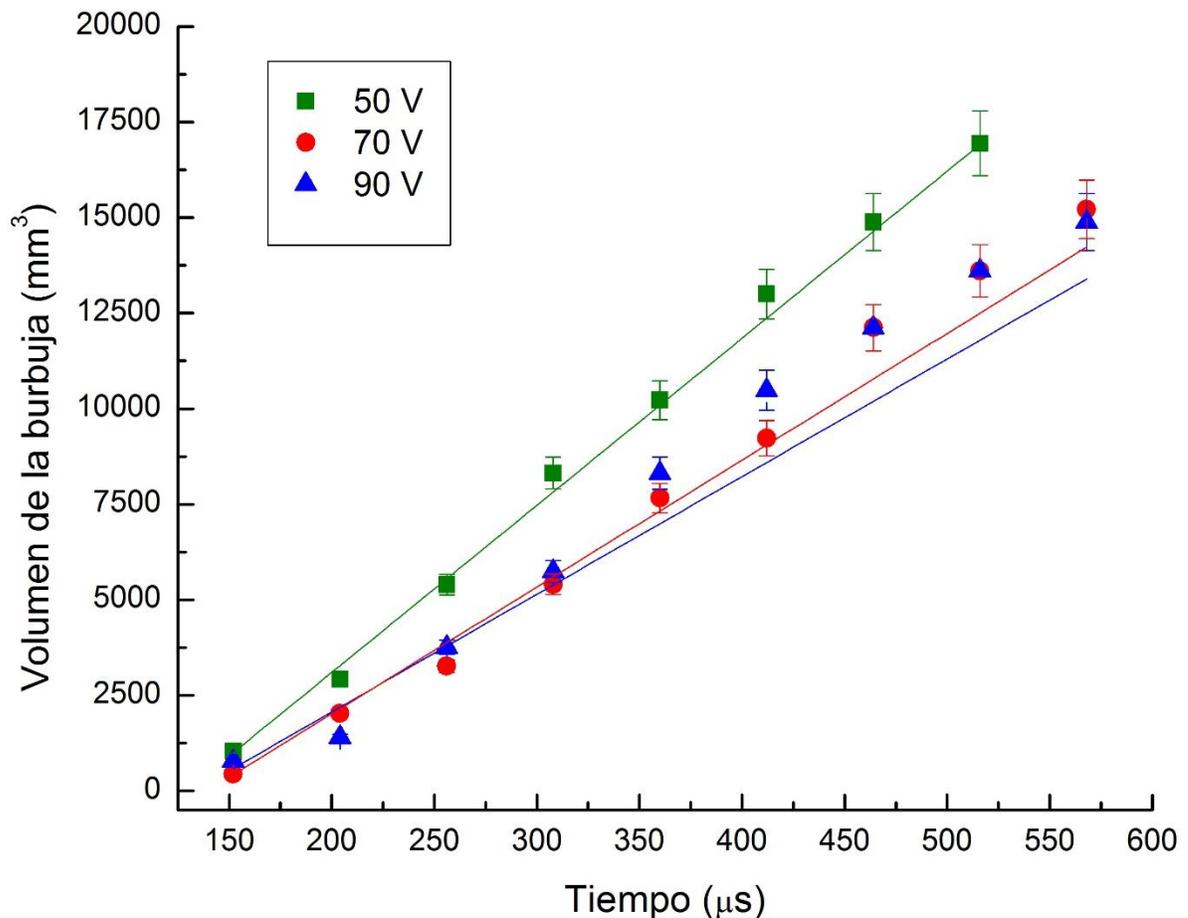
Para hacer el análisis se colocó un eje coordenado en donde los electrodos hacían contacto y las mediciones se realizaron sobre el eje X positivo. Tanto para el volumen como para la velocidad se supuso que la burbuja era esférica, y aunque en ocasiones tenía una forma parecida a una esfera, a veces se veía más como una elipse; este cambio dependía del contacto entre los electrodos.

## **7.2 Volumen de la burbuja: Resultados y discusión**

Al examinar los videos, lo que se obtuvo fue el radio de la burbuja y su aumento en el tiempo. Como se supuso la burbuja esférica, se utilizó la fórmula del volumen de una esfera para realizar el análisis. Los datos obtenidos se agruparon en tres gráficas, cada una para un ancho de pulso diferente, es decir una para 100  $\mu$ s, otra para 500  $\mu$ s y una más para 900  $\mu$ s. En cada gráfica se muestran los distintos voltajes utilizados, 50 V, 70 V y 90 V, de modo que se puedan comparar entre sí. Además, se considera  $t=0$   $\mu$ s el inicio del pulso y la burbuja

comienza 50  $\mu\text{s}$  después de que termine el pulso, es decir si el ancho de pulso es de 100  $\mu\text{s}$ , la burbuja se observa en  $t=150 \mu\text{s}$ ; de forma análoga para los pulsos de 500 y 900  $\mu\text{s}$ . Hay que notar que las barras de error corresponden al promedio obtenido de las mediciones de varios videos.

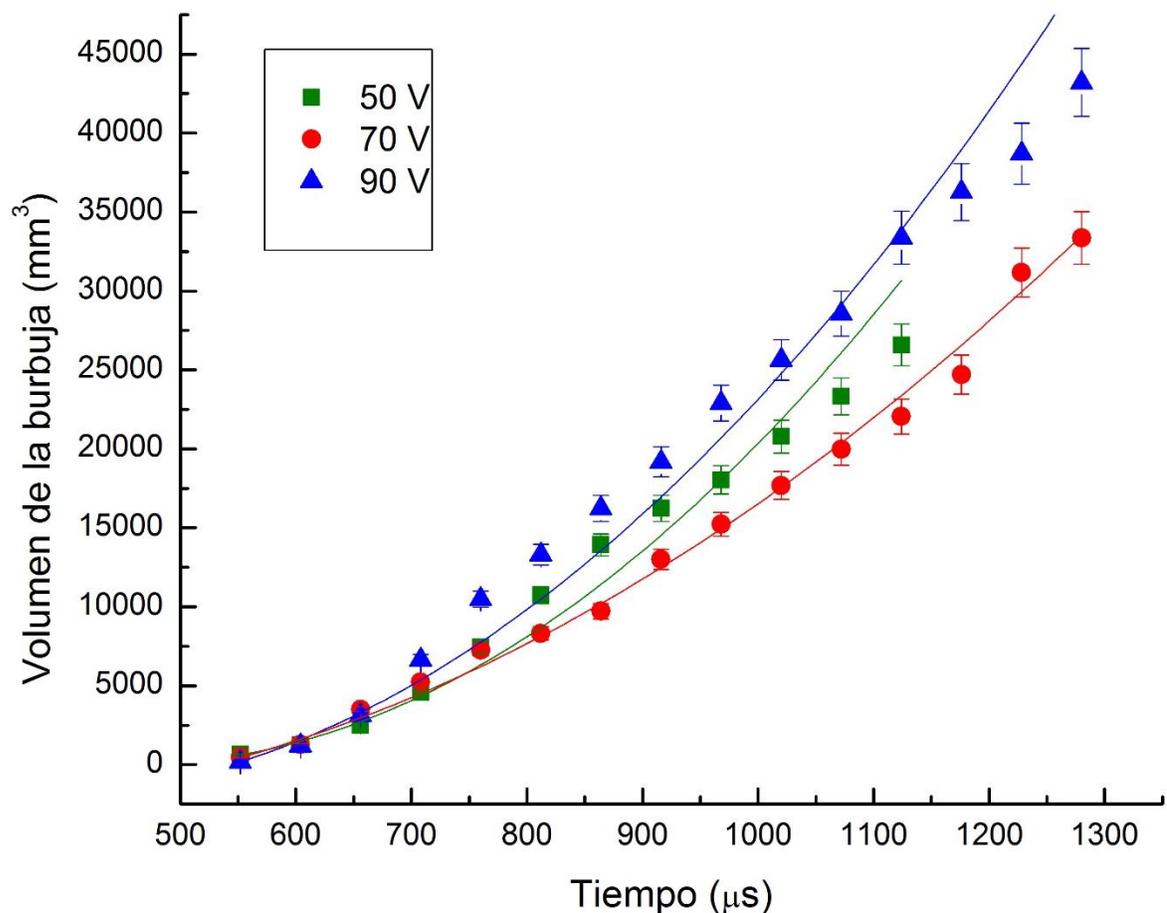
En la figura 7.7 se observa la gráfica de volumen de la burbuja vs. tiempo para un ancho de pulso de 100  $\mu\text{s}$  con los datos obtenidos en cada voltaje usado. Para cada conjunto de datos se hizo un ajuste lineal, para 50 V y 70 V se obtuvo un  $R^2$  igual a 0.99, mientras que para 90 V de 0.9. Dado que la pendiente representa la tasa de crecimiento del volumen, se puede notar que ésta es constante.



