



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

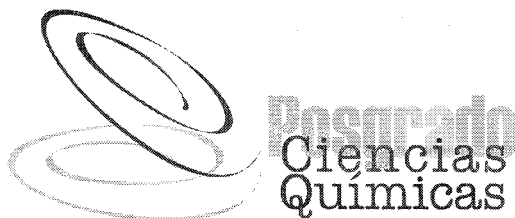
**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO
Y SU FUNCIONALIZACIÓN EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA**

INFORME DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

ÁNGEL SÁNCHEZ SÁNCHEZ



TUTOR: M. en C. María A. Castellanos Román AÑO:2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO Y SU
FUNCIONALIZACIÓN EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO Y SU FUNCIONALIZACIÓN EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA

INFORME DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

JURADO:

Presidente	Dr. Takeshi Ogawa Murata	_____
Vocal	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez	_____
Secretario	Dr. Eduardo Vivaldo Lima	_____
Primer suplente	Dr. José Israel Betancourt Reyes	_____
Segundo suplente	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	_____
Asesor	M. en C. María A. Castellanos Román	_____
Sustentante	Q. Ángel Sánchez Sánchez	_____

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Rayos X, Departamento de Química Analítica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Agradecimientos

Afortunadamente, si escribiera yo agradecimientos para cada una de las personas involucradas, las letras en esta hoja se desbordarían y estoy seguro que no omitiría a ningún olvidado, por ello, gracias desde el fondo de mi corazón a todos mis amigos.

Con cariño a la M. en C. María Castellanos Román por todo el tiempo y la paciencia para la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de las Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de Maestría, con número de registro 204862.

Al Dr. Jesús Heiras del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, Baja California, por el soporte financiero otorgado mediante el proyecto PAPIIT clave IN114207.

A la Q.F.B. Josefina Tenopala, Secretaria Técnica del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, así como a todo su equipo, por el apoyo brindado para la realización de todas las tareas administrativas correspondientes.

Al Dr. José Reyes Gasga, por su asesoría para la interpretación de las imágenes de microscopia electrónica, sobre todo por la confianza así como su invaluable amistad.

Al Dr. José Israel Betancourt Reyes, por su apoyo y asesoría para la realización de las mediciones magnéticas, así como sus valiosas observaciones para la consolidación del presente trabajo.

Al Técnico Académico Carlos Flores del Instituto de Materiales, por el soporte técnico para la obtención de las imágenes de microscopia de transmisión electrónica, microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza magnética.

A la Q. I. María Cecilia Salcedo de la Facultad de Química y al M. en C. Manuel Aguilar del Instituto de Física, por la obtención de las mediciones de difracción de Rayos X.

A la M. en C. Olga Guerrero Pérez del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España, por la realización de los análisis de espectroscopia Raman.

A la Q. Marisela Gutiérrez de la Facultad de Química, por su ayuda para la obtención de los resultados de espectroscopia infrarrojo.

Índice

1. Resumen.	1
2. Objetivos.	1
2.1. Objetivos Generales.	1
2.2. Objetivos particulares.	1
3. Introducción.	2
3.1. Métodos de síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro.	2
4. Equipos, materiales y sustancias.	4
5. Síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de proteínas de origen natural.	4
5.1. Grenetina como reactivo químico.	5
5.2. Clara de huevo como reactivo químico.	5
5.3. Desarrollo experimental para la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de grenetina.	6
5.4. Resultados experimentales para la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de grenetina.	7
5.5. Desarrollo experimental para la síntesis de nanopartículas de Maghemita empleando clara de huevo.	13
5.6. Resultados experimentales para la síntesis de nanopartículas de Maghemita empleando clara de huevo.	14
6. Preparación de un nanocomposito de maghemita/PVP.	15
6.1. Nanocompositos de maghemita/PVP.	16
6.2. Desarrollo experimental para la preparación de un nanocomposito maghemita/PVP.	16
6.3. Resultados experimentales para la preparación de un nanocomposito maghemita/PVP <i>in situ</i>	17
6.4. Resultados experimentales para la preparación de un nanocomposito maghemita/PVP <i>ex situ</i>	22
7. Análisis de resultados.	22
7.1. Análisis de resultados de la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de proteínas.	22
7.2. Análisis de resultados de la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de grenetina.	23
7.3. Análisis de resultados de la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de clara de huevo.	24
7.4. Análisis de resultados de la preparación de un nanocomposito maghemita/PVP <i>in situ</i>	24
7.5. Análisis de resultados de la preparación de un nanocomposito maghemita/PVP <i>ex situ</i>	24
8. Conclusiones.	25
8.1. Conclusiones de la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de grenetina.	25
8.2. Conclusiones de la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de clara de huevo.	25
8.3. Conclusiones de la preparación de un nanocomposito maghemita/PVP <i>in situ</i>	25
8.4. Conclusiones de la preparación de un nanocomposito maghemita/PVP <i>ex situ</i>	25

1. Resumen.

El presente trabajo muestra dos métodos para la obtención de nanopartículas de maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, los cuales se basan en una reacción en medio básico de sales ferrosas, en presencia de un polímero natural. Los productos obtenidos muestran un tamaño promedio de partícula de ≈ 15 nm. Además, es posible observar que el tamaño promedio de partícula cambia al variar la cantidad de proteína empleada. Las mediciones magnéticas indican la obtención de compuestos que presentan un comportamiento ferromagnético, con valores de campos coercitivos de entre 78 a 94 Oe y una magnetización de saturación de entre 45 a 57 emu/g.

Se propusieron y estudiaron dos nuevos métodos para la producción de un nanocomposito, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Poli(vinil piridina), en presencia de radiación ultrasónica. El primero de ellos consiste en la formación *in situ* de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mediante la reacción en medio básico de FeCl_2 y FeC_2O_4 , dentro de una matriz polimérica de poli(4-vinil piridina), PVP. Mediante este método se obtuvieron partículas con forma esférica y tamaños promedio ≤ 8 nm. Los resultados mostrados indican que al variar la relación mol Fe/PVP es posible variar el tamaño promedio de partícula. El segundo método propuesto se llevó a cabo de manera *ex situ*, para el cual se emplearon nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un tamaño promedio de 7 ± 2 nm. Usando este procedimiento es posible obtener nanopartículas con forma esférica y un tamaño promedio de 19 ± 5 nm. En ambos métodos se observó que el uso de la radiación ultrasónica aunado a la temperatura del medio de reacción son factores importantes para que se lleve a cabo la reacción de polimerización de PVP.

Los productos obtenidos fueron identificados y estudiados por difracción de rayos X por el método de polvos, espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia Raman. La morfología de cada producto se analizó empleando microscopia electrónica de transmisión. La caracterización de las propiedades magnéticas se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante.

2. Objetivos.

2.1. Objetivos Generales.

- Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.
- Obtención de un nanomaterial compuesto de óxido de hierro en una matriz polimérica.