**Figura 7.7:** Gráfica volumen de la burbuja vs. tiempo para un ancho de pulso de 100  $\mu\text{s}$ . Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

Para 50 V se tiene una tasa de crecimiento de  $44 \text{ mm}^3/\mu\text{s}$ , para 70 V se tiene  $33 \text{ mm}^3/\mu\text{s}$  y para 90 V se tiene  $31 \text{ mm}^3/\mu\text{s}$ , un valor similar al obtenido para 70 V. Esto implica que la burbuja creció más rápido para voltajes de 50 V que para 70 V ó 90 V, en los que el crecimiento fue similar. Sin embargo, hay que notar que a 50 V el crecimiento de la burbuja se detuvo antes, pues se alcanzó el equilibrio, y por lo tanto dejó de expandirse antes que otros voltajes.

Se observa que a tiempos menores a  $300 \mu\text{s}$ , el crecimiento para 70 V o 90 V fue parecido. Además, en 50 V la burbuja alcanzó un volumen máximo mayor que en 70 V y 90 V, los cuales fueron similares.



**Figura 7.8:** Gráfica volumen de la burbuja vs. tiempo para un ancho de pulso de  $500 \mu\text{s}$ . Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

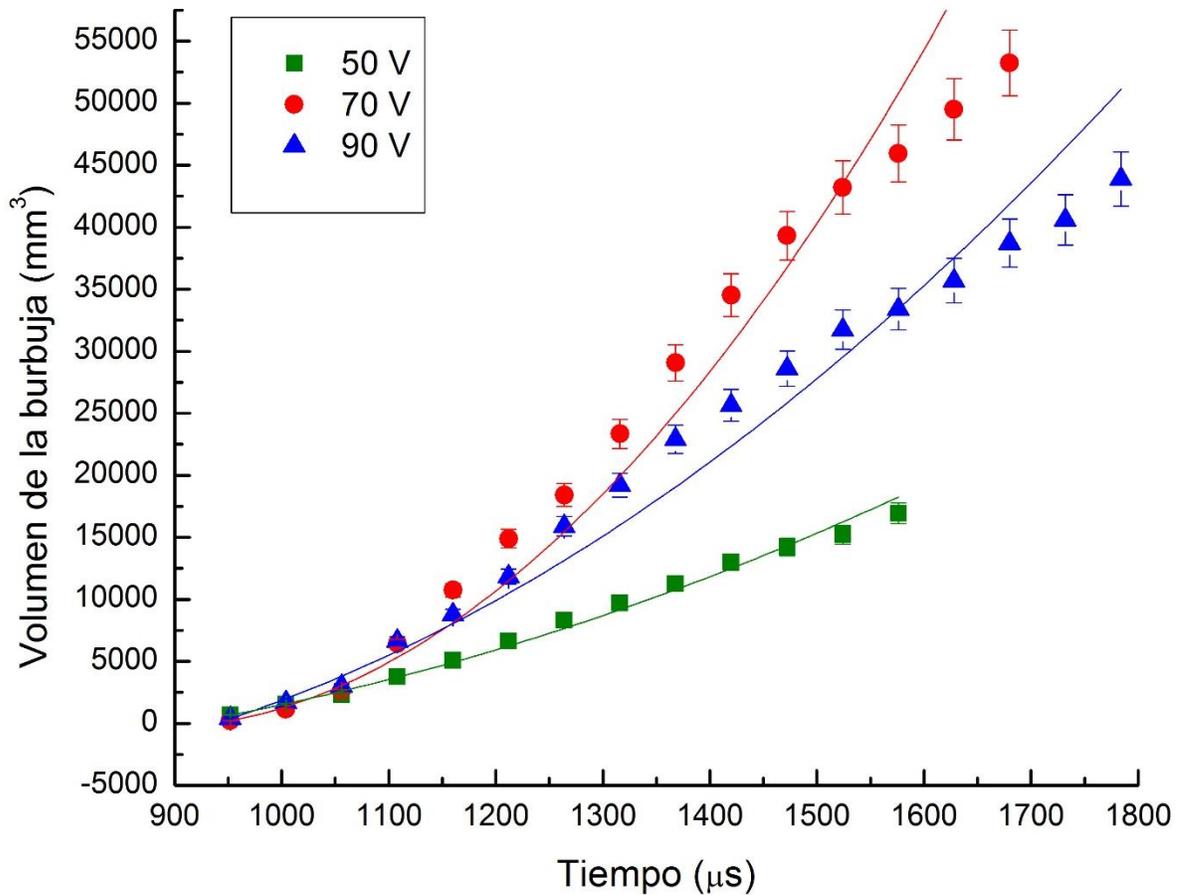
Para la gráfica de volumen de la burbuja vs. tiempo para el ancho de pulso de 500  $\mu$ s (figura 7.8) se hizo un ajuste polinómico de segundo grado, por lo que la tasa de crecimiento del volumen no fue constante. En este ajuste, se obtuvo un  $R^2$  de 0.97 para 50 V y 90 V y 0.98 para 70 V.

Se puede ver que para tiempos menores a 750  $\mu$ s el crecimiento para los tres voltajes aplicados fue similar; después de ese tiempo, el volumen creció más rápidamente a 90 V, seguido por 50 V y por último 70 V. Si bien la burbuja se expandió más rápidamente a 50 V que a 70 V, se vuelve a observar que ésta dejó de crecer antes, mientras que a 70 V y 90 V continuó su expansión durante más tiempo. Al igual que en el caso anterior, esto se debió a que a 50 V se alcanzó el equilibrio antes.

En 90 V se tuvo el mayor volumen máximo y aunque el crecimiento en 70 V es más lento que en 50 V, el volumen máximo en 70 V es mayor debido a que se expandió por más tiempo. Por último, se observa que a anchos de pulso de 500  $\mu$ s el volumen creció más y durante más tiempo que a pulsos de 100  $\mu$ s.

En la gráfica de volumen de la burbuja vs. tiempo para un ancho de pulso de 900  $\mu$ s (figura 7.9) se hizo un ajuste polinómico de segundo grado y el  $R^2$  obtenido es de 0.99 para 50 V, 0.96 para 70 V y 0.97 para 90 V.

El volumen de la burbuja creció más rápido a voltajes de 70 V, seguido de 90 V y por último 50 V. Al igual que en los casos anteriores, la burbuja se expandió durante menos tiempo para 50 V; sin embargo, en 70 V y 90 V no crecieron durante el mismo tiempo, como había ocurrido antes.