2.2. Objetivos particulares.

- Desarrollo de un nuevo procedimiento experimental para la obtención de productos monodispersos de nanopartículas de óxido de hierro, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemita, con propiedades específicas, en presencia de grenetina, a partir de la modificación de ciertos factores que intervienen en su proceso.
- Implementación de un procedimiento experimental para la síntesis de óxidos de hierro con tamaños de partícula menores a 100 nm aprovechando las propiedades de gelificación y de afinidad por iones metálicos, que muestran las proteínas que componen la clara de huevo.

- Establecer un nuevo procedimiento para la producción de un nanocomposito maghemita/polivinil piridina por un método sonoquímico, con propiedades uniformes de tamaño, morfología y distancia entre partículas.

3. Introducción.

Los *materiales nanoestructurados* son aquellos que tienen al menos una dimensión espacial en la escala nanométrica, incluye nanopartículas, nanobarras y nanoalambres, películas delgadas y materiales hechos de nanobloques de construcción o aquellos construidos a partir de estructuras en escala nanométrica.

La nanoquímica utiliza la síntesis química para obtener *unidades constituyentes o bloques de construcción* nanoescalares, esto es del orden de 1 a 100 nanómetros, de distinta forma, tamaño, composición química y propiedades superficiales. El tamaño de estos bloques determinará las propiedades del material, a través de la variación de sus dimensiones físicas, en mayor proporción que al variar su estructura y composición. Mientras que, la forma y las propiedades superficiales de cada bloque de construcción, determinarán la función y la utilidad dentro de materiales constituidos jerárquicamente.

Existe una gran variedad de métodos reportados para la obtención y construcción de materiales nanoestructurados, los cuales pueden clasificarse de varias maneras, por ejemplo, de acuerdo al medio de crecimiento, si son físicos o químicos e incluso con respecto al tipo de formas que se obtienen. Esta última clasificación es de llamar la atención, pues nos indica que el tipo de síntesis y proceso afectará fuertemente la composición química, cristalinidad, propiedades físicas y su subsecuente procedimiento de funcionalización. Es por ello que uno de los retos en esta área, consiste en encontrar nuevos métodos de síntesis simples y efectivos, que permitan modular estas características, para la construcción de estructuras más complejas con propiedades físicas definidas.

Los materiales magnéticos nanoestructurados de maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y magnetita, Fe_3O_4 , presentan propiedades magnéticas y electrónicas, que son de gran interés. Estos compuestos tienen varias aplicaciones en el campo de la biomedicina, debido a su estabilidad química, su biocompatibilidad [1] y habilidad de calentamiento en presencia de campos magnéticos alternos [2, 3]. Existen otras aplicaciones importantes para estos compuestos, por ejemplo, cuando forman parte de dispositivos para grabación magnética, generación de imágenes por resonancia magnética, en tintas magnéticas y como ferrofluidos. Estas aplicaciones han impulsado el progreso de nuevos métodos para la preparación de estos materiales nanoestructurados con propiedades definidas [4, 5, 6].

3.1. Métodos de síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro.

Los métodos de síntesis usados para la obtención de nanopartículas de óxidos son menos elaborados y presentan pocas estrategias generales definidas para la obtención exitosa de productos monodispersos, con una sola distribución de tamaño y morfología, comparado con los métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas y compuestos semiconductores. Para la obtención de óxidos metálicos, y variando de sistema a sistema, se aplican consideraciones fundamentales como la difusión controlada subsecuente al crecimiento.

Las reacciones y el crecimiento, en la formación de nanopartículas de óxidos de hierro son mucho más difíciles de controlar, debido a que los óxidos son generalmente más estables térmica y químicamente, con respecto a la mayoría de los semiconductores y de los metales. Estas nanopartículas comúnmente se producen por descomposición

de precursores orgánicos a altas temperaturas [7] o por coprecitación de una mezcla de sales metálicas utilizando medios hiperbásicos [8]. Estos métodos de síntesis ofrecen poco control sobre la morfología y el tamaño de las partículas, obteniéndose productos de baja cristalinidad y polidispersos, en muchos de los casos.

Los inconvenientes que presenta la descomposición de precursores orgánicos a altas temperaturas se encuentra en la escasa existencia de precursores de hierro para la obtención de productos hidrofílicos, los cuales deben ser estables a condiciones fisiológicas adecuadas. Otra desventaja son las condiciones de síntesis requeridas, entre ellas temperaturas de 373-573 K [7], que dificultan el diseño de un procedimiento experimental adecuado. Las ventajas de estos procedimientos experimentales consisten en su gran reproducibilidad, excelente correlación entre métodos, y una mayor versatilidad con respecto a los métodos de síntesis en estado gaseoso. Esto debido a que es posible realizar modificaciones durante o subsecuentes al proceso; por ejemplo el uso de moléculas orgánicas como estabilizadores, introducidas durante la reducción de iones metálicos, para evitar la agregación y controlar el crecimiento de las nanopartículas [9].

Las moléculas orgánicas empleadas comprenden reactivos con grupos metal coordinantes [17, 10], surfactantes [11], proteínas [13], así como polímeros [14]; su utilización permite prevenir la precipitación o agregación secundaria durante la formación de los compuestos a sintetizar, así como la obtención de materiales que muestran gran estabilidad en agua y con disponibilidad para funcionalizarse. Estos métodos son de cierta manera fácilmente escalables y comúnmente reportan rendimientos mayores al 80 %. Otra de las ventajas más importantes para usar estos métodos involucra el control sobre el tamaño y la composición, al variar algunas condiciones de síntesis. Las desventajas encontradas al usar estos estabilizadores consisten en el uso de reactivos caros, la obtención de agregados de partículas, su difícil remoción o intercambio para su funcionalización, así como la complicación que implica realizar modificaciones superficiales posteriores de las nanopartículas debido a la naturaleza química de la capa más externa. Otros métodos de síntesis poco estudiados pero que muestran resultados alentadores son aquellos en que se usa ultrasonido [15] o calentamiento láser [16].

Algunas nanopartículas estabilizadas con grupos metal coordinantes como tioles [17] y aminas [10], son funcionales en aplicaciones de sensores químicos o biológicos [18]. Los polímeros artificiales como poli(vinil piridina), PVP; y poli(vinil alcohol), PVA; han sido ampliamente estudiados como reactivos para la obtención de nanopartículas metálicas que son utilizadas como catalizadores [14].

Los *nanocompositos poliméricos de maghemita* -materiales que consisten de dos fases- son nanopartículas de maghemita dispersadas en un polímero que se conoce como matriz. Estos materiales compuestos son de gran interés por que combinan las propiedades magnéticas de la fase dispersada y las propiedades ópticas, mecánicas y de biocompatibilidad de la matriz. Algunas de sus principales aplicaciones industriales son en grabación magnética [19], imprenta [20], sensores [21], comunicación [22] y medicina [2, 3]. En el campo de la medicina las aplicaciones de mayor interés son técnicas para diagnóstico temprano [23], terapia no invasiva [24, 25], estudios bioquímicos y fisiológicos [26].