**Figura 7.9:** Gráfica volumen de la burbuja vs. tiempo para un ancho de pulso de  $900 \mu\text{s}$ . Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

El crecimiento para todos los voltajes fue similar en tiempos menores a  $1150 \mu\text{s}$ . Además, se observa que para 90 V el volumen se expandió más y durante mayor tiempo que para otros anchos de pulso; para 70 V, aunque el volumen es mayor, creció durante menos tiempo que a 90 V, a diferencia de ocasiones anteriores en las que crecía durante el mismo tiempo; para 50 V, aun cuando el volumen crece por más tiempo que para otros anchos de pulso, el volumen máximo alcanzado es el menor de todos.

Finalmente, se analizó el volumen máximo alcanzado en cada caso en función de la energía aplicada al sistema. Para calcular la energía de cada condición se utilizó la siguiente fórmula [114]:

$$E = qV \quad (7.2)$$

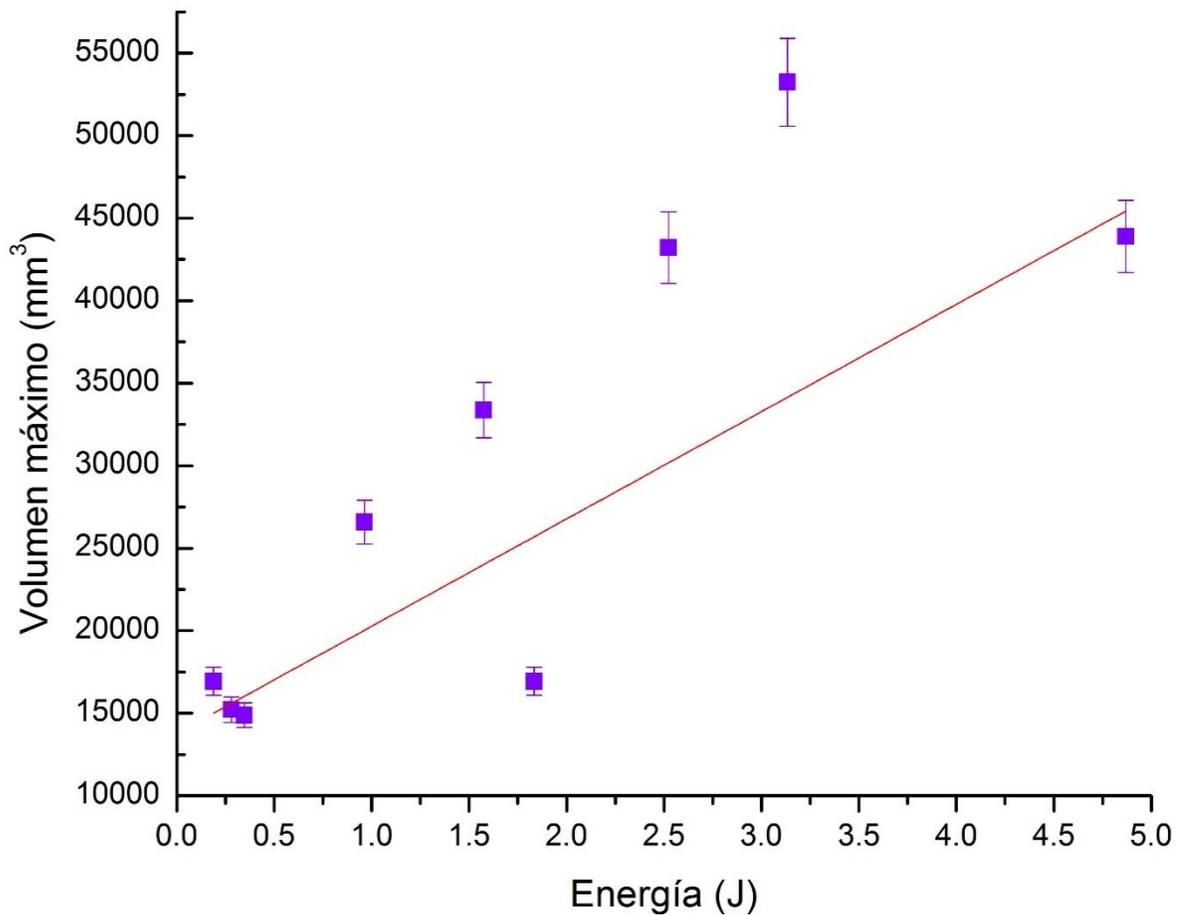
Donde E es energía, V el potencial aplicado y q la carga. Se sabe que la carga q se puede calcular de la siguiente manera [115]:

$$q = It \quad (7.3)$$

Con I la intensidad de corriente y t el tiempo, es decir, el ancho de pulso. Sustituyendo la relación (7.3) en la (7.2), se tiene:

$$E = ItV \quad (7.4)$$

Con I la intensidad de corriente.



**Figura 7.10:** Gráfica del volumen máximo alcanzado por la burbuja vs. energía aplicada al sistema de arco pulsado sumergido.

Del análisis anterior se obtuvo la gráfica (figura 7.10) del volumen máximo alcanzado por la burbuja vs. energía aplicada al sistema de arco pulsado sumergido. Se realizó un ajuste lineal, con una  $R^2$  de 0.5. A bajas energías, 0.5 J o menos, el volumen alcanzado es similar; conforme se aumentó la energía aplicada, el volumen máximo aumentó, alcanzó su mayor valor, 53242 mm<sup>3</sup>, en 3 J y por último disminuye.

### **7.3 Velocidad de expansión de la burbuja: Resultados y discusión**

Los datos utilizados para caracterizar la velocidad de expansión de la burbuja se obtuvieron del análisis de los videos, el software utilizado los proporcionó sin necesidad de condiciones adicionales.

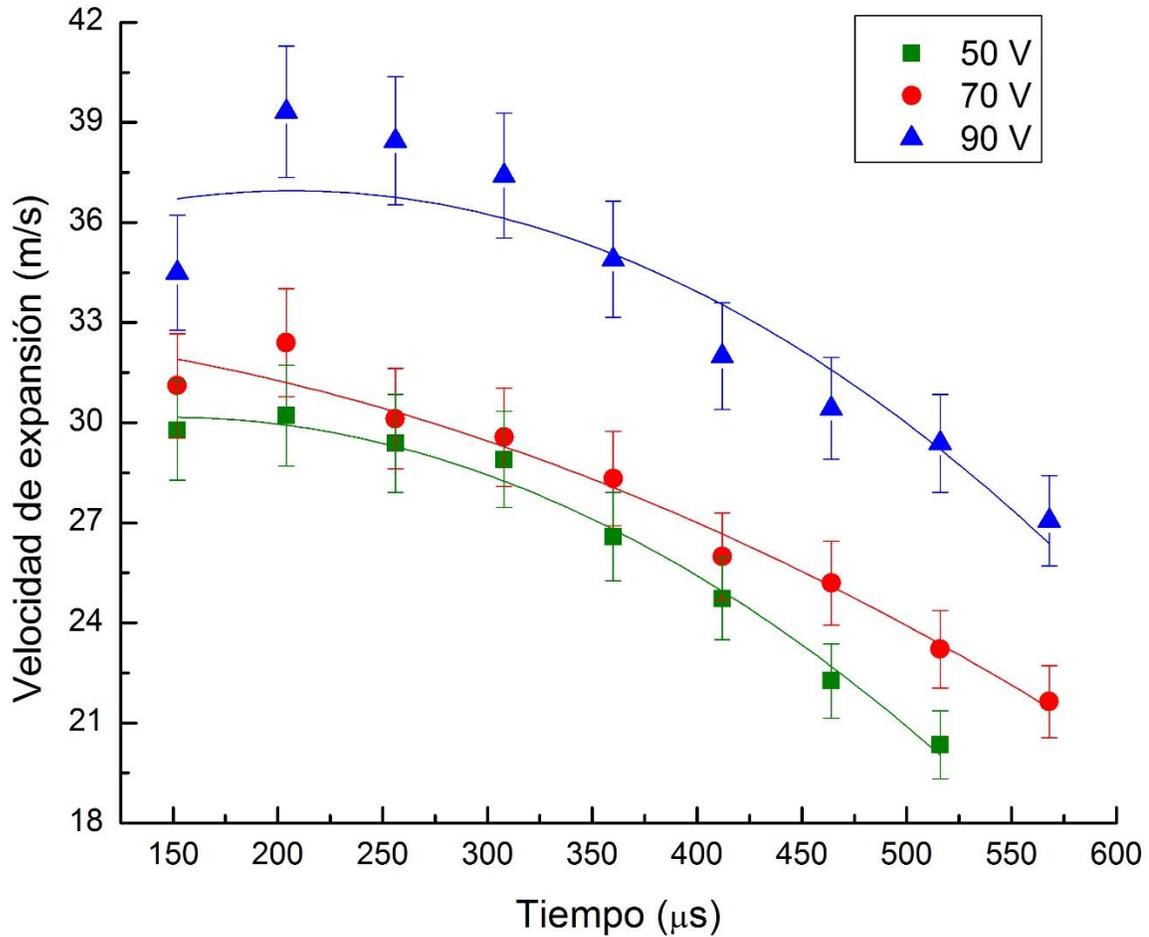
El software de la cámara determinó la velocidad en cada punto utilizando la siguiente fórmula [116]:

$$s = \frac{d}{dt} \quad (7.5)$$

Con  $s$  la velocidad,  $d$  la distancia medida y  $dt$  definido como

$$dt = (\text{tiempo del cuadro actual}) - (\text{tiempo del cuadro de origen}) \quad (7.6)$$

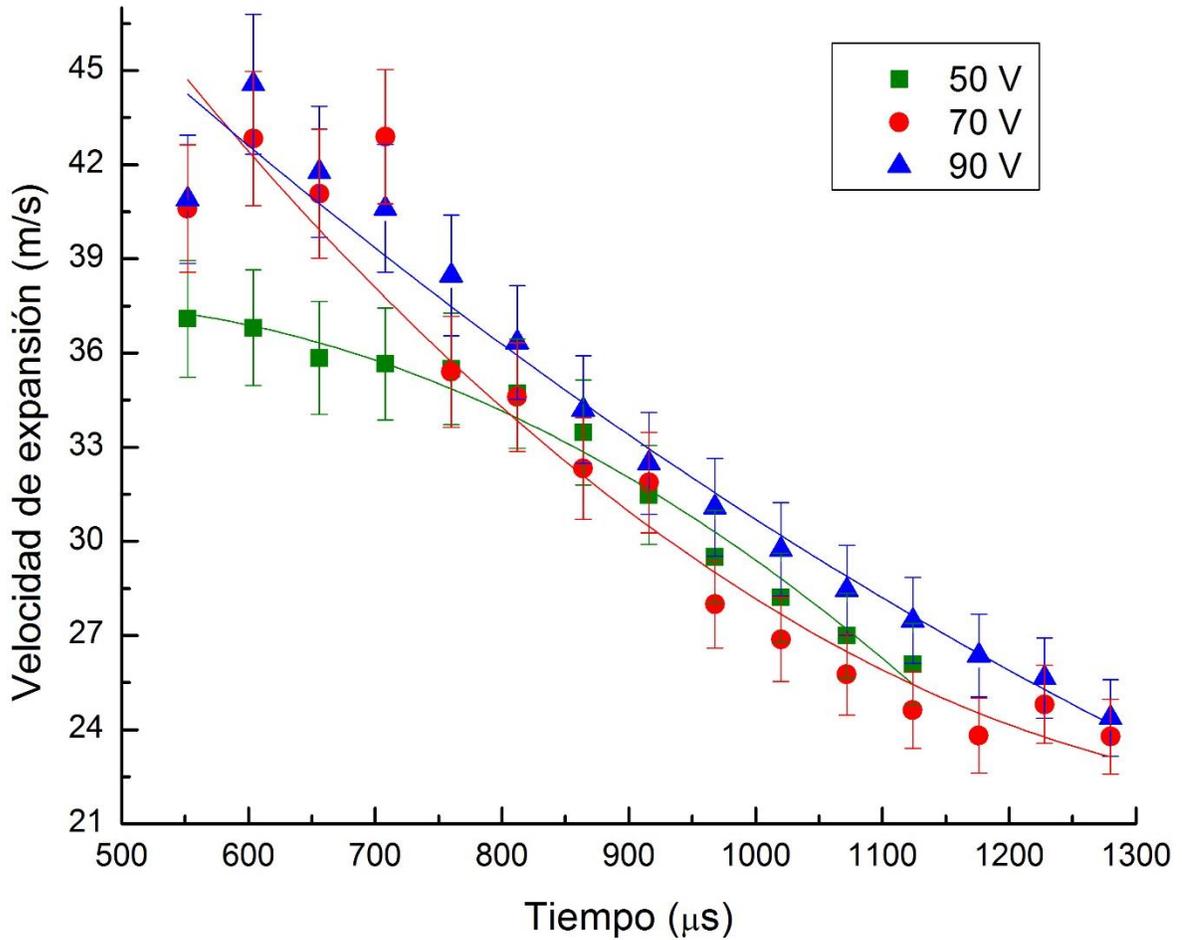
Al igual que en el caso del volumen, los datos que se obtuvieron se organizaron en una gráfica para cada ancho de pulso, es decir una para 100  $\mu\text{s}$ , otra para 500  $\mu\text{s}$  y una más para 900  $\mu\text{s}$ ; cada gráfica tiene datos de los tres voltajes utilizados, 50 V, 70 V y 90 V.



**Figura 7.11:** Gráfica de la velocidad de expansión de la burbuja vs. tiempo para un ancho de pulso de 100  $\mu\text{s}$ . Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

En la gráfica de velocidad de la expansión vs. tiempo para un ancho de pulso de 100  $\mu\text{s}$  (figura 7.11) se observa cómo en cada caso la velocidad alcanza un máximo en 200  $\mu\text{s}$  y después disminuye. Para cada voltaje aplicado se hizo un ajuste polinómico de segundo grado, con un  $R^2$  mayor a 0.97 para 50 V y 70 V, y de 0.85 para 90 V. De manera análoga al caso del volumen (figura 7.6), se observa que para un potencial de 50 V la burbuja deja de crecer antes que para 70 V y 90 V.

A 90 V la velocidad es mayor que a 70 V y 50 V, mientras que a 70 V es mayor que a 50 V, si bien a tiempos menores a 400  $\mu\text{s}$  ambos voltajes tienen valores cercanos.

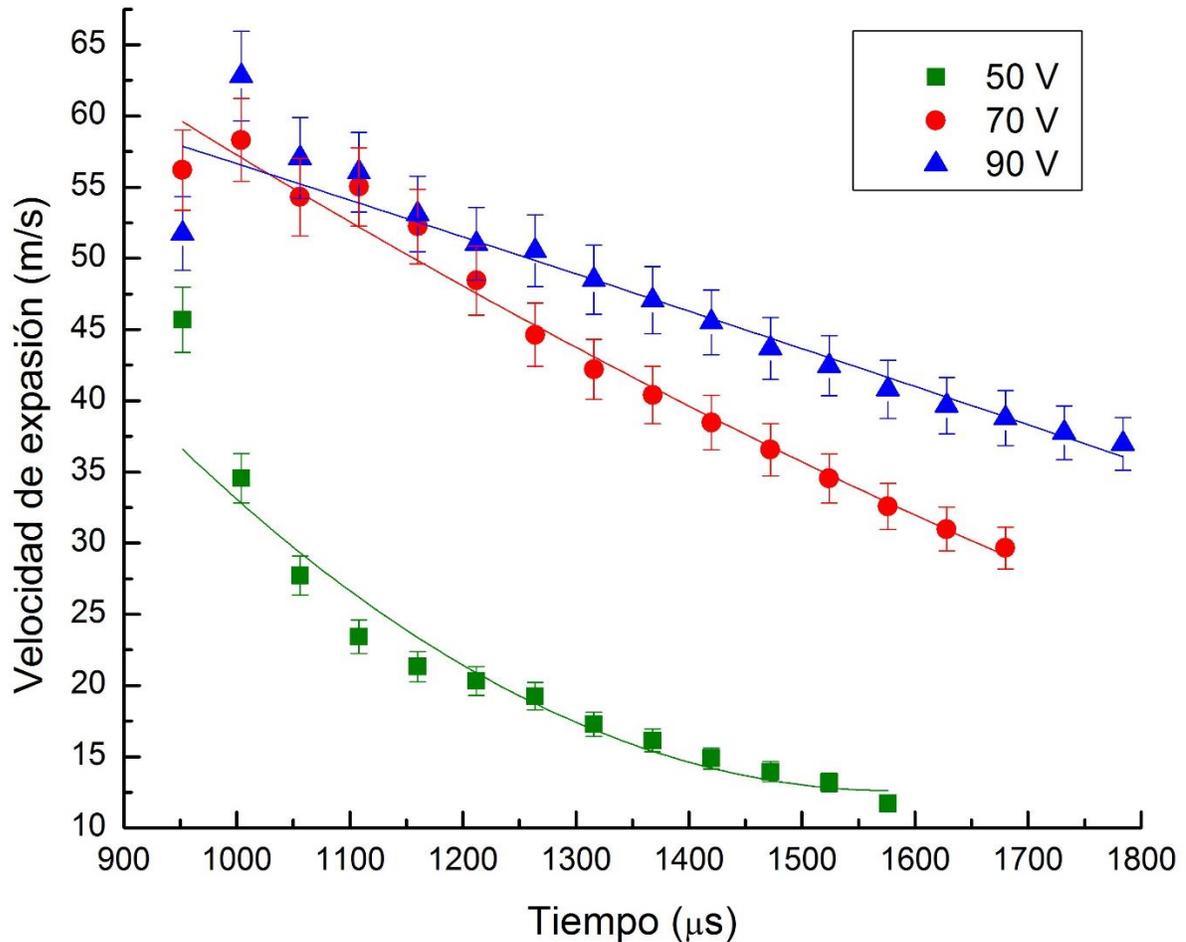


**Figura 7.12:** Gráfica de la velocidad de expansión de la burbuja vs. tiempo para un ancho de pulso de 500  $\mu\text{s}$ . Se muestran los datos para potenciales de 50 V, 70 V y 90 V.

Para la gráfica de velocidad de expansión vs. tiempo para un ancho de pulso de 500  $\mu\text{s}$  (figura 7.12) también se realizó un ajuste polinómico de segundo grado, con un  $R^2$  mayor a 0.93 para cada voltaje aplicado. De nuevo, se observa que la velocidad decrece con el tiempo y para potenciales de 70 V y 90 V se alcanza un valor máximo en 600  $\mu\text{s}$ .

Se observan valores semejantes para los tres voltajes entre 750  $\mu\text{s}$  y 1050  $\mu\text{s}$ , aunque se puede observar que la velocidad es mayor para 90 V, mientras que en un principio la velocidad a 70 V es mayor que la de 50 V, después de 750  $\mu\text{s}$  sus valores coincidieron durante algunos microsegundos y al final la velocidad a 50 V es mayor que a 70 V. Por último, se puede notar que a 50 V la burbuja creció durante menos tiempo que a 70 V y 90 V y que las

velocidades alcanzadas son superiores que con un ancho de pulso de 100  $\mu\text{s}$ , a excepción de la velocidad final del potencial de 90 V.



**Figura 7.13:** Gráfica de la velocidad de expansión de la burbuja vs. tiempo para un ancho de pulso de 900  $\mu\text{s}$ . Se muestran los datos para voltajes de 50 V, 70 V y 90 V.

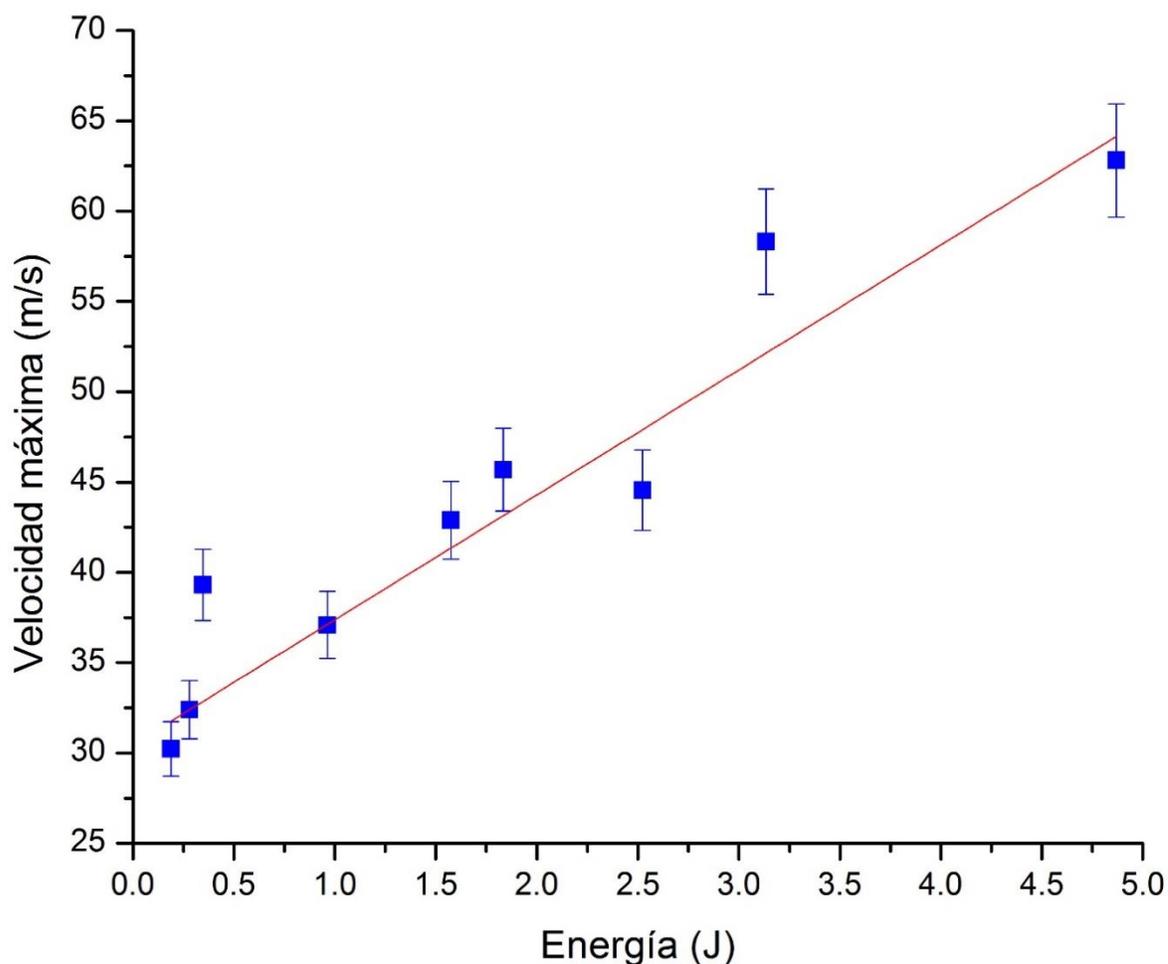
En la figura 7.13 se muestra la gráfica de velocidad de expansión vs. tiempo para un ancho de pulso de 900  $\mu\text{s}$ , para la cual también se hizo un ajuste polinómico de segundo grado, con un  $R^2$  superior a 0.9 para cada voltaje aplicado. Para voltajes de 70 V y 90 V se observa un máximo en 1000  $\mu\text{s}$  y después de ese tiempo, la velocidad decreció.