Todas las propiedades de este tipo de nanocompositos son sensibles al tamaño y forma de partícula [27], interfase partícula-matriz [29] e interacciones entre partículas [28]. Debido a esto es importante el desarrollo de nuevos procedimientos experimentales de preparación que permitan la modificación controlada de estas variables. Lo cual permitirá un mejor entendimiento teórico de las propiedades de este material, con el propósito de diseñar

nanocompositos para aplicaciones específicas.

4. Equipos, materiales y sustancias.

Los productos obtenidos de acuerdo con los procedimientos experimentales descritos en el presente trabajo, se caracterizaron con ayuda de difracción de rayos X por la técnica de polvos, los datos fueron registrados entre 5 a 110 2θ , usando un equipo Siemens D5000, con una fuente de Cu-K α . Usando difracción de rayos X, es difícil diferenciar entre magnetita y maghemita, debido a que los dos compuestos presentan una estructura tipo espinela con un parámetro de red de 8.396 Å para magnetita, PDF 87-0245 y 8.351 Å para maghemita, PDF 83-0112. Con el propósito de discriminar entre estas dos fases se usó espectroscopia de IR y espectroscopia Raman, ambas técnicas permiten caracterizar y diferenciar entre la estructura cristalina de estas dos fases de óxidos de hierro.

La espectroscopia de IR, permitió la caracterización estructural de cada compuesto, así como la identificación de interacciones entre los polímeros empleados y la fase de hierro formada; los espectros se registraron en un equipo Nicolet entre 4000 y 400 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas por disolución de la muestra en KBr al 2% en peso en una pastilla. La caracterización por espectroscopia Raman, se llevó a cabo en un equipo Renishaw System 1000, con una longitud de onda de 514 nm en atmósfera de Ar.

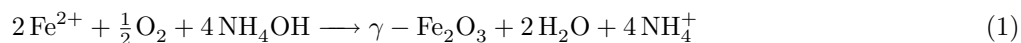
La caracterización morfológica de estos compuestos, para las muestras más representativas, se realizó por microscopia electrónica de transmisión en un equipo Jeol, modelo JEM-1200 EX EM.

El análisis de las propiedades magnéticas de las muestras más representativas se realizó empleando un magnetómetro de muestra vibrante, LDJ 9600. El campo máximo aplicado en cada análisis fue de 8980 Oe.

Los reactivos utilizados se especifican en cada desarrollo experimental.

5. Síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de proteínas (SNMP) de origen natural.

Se llevó a cabo el diseño de un nuevo procedimiento experimental para la síntesis de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ empleando dos proteínas de origen natural como estabilizadores de nanopartículas. La ruta de síntesis diseñada, consiste en la hidrólisis en medio básico de una sal de hierro para la formación de un precursor, Fe(OH)_y^{2-y}; seguida de la deshidratación de este hidróxido, más una oxidación por aire en medio básico para la formación de γ -Fe₂O₃ y Fe₃O₄, en presencia de grenetina comercial en un caso y de clara de huevo fresca en otro. La ruta de síntesis descrita se condensa en la reacción 1.



Se evaluó el efecto del reactante empleado, así como la concentración de ambas proteínas sobre el tamaño y la morfología de las muestras obtenidas, para establecer las condiciones apropiadas de síntesis. El estudio estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, empleando la técnica de polvos y microscopia electrónica de transmisión. Las interacciones entre la estructura de ambas proteínas y el óxido de hierro formado, se estudiaron empleando espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia Raman.

Los resultados experimentales indican que el procedimiento experimental propuesto permite variar el tamaño de partícula, modificando las condiciones experimentales de síntesis empleadas en presencia de grenetina. Los productos sintetizados permiten obtener nanopartículas de maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, con un diámetro de ≤ 15 nm.

5.1. Grenetina.

La grenetina o gelatina, se prepara a partir de la desnaturalización térmica y degradación estructural de otra proteína conocida como *colágeno*. Muchos de los aminoácidos de la grenetina contienen grupos ionizables, los cuales le confieren una carga neta específica que depende del número de grupos carboxílicos dentro de la composición de la estructura primaria de esta proteína y el pH de la disolución. La carga neta de la gelatina afecta las interacciones moleculares y contribuye a diferencias entre sus propiedades.

La unidad estructural de la grenetina tiene un alto contenido de glicina (Gly), casi una por cada tres residuos de aminoácidos, acomodadas una cada tercer residuo de la estructura primaria de la proteína. Se encuentran también en gran proporción tanto residuos de prolina como de 4-hidroxiprolina (4Hyp). La cantidad de estos aminoácidos suele ser de aproximadamente 10 a 20 veces más alta que para otras proteínas. Una secuencia representativa de la estructura típica de la grenetina se muestra a continuación: $-\text{Ala} - \text{Gly} - \text{Pro} - \text{Arg} - \text{Gly} - \text{Glu} - 4\text{Hyp} - \text{Gly} - \text{Pro}-$ [30, 31], figura 1. En su estructura molecular, la grenetina es una mezcla heterogénea de una o varias cadenas de polipéptidos, con una conformación en triple espiral de 300 a 4000 aminoácidos.



Figura 1: Secuencia representativa de la (a) estructura primaria y (b) estructura terciaria típica de la grenetina.

La grenetina cuenta con una estructura abierta, lo cual hace que existan interacciones fuertes con algunas sustancias [32], como los polifenoles [33]. Esto se debe principalmente a la formación de puentes de hidrógeno entre grupos $-OH$ y los grupos $-COOH$ provenientes de la proteína. El uso de grenetina como estabilizador de nanopartículas en este tipo de síntesis se debe a la presencia de grupos funcionales carboxilo $-COOH$ y amino $-NH_2$, los cuales pueden interactuar con centros metálicos de hierro. Una de las ventajas importantes de este reactivo sobre otros empleados para estabilizar nanopartículas es su bajo costo, su fácil manera de conseguir y su biocompatibilidad con el medio ambiente.

5.2. Clara de huevo.

La clara de huevo está constituida principalmente por diversas proteínas que en su conjunto son conocidas como albúmen. La proteína que se encuentra en mayor proporción en la clara de huevo es la ovoalbúmina, más del 50%;

en menor proporción se encuentran la ovotransferina, 12%; ovomucoida y una lisoenzima [34, 35, 36]. La clara de huevo contiene trazas de cationes como $K \leq 1\%$, $Na \leq 2\%$, $Ca \leq 1000 \text{ mg/kg}$, $Mg \leq 1000 \text{ mg/kg}$, entre otros. La densidad reportada para la clara de huevo es 1.035 g cm^{-3} [37].