A 90 V es en donde se alcanzó una mayor velocidad, a 70 V se observaron valores cercanos a 90 V para tiempos menores a 1200  $\mu\text{s}$  y a 50 V, la velocidad fue menor. Para cada voltaje, la velocidad máxima alcanzada fue mayor que para otros anchos de pulso, y aunque

para 90 V y 70 V la velocidad mínima también fue mayor que en otros casos, en 50 V la velocidad mínima fue menor que para pulsos de 500  $\mu\text{s}$  y 100  $\mu\text{s}$ .

Una vez más, se observó que a 50 V y 70 V la burbuja creció durante menos tiempo que a 90 V, análogo a lo observado con el volumen (figura 7.9).

Por último, se analizó la velocidad máxima en función de la energía aplicada al sistema; se hizo de manera similar al análisis del volumen máximo en función de la energía.



**Figura 7.14:** Gráfica de velocidad máxima alcanzada por la burbuja vs. energía aplicada al sistema de arco pulsado sumergido.

En la gráfica de la velocidad máxima alcanzada por la burbuja vs. energía aplicada al sistema de arco (figura 7.14) se observa que cuanto más energía se aplicó al sistema, mayor fue la velocidad máxima de la burbuja. Se hizo un ajuste lineal, con un  $R^2$  de 0.98. La mayor velocidad alcanzada fue 62.81 m/s a 4.87 J y se observó que a bajas energías la velocidad máxima fue similar. Además, la tasa de crecimiento de la velocidad fue de 7 (m/s)/J.

## 7.4 Discusión general

Si bien en los videos tomados sólo con iluminación adicional no se pudo caracterizar ni el volumen de la burbuja ni su velocidad, se pudo observar cómo el material se desprendía de los electrodos. Aunque se observó material desprendido con distintas características, no fue posible relacionarlas con las características de las nanopartículas (magnéticas, pesadas y ligeras).

Utilizando *shadowgraph*, se observó la evolución de la burbuja: cómo se expandió conforme pasaba el tiempo (figura 7.4), alcanzó un equilibrio que mantuvo durante algunos microsegundos, después se contrajo, luego se expandió por segunda vez, aunque no tanto como la primera ocasión, y por último se deshizo (figura 7.5).

Es probable que la primera expansión se haya debido a una diferencia de presiones entre la burbuja y el medio, por lo que al alcanzar un equilibrio de presiones, la burbuja también se mantuvo en equilibrio. Sin embargo, o el equilibrio de presiones se mantuvo y la temperatura en el interior disminuyó o tanto la temperatura como la presión disminuyeron, lo que dio origen a la contracción. Durante la segunda expansión la burbuja comenzó a perder su forma y luego se deshizo, lo que pudo ser provocado por corrientes internas.

Para anchos de pulso de 100  $\mu$ s el volumen aumentó con una velocidad constante, mientras que para 500  $\mu$ s y 900  $\mu$ s se necesitó de un polinomio de segundo grado para poder

ajustar la curva de las gráficas. En general, al inicio de la expansión, los valores de los distintos voltajes fueron similares en cada ancho de pulso.

En cada ancho de pulso, el volumen a 50 V creció durante menos tiempo que con otros potenciales dado que alcanzó el equilibrio antes; hay que notar que con un ancho de pulso de 900  $\mu\text{s}$ , a 70 V la burbuja alcanzó el equilibrio antes que a 90 V. Esto se repite con la velocidad de expansión. Esto pudo deberse a que la presión dentro de la burbuja a 50 V era menor que a 70 V y 90 V.

Si el ancho de pulso aumentaba, también aumentaba el tiempo de crecimiento de la burbuja para cada voltaje, con excepción de 70 V a 900  $\mu\text{s}$ , en donde se mantuvo igual que a 500  $\mu\text{s}$ . El volumen de la burbuja también aumentó cuando el ancho de pulso lo hizo, el único caso en el que no sucedió fue a 900  $\mu\text{s}$  y 50 V, en donde el volumen máximo alcanzado es el menor de todos.

Cuando la energía aplicada al sistema de arco aumentaba, el volumen máximo también lo hacía. Para bajas energías, menores a 0.5 J, el volumen tenía valores cercanos.

En el caso de la velocidad de expansión, para cada condición de voltaje y ancho de pulso se hizo un ajuste polinómico de segundo grado. Cada potencial alcanzó una velocidad máxima y luego decreció.

La menor velocidad alcanzada fue a 900  $\mu\text{s}$  y 50 V; la mayor también fue en el pulso de 900  $\mu\text{s}$ , pero a 90 V. En cada caso, la velocidad máxima aumentó tanto con el ancho de pulso como con el potencial.

Entre más energía se le administró al sistema, mayor fue la velocidad máxima alcanzada, además esta relación fue lineal.

## Capítulo 8

### Conclusiones

Las nanopartículas obtenidas presentaron distintas morfologías en las que si bien abundaron las esféricas, éstas se agruparon en cúmulos o en redes. De acuerdo a los histogramas, la mayor parte de las nanopartículas tuvo un tamaño entre 5 y 20 nm y se observó que cuanto más grande fuera el ancho de pulso, menor el tamaño. El diámetro promedio fue menor a 30 nm en todos los casos y contrario a lo ocurrido en los histogramas, el tamaño promedio no siempre disminuyó al aumentar el ancho de pulso.

Otras morfologías observadas fueron hojuelas, láminas y esferas grandes, todas con alta concentración de hierro y oxígeno y exclusivas de las partículas magnéticas. Las esferas grandes tenían un tamaño entre 1  $\mu\text{m}$  y 4.4  $\mu\text{m}$  y estaban formadas de esferas más pequeñas u hojuelas. El tamaño promedio de las hojuelas fue entre 30 y 60 nm, mientras que el de las láminas fue entre 700 y 1000 nm; ambas formaciones se observaron sólo para potenciales de 70 V y 90 V. Si bien en las partículas magnéticas también hubo presencia de esferas pequeñas, cuando la producción de láminas y hojuelas aumentaba, la de esferas disminuía. También se observaron esferas menores a 1000 nm con núcleo de hierro cubierto de bismuto.

En el espectro de difracción de rayos X se observó que las partículas ligeras no presentaban hierro, mientras que las magnéticas sí. En el espectro de absorción, lo que se vio fue que aun cuando las condiciones de voltaje y ancho de pulso cambiasen, las partículas ligeras se comportaban de forma similar, con el único cambio en la intensidad.

Para recolectar las nanopartículas se utilizaron distintos filtros, basados en las características que se esperaba encontrar, al caracterizarlas se vio que las ligeras y las pesadas

eran similares tanto en tamaño como en composición, siendo la única diferencia que las pesadas se recolectaron porque caían por precipitación y las ligeras seguían el flujo del agua.

Al caracterizar la burbuja que produjo la chispa se pudo ver su evolución: al principio se expandió, alcanzó un equilibrio que mantuvo durante algunos microsegundos, luego se contrajo, después se expandió por segunda ocasión, aunque no tanto como la primera vez, y finalmente se deshizo. Probablemente la primera expansión se produjera por una diferencia de presiones entre la burbuja y el medio en el que se encontraba, cuando las presiones alcanzaron el equilibrio entonces la burbuja también se mantuvo en equilibrio; sin embargo, la temperatura o la presión, o ambas, disminuyeron lo que provocó que la burbuja se contrajera y finalmente se deshiciera debido a la presencia de corrientes internas.

Para anchos de pulso de  $100 \mu\text{s}$  el volumen aumentó de manera constante. En cada ancho de pulso el volumen a  $50 \text{ V}$  creció durante menos tiempo que con otros potenciales dado que alcanzó el equilibrio antes. Además se observó que si el ancho de pulso aumentaba, también lo hacía el tiempo de crecimiento de la burbuja para cada potencial; lo mismo sucedió para el volumen, pues aumentó con el ancho de pulso. Por último, cuanto mayor fuera la energía aplicada al sistema, mayor era el volumen máximo.

La velocidad de expansión de la burbuja fue ajustada con un polinomio de segundo grado para todos los casos, además se alcanzaba una velocidad máxima y luego decrecía. En general, la velocidad máxima aumentaba con la energía administrada al sistema de manera lineal.

Como trabajo futuro se propone usar las nanopartículas producidas como aditivos en lubricantes y comparar los resultados del uso de nanopartículas de hierro, bismuto y hierro-bismuto. También se sugiere la caracterización de la contracción y de la segunda expansión

de la burbuja, además de analizar una posible relación entre lo que sucede con la burbuja y el tamaño de las nanopartículas obtenidas.

## Referencias

- [1] Heiligtag, F.J., y Niedergerger, M. (julio-agosto, 2013). The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*, 16(7-8), 262-271.
- [2] Daw, R. (24 de abril de 2012). Nanotechnology is ancient history. *The Guardian*. Recuperado de <http://www.theguardian.com/nanotechnology-world/nanotechnology-is-ancient-history> (visitado 02/02/16)
- [3] Godara, S., Sinha, N., Ray, G., y Kumar, B. (septiembre, 2014). Combined structural, electrical, magnetic and optical characterization of bismuth ferrite nanoparticles synthesized by auto-combustion route. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2. 416-421.
- [4] Salata, O.V. (abril, 2004). Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, 2.
- [5] Saravanan, P., Gopalan, R., y Chandrasekaran, V. (julio, 2008) Synthesis and Characterisation of Nanomaterials. *Defence Science Journal*, 58(4), 504-516.
- [6] Delaportas, D., Svarnas, P., Alexandrou, I., *et. al.* (mayo, 2011). CuO/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> core/Shell nanoparticles produced by arc-discharge in water. *Materials Letters*, 65, p. 2337-2340.
- [7] Ashkarran, A.A. (mayo, 2010). A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid. *Current Applied Physics*, 10, p. 1442-1447.
- [8] Tepanov, A.A., Krutyakov, Y.A., y Lisichkin, G.V. (noviembre, 2012). Electric Discharge in Liquids as Technique to Obtain High-Dispersed Materials Based on Metals of IB Group. *Russian Journal of General Chemistry*, 84(5), p. 986-997.
- [9] Panuthai, N., Savanglaa, R., Praserttham, P., y Kheawhom, S. (abril, 2014). Characterization of copper-zinc nanoparticles synthesized via submerged arc discharge with successive reduction process. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53.
- [10] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Alemania. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, p. 1
- [11] *Ibidem*.
- [12] Bizarro, M (2013) Estructura cristalina de sólidos. Instituto de Investigaciones en Materiales. Recuperado de: <http://www.iim.unam.mx/mbizarro/3-Estructura%20cristalina%20de%20sólidos%202013-2.pdf> (visitado 01/02/16)
- [13] Primary Metallic Crystalline Structures (BCC, FCC, HCP). NDT Resource Center. Recuperado de: [https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/metallic\\_structures.htm](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/metallic_structures.htm) (visitado 01/02/16)
- [14] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 17
- [15] Heiligtag, F.J., y Niedergerger, M. (julio-agosto, 2013). The fascinating... *op. cit.*

- [16] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 3
- [17] Heiligtag, F.J., y Niedergerger, M. (julio-agosto, 2013). The fascinating... *op. cit.*
- [18] Polette-Niewold, L.A., Manciu, F.S., Torres, B., Alvarado Jr, M., y Chianelli, R.R. (noviembre, 2007). Organic/inorganic complex pigments: Ancient colors Maya Blue. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101(11-12), 1958-1973.
- [19] Reibold, M., Pätzke, N., Levin, A.A., Kochmann, *et. al.* (septiembre, 2009). Structure of several historic blades at nanoscale. *Crystal Research&Technology*, 44(10), 1139-1146.
- [20] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 3, 4.
- [21] Daw, R. (24 de abril de 2012). Nanotechnology is... *op. cit.*
- [22] Heiligtag, F.J., y Niedergerger, M. (julio-agosto, 2013). The fascinating... *op. cit.*
- [23] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 3.
- [24] Ashby, M.F., Ferreira, P.J., y Schodek, D.L. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. Reino Unido. Elsevier, 2009. p. 1, 3.
- [25] Godara, S., Sinha, N., Ray, G., y Kumar, B. (septiembre, 2014). Combined... *op. cit.*
- [26] Teja, A.S., y Koh, P.Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55. 22-45.
- [27] Branca, M., Pelletier, F., Cottin, B., Ciuculescu, *et. al.* (julio, 2014). Desing of FeBi nanoparticles for imaging applications. *Faraday Discuss*, 175. 97-111.
- [28] De Jong, W.H., y Borm, P.J.A. (2008). Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards. *International Journal of Nanomedicine*, 3(2), 133-149.
- [29] Salata, O.V. (abril, 2004). Applications of nanoparticles... *op. cit.*
- [30] Kelion, L., y Gallagher, J. (28 de octubre del 2014). Google is developing cancer and heart attack detector. BBC News. Recuperado de: <http://www.bbc.com/news/technology-29802581> (visitado 03/02/16)
- [31] Flores-Castañeda, M., Camps, E, Camacho-López, M., Muhl, S., García, E., y Figueroa, M. (septiembre, 2015). Bismuth nanoparticles synthesized by laser ablation in lubricant oils for tribological test. *Journal of Alloys and Compounds*, 643(1), S67-70.
- [32] Chatzigrigoriou, A., Manoudis, P.N., y Karapanagiotis, I. (2013) Fabrication of Water Repellent Coatings Using Waterborne Resins for the Protection of the Cultural Heritage. *Macromol. Symp.*, 331-332, 159-165.
- [33] The Project on Emerging Nanotechnologies (2016). Consumer Products Inventory. Recuperado de: <http://www.nanotechproject.org/cpi/> (visitado 03/02/16)
- [34] Cave, H. (14 de febrero de 2014). The nanotechnology in your clothes. *The Guardian*. Recuperado de: <https://www.theguardian.com/science/small-world/2014/feb/14/nanotechnology-clothes-nanoparticles> (visitado 03/02/16)

- [35] Cave, H. (13 de marzo de 2014). The nanotechnology in your sunscreen. *The Guardian*. Recuperado de: <https://www.theguardian.com/science/small-world/2014/mar/13/nanotechnology-sunscreen-skin-cancer> (visitado 03/02/16)
- [36] Cave, H. (13 de enero de 2014). The nanotechnology in your toothpaste. *The Guardian*. Recuperado de: <http://www.theguardian.com/what-is-nano/small-world/nanotechnology-in-your-toothpaste> (visitado 03/02/16)
- [37] Thanh, N. T.K., Maclean, N., y Mahiddine, S. (julio, 2014) Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, 114, 7610-7630.
- [38] *Ibidem*.
- [39] *Ibidem*.
- [40] *Ibidem*.
- [41] *Ibidem*.
- [42] Askeland, D.R. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México, D.F. International Thomson Editores, 1998, p. 201.
- [43] Thanh, N. T.K., Maclean, N., y Mahiddine, S. (julio, 2014) Mechanisms... *op. cit.*
- [44] Saravanan, P., Gopalan, R., y Chandrasekaran, V. (julio, 2008) Synthesis... *op. cit.*
- [45] *Ibidem*.
- [46] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 8
- [47] Ghosh, P. Introduction to Nanomaterials & Nanotechnology. NPTEL – Chemical Engineering – Interfacial Engineering. Recuperado de: <http://nptel.ac.in/courses/103103033/module9/lecture1.pdf> (visitado 03/02/16)
- [48] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 8.
- [49] Saravanan, P., Gopalan, R., y Chandrasekaran, V. (julio, 2008) Synthesis... *op. cit.*
- [50] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 8.
- [51] Ghorbani, H.R. (noviembre, 2014). A review of Methods for Synthesis of Al Nanoparticles. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(4), 1941-1949.
- [52] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 8.
- [53] *Ibidem*. p. 8, 9.
- [54] Ghorbani, H.R. (noviembre, 2014). A review... *op. cit.*
- [55] Saravanan, P., Gopalan, R., y Chandrasekaran, V. (julio, 2008) Synthesis... *op. cit.*
- [56] *Ibidem*.
- [57] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 8.