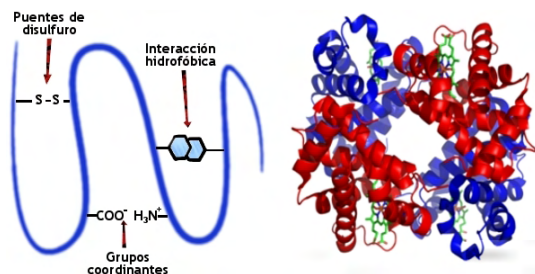


Figura 2: Estructura globular de la ovoalbúmina.

El proceso de gelificación del albúmen consiste en la desnaturalización de las proteínas que lo conforman, principalmente de la ovoalbúmina la cual involucra cambios conformacionales y una polimerización debido a la formación e intercambio de grupos sulfhidrilos a enlaces disulfuro, figura 2. El estudio del mecanismo de desnaturalización es de gran ayuda para elucidar el mecanismo de gelificación así como la relación función-estructura de esta proteína. En este caso el número de grupos $-SH$ determinará el número de enlaces cruzados S-S lo cual influirá en las propiedades mecánicas. Sin embargo debido a su naturaleza hidrofóbica estas películas permiten el paso de vapor de agua. Estos datos sirven para desarrollar nuevas aplicaciones industriales de formación de películas con mayor capacidad elástica.

5.3. Desarrollo experimental para la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de grenetina.

Se diseñaron dos procedimientos experimentales conforme al tipo de reactante empleado:

- I) El primero consiste en la preparación de nanopartículas a partir de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (grado analítico, Baker), en este procedimiento primero se disuelven 0.1 g de grenetina comercial en 20 mL de agua desionizada, a la cual previamente se burbujeó N_2 , a una temperatura de 313 K. A esta disolución se agregaron 7.5 mmol de $FeCl_2$, que representa una relación mmol de hierro por gramo de grenetina, $\frac{Fe}{gren}$, igual a 37.5, y se agitó vigorosamente durante 30 min. Posteriormente se vertieron 10 mL de una disolución de NH_4OH (28 - 29%, Baker) diluido con H_2O , en una proporción 1:1. Después de 30 min de reacción se agregaron 30 mL de agua desionizada hirviendo, la mezcla resultante se colocó durante 24 h en airiación, con agitación magnética constante.
- II) El segundo procedimiento experimental, a partir de FeC_2O_4 (99.999%, puratronic Aldrich), comienza con la dispersión de 15 mmol de este reactante en 20 mL de agua desionizada durante 30 min, empleando un baño de ultrasonido (Fisher Scientific, modelo FS-20H) a una temperatura de 333 K. A la suspensión resultante se le agregó 0.1 g de grenetina comercial, después de 30 min se hizo reaccionar con 10 mL de una disolución $NH_4OH:H_2O$, 1:1, para tener una relación $\frac{Fe}{gren}$ igual a 37.5. A la mezcla de reacción se le agregó 30 mL de agua desionizada hirviendo y se colocó en agitación magnética constante, durante 24 h en airiación.

Todos los productos obtenidos, se lavaron con 600 mL de agua desionizada hirviendo, con ayuda de una centrífuga (Damon/IEC división, modelo IEC HN-SII) a 3500 rpm, en 10 pasos de 60 mL cada uno y secados en un desecador con vacío durante 12 h. Los procedimientos experimentales descritos en I y II, se repitieron a una relación de $8.5 \frac{Fe}{gren}$.

5.4. Resultados experimentales para la síntesis de nanopartículas de maghemita en presencia de grenetina.

5.4.1. Difracción de Rayos X.

La figura 3, muestra los difractogramas obtenidos para grenetina comercial figura 3a, un producto sintetizado a partir de $FeCl_2$, figura 3b, y otro a partir de FeC_2O_4 , figura 3c, con una relación de 37.5 mmol de Fe por gramo de grenetina, además de los patrones de líneas de maghemita, $\gamma-Fe_2O_3$, y magnetita, Fe_3O_4 . El patrón de difracción de la grenetina, figura 3a, corresponde con el de una sustancia amorfa, con un máximo en $\approx 7^\circ$ de 2θ , característico para la estructura cristalina de la espiral triple en colágeno y gelatina renaturalizada [30].

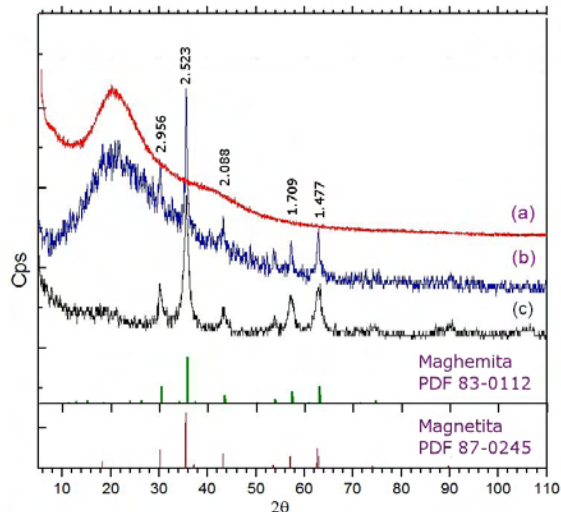


Figura 3: Patrones de difracción de rayos X registrados para (a) grenetina comercial; así como dos productos obtenidos a partir de (b) FeC_2O_4 y (c) $FeCl_2$ para una relación $\frac{Fe}{gren}$ de 37.5. Difractograma de líneas para maghemita PDF 83-0112, magnetita PDF 87-0245.

Los patrones de difracción mostrados en las figuras 3b y 3c, presentan máximos de difracción anchos, los cuales se atribuyen a la presencia de partículas pequeñas en las muestras obtenidas. La figura 3b, presenta el patrón de difracción de una fase de amorfa sobrepuesta en otro de carácter casi amorfo y que coincide con el de la grenetina; mientras que el difractograma mostrado en la figura 3c, muestra un patrón de difracción donde la contribución debida a la presencia de grenetina es baja.

Los difractogramas medidos para las muestras obtenidas a partir de $FeCl_2$ para relaciones $\frac{Fe}{gren}$ de 37.5 y 8.5 mmol de Fe por gramo de grenetina, se muestran en la figuras 4a y 4b, respectivamente. La figura 5 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas empleando FeC_2O_4 con relaciones $\frac{Fe}{gren}$ de 37.5, figura 5a y de 8.5, figura 5b.

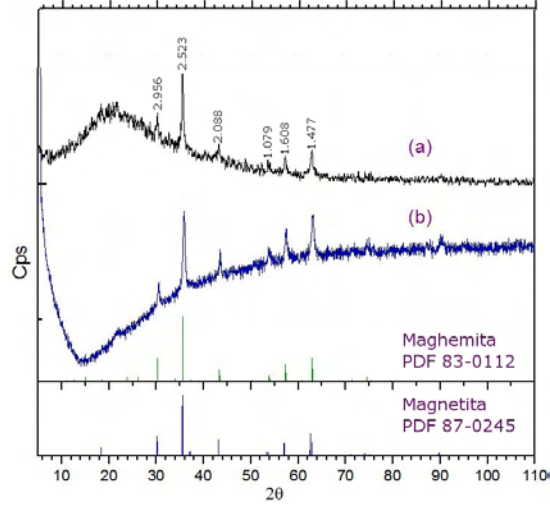


Figura 4: Difractogramas de productos obtenidos a partir de FeCl_2 a distintas relaciones $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$: (a) 37.5 y (b) 8.5. Difractograma de líneas maghemita, PDF 83-0112; magnetita PDF 87-0245.

Tabla 1: Distancias interplanares experimentales, d , obtenidas de los patrones de difracción para las muestras preparadas a partir de FeCl_2 y FeC_2O_4 a distintas relaciones $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$; comparadas con las reportadas en PDF 83-0112 para maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y PDF 87-0245 para magnetita, Fe_3O_4 .

		d (Å)					
FeCl ₂	$\frac{\text{Fe}}{\text{mol}} = 37.5$	2.956	2.523	2.088	1.709	1.608	1.477
	$\frac{\text{Fe}}{\text{mol}} = 8.5$	2.954	2.536	2.097	1.710	1.612	1.483
FeC ₂ O ₄	$\frac{\text{Fe}}{\text{mol}} = 37.5$	2.967	2.520	2.097	1.703	1.616	1.469
	$\frac{\text{Fe}}{\text{mol}} = 8.5$	2.954	2.520	2.090	1.706	1.609	1.478
Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ PDF 83-0112		2.951	2.517	2.087	1.704	1.606	1.476
Magnetita Fe_3O_4 PDF 87-0245		2.967	2.531	2.098	1.713	1.615	1.484

Los máximos de difracción registrados experimentalmente para todas las muestras presentadas en la figura 3, figura 4 y la figura 5, coinciden con los datos reportados en las tarjetas PDF 83-0112 y PDF 87-0245, para maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y para magnetita, Fe_3O_4 , respectivamente; mostrados en la tabla 1. Se calcularon los tamaños de partícula a partir del pico de difracción máximo de cada uno de los difractogramas reportados, empleando la ecuación de Scherrer, ecuación 2. Donde D_{DRX} es el tamaño promedio de partícula en Å, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, b es el ancho del pico a la mitad de la altura y 0.9 es el factor de forma empleado. Los valores calculados de tamaño de partícula para las muestras obtenidas a partir de FeCl_2 fueron 20 y 15 nm; mientras que para los productos obtenidos empleando FeC_2O_4 fueron sólo de 17 nm, para la relación $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$ 37.5 y 8.5, respectivamente, tabla 2.

$$D_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{b\cos\theta} \quad (2)$$

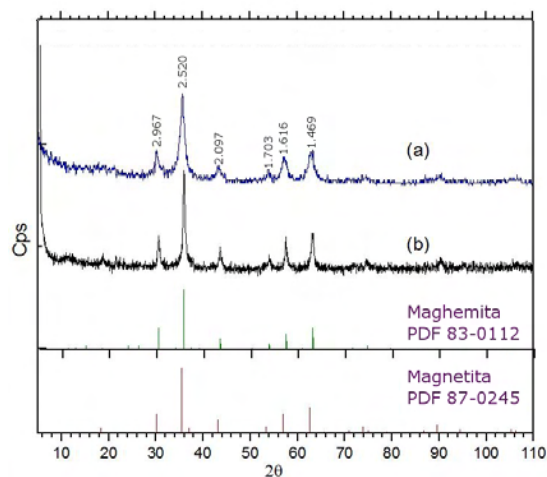


Figura 5: Difractogramas de productos obtenidos a partir de FeC_2O_4 a distintas relaciones $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$: (a) 37.5 y (b) 8.5. Difractograma de líneas para maghemita, PDF 83-0112; magnetita PDF 87-0245.

5.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de IR mostrados en la figura 6, corresponden a grenetina sin ningún tratamiento, así como los productos obtenidos de relaciones $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$ a 37.5 y 8.5, a partir de FeCl_2 . El espectro de IR obtenido de la grenetina comercial sin tratamiento, figura 6a, muestra una banda intensa en 3433 cm^{-1} asignada para la vibración del enlace N–H acoplados con el estiramiento del enlace O–H. La señal intensa de absorción observada en 1646.74 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C=O, mientras la señal observada en 1540.77 cm^{-1} corresponde a la torsión del enlace N–H acoplada con el estiramiento C–N. Las bandas de absorción en 1241.78 cm^{-1} , se deben el enlace N–H, mientras en 1082.41 cm^{-1} se observa la señal correspondiente al estiramiento C–O.

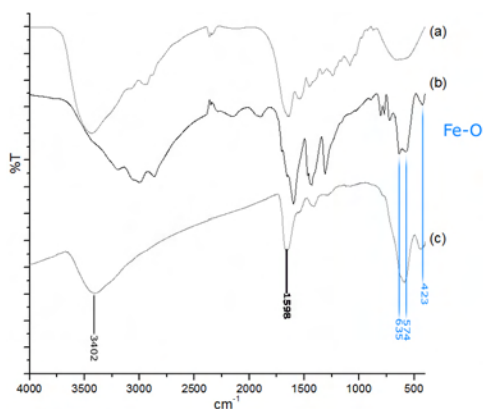


Figura 6: Espectros de IR de (a) grenetina y productos obtenidos a partir de FeCl_2 a distintas relaciones $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$: (b) 37.5 y (c) 8.5.

Los espectros registrados para los productos sintetizados a partir de FeCl_2 , muestran bandas de absorción asignadas a grenetina en la región de 1900 a 1200 cm^{-1} . El espectro de IR para el producto obtenido con una relación de $37.5\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$, muestra bandas de absorción en 635 , 574 y 423 cm^{-1} asignadas a la absorción del enlace Fe–O

características de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Al disminuir la relación $\frac{Fe}{gren}$ a 8.5, el espectro de IR del producto obtenido, figura 6b; registra dos bandas de absorción traslapadas en 637 y 584 cm^{-1} , así como una banda muy clara en 427 cm^{-1} , debido a la vibración del enlace Fe–O. En ambos espectros de IR, se observa una banda ancha en 3402 cm^{-1} y en 1598 cm^{-1} asignadas para la torsión del enlace O–H, de moléculas de agua adsorbidas en el compuesto de hierro formado.