- [58] Taurozzi, J.S., y Hackley, V.A. (junio, 2012). Preparation of Nanoparticle Dispersions from Powdered Material Using Ultrasonic Disruption. *NIST Special Publication 1200-2*.
- [59] *Ibidem*.
- [60] Zhao, D., Li, M., Zhang, D., Baig, A. S., y Xu, X. (diciembre, 2012). Reductive dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe nanoparticles prepared in the presence of ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 20, p. 864-871.
- [61] Márquez-García, L., Li, W., Bomphrey, J.J., Jarvis, D.J., y Min, G. (marzo, 2015). Preparation of Nanoparticles of Thermoelectric Materials by Ultrasonic Milling. *Journal of Electronic Materials*, 44(6), p. 2172-2176.
- [62] Horikoshi, S. y Serpone, N. *Microwaves... op. cit.* p. 8, 9.
- [63] *Ibidem*, p. 8.
- [64] Nakagawa, T., Hieda, M., Shindo, D., *et. al.* (2003). Preparation of fine powder composed of oxide-metal composite by an arc-plasma method. *Powder Technology*, 130, p. 456-461.
- [65] Garduño Zavala, Marcia. (2011). Fabricación de nanopartículas metálicas para aplicaciones fotovoltaicas (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. México, D.F.
- [66] Murooka, Y., Maede, Y., Ozaki, M., y Hibino, M. (junio, 2001) Self-assembling of hot carbon nanoparticles observed by short pulsed-arc-discharge. *Chemical Physics Letters*, 341, p. 455-460.
- [67] Nakagawa, T., Hieda, M., Shindo, D., *et. al.* (2003). Preparation of fine powder... *op. cit.*
- [68] Garduño Zavala, Marcia. (2011). Fabricación de nanopartículas... *op. cit.*
- [69] Panuthai, N., Savanglaa, R., Prasertdam, P., y Kheawhom, S. (abril, 2014). Characterization of copper-zinc... *op. cit.*
- [70] Tepanov, A.A., Krutyakov, Y.A., y Lisichkin, G.V. (noviembre, 2012). Electric Discharge... *op. cit.*
- [71] *Ibidem*.
- [72] Delaportas, D., Svarnas, P., Alexandrou, I., *et. al.* (mayo, 2011). CuO/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> core/Shell nanoparticles... *op. cit.*
- [73] Ashkarran, A.A. (mayo, 2010). A novel method for synthesis... *op. cit.*
- [74] Panuthai, N., Savanglaa, R., Prasertdam, P., y Kheawhom, S. (abril, 2014). Characterization of copper-zinc... *op.cit.*
- [75] Tepanov, A.A., Krutyakov, Y.A., y Lisichkin, G.V. (noviembre, 2012). Electric Discharge... *op. cit.*
- [76] *Ibidem*.

- [77] Xu, Y., y Yan, X.T. *Chemical Vapour Deposition. An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. Nueva York, USA. Springer, 2010, p. 1.
- [78] *Ibidem*.
- [79] Dorval Dion, C.A., y Tavares, J.R. (febrero, 2013) Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review). *Powder Technology*, 239, p. 484-491.
- [80] Xu, Y., y Yan, X.T. *Chemical Vapour Deposition... op. cit.*
- [81] Teja, A.S., y Koh, P.Y. (2009). Synthesis, properties, and... *op. cit.*
- [82] *Ibidem*.
- [83] López Goerne, T.M. Nanotecnología y nanomedicina: la ciencia del futuro...hoy. México. Arkhé Ediciones, 2011, p. 59.
- [84] *Ibidem*.
- [85] Teja, A.S., y Koh, P.Y. (2009). Synthesis, properties, and... *op. cit.*
- [86] Danial, A.S., Saleh, M.M., Salih, S.A., y Awad, M.I. (mayo, 2015). On the synthesis of nickel oxide nanoparticles by sol-gel technique and its electrocatalytic oxidation of glucose. *Journal of Powder Sources*, 293, p. 101-108.
- [87] Teja, A.S., y Koh, P.Y. (2009). Synthesis, properties, and... *op. cit.*
- [88] Garduño Zavala, Marcia. (2011). Fabricación de nanopartículas... *op. cit.*
- [89] Acosta, V., Cowan, C. L., y Graham, B. J. *Curso de Física Moderna*. México, D.F. Oxford University Press, 1995, p. 83-85.
- [90] *Ibidem*.
- [91] Halliday, D. y Resnick, R. *Física parte 2*. México. Compañía editorial continental, S.A. de C.V., 1982, p. 523.
- [92] *Ibidem*.
- [93] Callister, D. W. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté, 2005, p. 58.
- [94] Garduño Zavala, Marcia. (2011). Fabricación de nanopartículas... *op. cit.*
- [95] Callister, D. W. *Introducción a la ciencia... op. cit.* p. 86.
- [96] *Ibidem*, p. 88.
- [97] Garduño Zavala, Marcia. (2011). Fabricación de nanopartículas... *op. cit.*
- [98] Cheney, B. Introduction to Scanning Electron Microscopy. San José State University. Recuperado de:  
[http://www.sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM\\_GUIDE.pdf](http://www.sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM_GUIDE.pdf)  
(visitado 05/02/16).

- [99] *Ibidem*.
- [100] Callister, D. W. *Introducción a la ciencia... op. cit.* p. 88.
- [101] Cheney, B. *Introduction to Scanning Electron... op. cit.*
- [102] Garduño Zavala, Marcia. (2011). *Fabricación de nanopartículas... op. cit.*
- [103] *Ibidem*.
- [104] Beiser, A. *Conceptos de física moderna. México, D.F. McGraw-Hill, 1977, p. 119-121.*
- [105] *Ibidem*.
- [106] Garduño Zavala, Marcia. (2011). *Fabricación de nanopartículas... op. cit.*
- [107] Carta cristalográfica del bismuto número 01-085-1329. Calidad C.
- [108] Carta cristalográfica del hierro número 00-006-0696. Calidad S.
- [109] Panigrahi, P.K. y Krishnamurthy, M. *Schlieren and Shadowgraph Methods in Heat and Mass Transfer*. Nueva York. Springer, 2012, p. 39.
- [110] Castrejón-García, R., Castrejón-Pita, J.R., Martin, G.D., y Hutchings, I.M. (abril, 2011). The shadowgraph imaging technique and its modern application to fluid jets and drops. *Revista Mexicana de Física*, 57(3), 266-275.
- [111] Merzkirch, W. (2011). Thermopedia: SHADOWGRAPH TECHNIQUE. Recuperado de <http://www.thermopedia.com/es/content/1117/> (visitado 02/02/16)
- [112] *Ibidem*.
- [113] Halliday, D. y Resnick, R. *Física... op. cit.* p. 136.
- [114] *Ibidem*, p. 92.
- [115] *Ibidem*, p. 17.
- [116] Ayuda del software de la cámara PCC 2.1