El análisis por espectroscopia de IR para ambos productos obtenidos a partir de FeC_2O_4 , indican la presencia de materia orgánica, así como la formación de un óxido de hierro. El espectro de IR para una relación $\frac{Fe}{gren}$ 8.5, mostrado en la figura 7c, muestra en 562 cm^{-1} una señal traslapada con las señales debidas a la estructura de la proteína, y otra absorción cerca de 430 cm^{-1} ; asignadas para el enlace Fe–O. En la figura 7a, se muestra el IR medido para el producto obtenido a partir de FeC_2O_4 con una relación $\frac{Fe}{gren}$ 37.5, en el cual se observan dos señales en 587 y 442 cm^{-1} debidas a la vibración del enlace Fe–O. La banda en 587 cm^{-1} aparentemente esta acoplada con otra señal en $\approx 625\text{ cm}^{-1}$, lo cual puede ser atribuible a la presencia de maghemita. Esto es posible debido a que este análisis permite distinguir vacancias y sitios ocupados en una estructura cristalina. En el caso de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ambos compuestos presentan una estructura cristalina tipo espinela, pero el tipo de ocupación de sitios octaédricos y tetraédricos es distinto en cada caso y de manera aleatoria. Mientras en Fe_3O_4 los iones Fe^{3+} ocupan sitios octaédricos y tetraédricos, y los iones Fe^{2+} ocupan los sitios tetraédricos. En $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ los iones Fe^{3+} se encuentran distribuidos en los sitios tetraédricos y octaédricos, mientras las vacancias están confinadas en los sitios octaédricos.

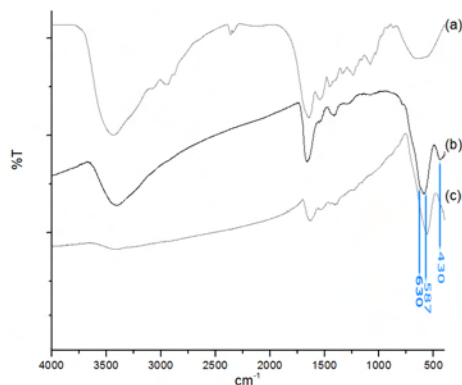


Figura 7: Espectros de IR de (a) grenetina y los productos obtenidos a partir de FeC_2O_4 a distintas relaciones $\frac{Fe}{gren}$: (b) 37.5 y (c) 8.5.

5.4.3. Espectroscopia Raman.

Se llevó a cabo el análisis empleando espectroscopia Raman de una muestra de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura y una muestra obtenida para una relación $\frac{Fe}{gren}$ de 37.5, usando como reactante FeCl_2 ; los espectros obtenidos se muestran en la figura 8a y 8b, respectivamente. En ambos espectros se observa en 2190 cm^{-1} la banda característica para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

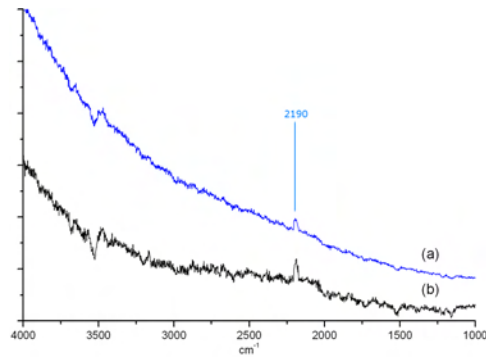


Figura 8: Espectros Raman de (a) nanopartículas de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura y un (b) producto obtenido a partir de FeCl_2 con $37.5 \frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$.

5.4.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes mostradas en la figura 9a y la figura 9b, corresponden a las micrografías de campo claro y campo oscuro, respectivamente, tomadas para el producto obtenido usando FeCl_2 como reactante con una relación $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$. La imagen de campo claro, figura 9a, muestra que el producto sintetizado está conformado por grupos de partículas de forma con apariencia esférica. Las mediciones a partir de la imagen de campo oscuro, figura 9b indican un D_{TEM} de 15 ± 4 nm. El patrón de anillos de difracción de electrones obtenido para esta muestra es característico para un producto nanocrystalino, figura 9b, las distancias interplanares calculadas fueron 3.01, 2.52, 2.11, 2.08 y 1.59 Å, estos valores coinciden con los reportados para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en la tarjeta PDF 83-0112, tabla 1.

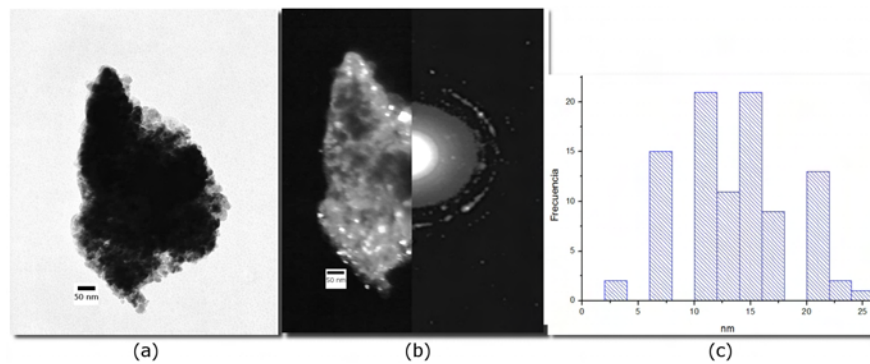


Figura 9: Imágenes de nanopartículas de maghemita sintetizadas a partir de FeCl_2 en presencia de grenetina, con una relación $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$ 37.5: (a) campo claro, (b) campo oscuro, patrón de difracción de electrones y (c) distribución de tamaño.

La imagen de campo claro para el producto obtenido a partir de FeC_2O_4 con una relación $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$ 37.5, mostrada en la figura 10a, muestra la obtención de partículas de tamaño nanométrico con forma esférica. En la figura 10b, se muestra la imagen de campo oscuro donde se revela la presencia de partículas con un D_{TEM} 13 ± 6 nm. Las intensidades máximas medidas a partir del patrón de anillos de difracción de electrones de esta muestra, figura 10b, corresponden a las distancias interplanares calculadas de 2.87, 2.52, 2.03, 1.67, 1.57 y 1.44 Å, valores que se aproximan mucho con los reportados para maghemita, PDF 83-0112, tabla 1.

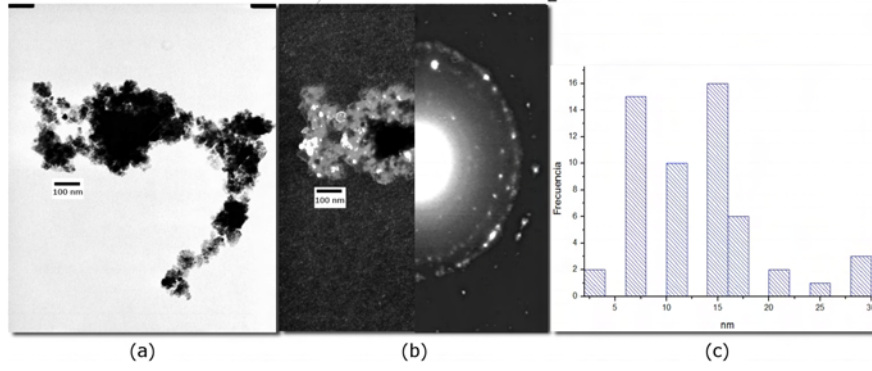


Figura 10: Micrografías para nanopartículas de maghemita obtenidas de FeC_2O_4 en presencia de grenetina, con una relación $\frac{Fe}{gren}$ 37.5: (a) campo claro, (b) campo oscuro, patrón de difracción de electrones y (c) distribución de tamaño.

Tabla 2: Tamaño de nanopartícula calculado a partir del máximo de la familia de planos (311) empleando la ecuación de Scherrer (D_{DRX}) y tamaño promedio de nanopartícula (D_{TEM}) medido a partir de las micrografías de campo oscuro para los productos preparados de FeCl_2 y FeC_2O_4 , a distintas relaciones $\frac{Fe}{gren}$.

	$\frac{Fe}{gren}$	D_{DRX} (nm)	D_{TEM} (nm)
FeCl_2	37.5	20	15 ± 4
	8.5	15	
FeC_2O_4	37.5	17	13 ± 6
	8.5	17	

Es importante mencionar que durante el análisis tanto de los productos sintetizados a partir de FeCl_2 como los sintetizados con FeC_2O_4 , se observó que la muestra se modificaba conforme la intensidad del haz de electrones se incrementaba, lo cual pudiera deberse a que la grenetina que recubre el material comenzaba a degradarse.

Las figuras 9c y 10c, muestran los histogramas de frecuencia de tamaños, para 50 nanopartículas calculados de las micrografías de campo oscuro, mostradas en las figuras 9b y 10b, para maghemita obtenida de FeCl_2 y FeC_2O_4 , respectivamente. Ambas gráficas muestran muchas variables aleatorias lo cual es consistente con los valores de desviación estandar calculados para ambos conjuntos de datos. Además es posible distinguir dos tamaños de partícula con un número máximo de observaciones semejantes entre sí, lo cual indica un conjunto de datos bimodal. Los histogramas de las figuras 9c y 10c, indican 11 y 15 nm; y 6 y 15 nm como los valores de tamaño que más se repiten para los productos obtenidos a partir de FeCl_2 y FeC_2O_4 , respectivamente.

Al comparar los valores estimados de D_{DRX} a partir de los difractogramas correspondientes, figuras 5a y 4a, con los datos de D_{TEM} medidos a partir de las micrografías de campo oscuro, figuras 9b y 10b, se observa que estos valores son consistentes a los tamaños que muestran mayor frecuencia de aparición en los productos obtenidos con FeCl_2 y FeC_2O_4 , en una relación $\frac{Fe}{gren}$ 37.5, tabla 2. Esto se debe a que los datos registrados en un patrón de difracción de rayos X muestran una respuesta promedio debido a que se lleva a cabo el análisis de un conjunto de cristales orientados en distintas direcciones.

5.4.5. Mediciones magnéticas.

Los valores de magnetización, M , en función del campo magnético aplicado, H , fueron medidos para los productos en polvo sintetizados a partir de FeCl_2 con una relación $\frac{Fe}{gren}$ 37.5, figura 11a; 8.5, figura 11b; así como para las muestras obtenidas de FeC_2O_4 con una relación $\frac{Fe}{gren}$ 37.5, 11a; 8.5, 11d.

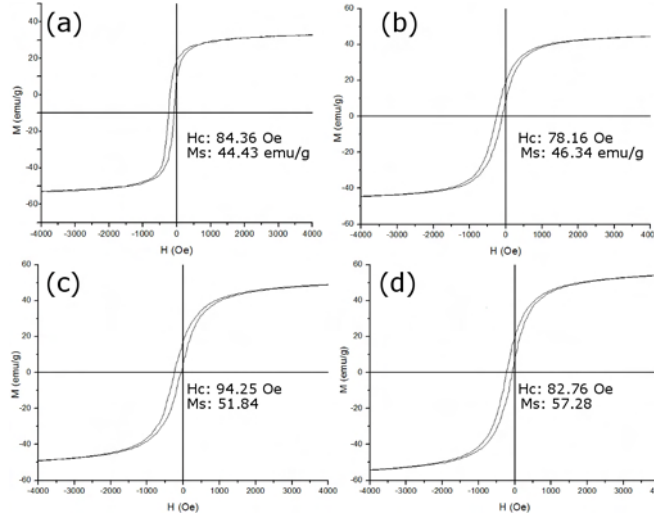


Figura 11: Curvas de magnetización de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obtenidas a partir de FeCl_2 con una relación $\frac{Fe}{gren}$ (a) 37.5, (b) 8.5 y de FeC_2O_4 con una relación $\frac{Fe}{gren}$ (c) 37.5, (d) 8.5. Campo coercitivo (H_c); magnetización de saturación (M_s).

Las gráficas de magnetización mostradas en la figura 11a–d, muestran que los productos obtenidos presentan propiedades ferromagnéticas debido a su comportamiento de histéresis; mientras que los valores de H_c registrados corresponden a materiales magnéticamente suaves. Se midió un $H_c = 84.34$ Oe a partir de la curva de histéresis, mostrada en la figura 11a, que es menor al valor registrado en la gráfica de la figura 11b, $H_c = 94.25$ Oe; correspondientes a los productos sintetizados a partir de FeCl_2 y FeC_2O_4 respectivamente. El mayor H_c mostrado por la muestra sintetizada a partir de FeC_2O_4 , puede ser atribuible a un menor tamaño de partícula. Los valores de magnetización de saturación, M_s , corresponden a los reportados en la literatura para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12]. Los productos sintetizados a partir de FeCl_2 muestran valores de $M_s \approx 45$ emu/g, menores con respecto a los registrados para las muestras obtenidas de FeC_2O_4 , $M_s > 50$ emu/g; este comportamiento posiblemente se deba a un menor número de partículas magnéticas presentes en la muestra, lo cual corresponde con la intensidad de las señales debidas a la presencia de grenetina mostradas en los espectros de IR, figura 6a y 7.

5.5. Desarrollo experimental para la síntesis de nanopartículas empleando clara de huevo (SNMCH).

El objetivo de este método de síntesis consiste en aprovechar las propiedades de gelificación y de afinidad por iones metálicos, que muestran las proteínas que componen la clara de huevo, con el fin de controlar el crecimiento de las partículas formadas durante la síntesis de óxidos de hierro con tamaños de partícula menores a 100 nm. Nuestro interés por este método de síntesis surgió del estudio publicado por Santi Maensiri y colaboradores para la

obtención de nanopartículas de NiFe_2O_4 [13].

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL bajo atmósfera inerte se agregó 30 mL de clara de huevo y 20 mL de una mezcla $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH}$ (1:1), el medio de reacción resultante se agitó constantemente y se le hizo pasar una corriente de N_2 durante 30 min. Se agregó 7 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a una temperatura de 333 K durante 30 min. A la mezcla resultante se le agregó 100 mL de agua hirviendo y se agitó manualmente por 30 min. La disolución se secó durante 12 h a 353 K. El sólido final se lavó con agua hirviendo empleando una centrífuga. La muestra se secó a 373 K por un tiempo de 12 h. El sólido obtenido se molió y fue tratado térmicamente durante 12 a una temperatura de 473 K.

5.6. Resultados experimentales para la síntesis de nanopartículas de Maghemita empleando clara de huevo.

5.6.1. Difracción de Rayos X.

La figura 12 muestra el patrón de difracción para el producto obtenido bajo las condiciones de síntesis descrita en la sección 5.5. El difractograma presentado indica la presencia de partículas con tamaños pequeños, debido al ancho de los máximos de reflexión registrados. Las distancias interplanares calculadas para cada uno de los picos de reflexión coinciden con los valores reportados para maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF 83-0112, tabla 1.

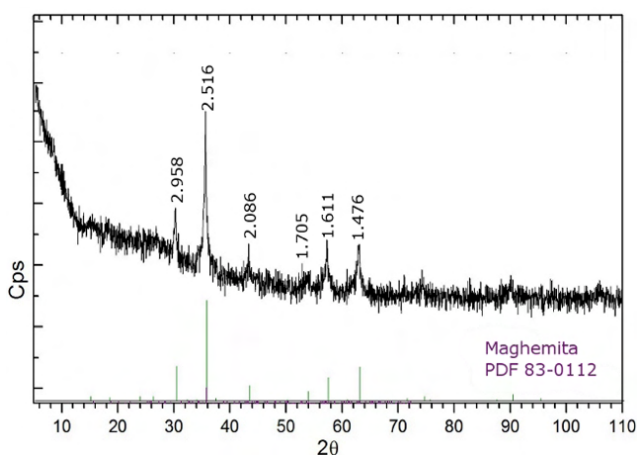


Figura 12: Difractograma de un producto obtenido a partir de FeCl_2 usando clara de huevo como estabilizador. Difractograma de líneas de maghemita, PDF 83-0112.

5.6.2. Espectroscopía de Infrarrojo.

Se realizó un análisis del producto obtenido a partir de FeCl_2 en presencia de clara de huevo, el cual se presenta en la figura 13. En el espectro de IR se pueden observar bandas en 1714.5 y 1530 cm^{-1} que identifican el enlace N-H y una banda en 1174.02 cm^{-1} que se debe al estiramiento del grupo C-C=O-O de proteínas. En 630 , 580 y 430 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes al enlace Fe-O . La absorción en 1715 cm^{-1} asignada para el grupo NH_3^+ , puede interpretarse como una interacción de la proteína sobre la superficie de la fase de hierro formada, en un sitio de un ácido de Brönsted.

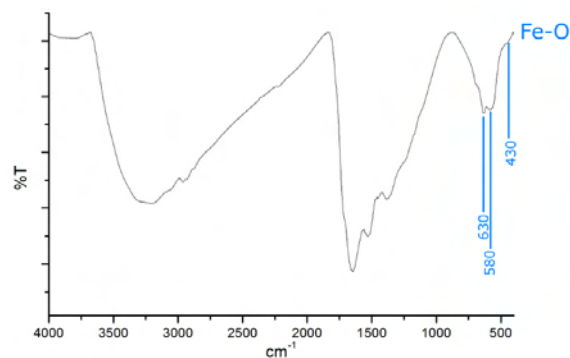


Figura 13: Espectro de absorción IR para un material obtenido a partir de FeCl_2 usando clara de huevo como estabilizador.

5.6.3. Microscopía electrónica de transmisión.

Las micrografías de campo claro y campo oscuro obtenidas para este material, son mostradas en la figura 14. Como puede apreciarse en la figura 14a, el producto obtenido se encuentra formando agregados de partículas. El promedio calculado para nanopartículas fue de $6 \pm \text{nm}$, con una distribución de tamaños de $\pm 3 \text{ nm}$, como se observa en la figura 14c. Se calcularon los valores de las distancias interplanares de estructura cristalina del material

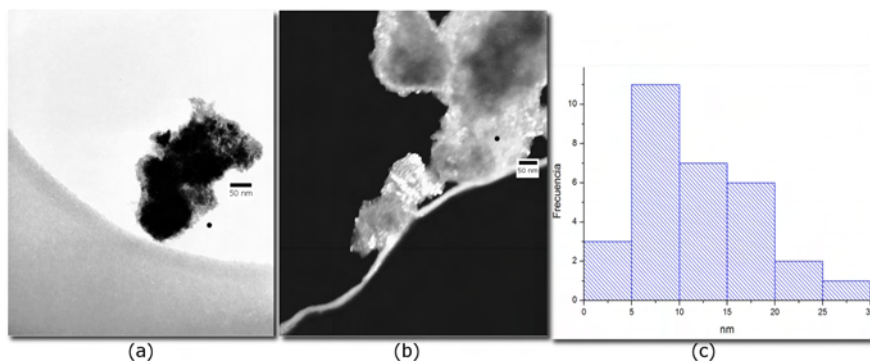


Figura 14: Micrografías de (a) campo oscuro, (b) campo claro y (c) distribución de tamaño, para un producto obtenido a partir de FeCl_2 usando clara de huevo como estabilizador.

obtenido, a partir de las intensidades máximas registradas del patrón de anillos de difracción de electrones, dando los siguientes valores: 2.98, 2.57 1.52 y 2.14 Å. Estos valores se aproximan adecuadamente con los máximos de difracción más intensos reportados en la tarjeta PDF 83-0112 para maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

6. Preparación de un nanocomposito de maghemita/PVP(PNMP).

En la presente sección se describe el diseño de un nuevo procedimiento experimental para la obtención de un nanocomposito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ por un método sonoquímico. Se realizaron distintas pruebas experimentales para determinar las condiciones de producción adecuadas basadas en dos métodos de preparación: *in situ* y *ex situ*. La

ruta de síntesis propuesta, se encuentra descrita en la sección 5. El diseño general del procedimiento experimental, esta basado en el método reportado en la publicación de R. Vijayan y colaboradores [38], para la obtención de nanocompositos de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVA}$ y CuS/PVA usando un método sonoquímico.

Los pasos experimentales diseñados para el procedimiento que parte de la formación *in situ* de un óxido de hierro en una matriz polimérica, se basan en la reacción de polimerización de PVP por radicales libres producidos sonoquímicamente y la oxidación por aereación del ión Fe^{2+} , seguido de una hidrólisis en medio básico, reacción 1.

El procedimiento experimental basado en la formación *ex situ* del composito, consiste en incorporar nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un tamaño de 7 ± 2 nm, previamente sintetizadas por un método sonoquímico [39]; dentro de una matriz polimérica de PVP sintetizada por un mecanismo de radicales libres producidos por radiación ultrasónica.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X por la técnica de polvos y microscopia electrónica de transmisión, para su estudio cristalográfico y morfológico. Se empleó espectroscopia de infrarrojo para identificar la estructura del polímero formado, así como sus interacciones con la fase de hierro formada. Se hizo un análisis a una muestra representativa, por espectroscopia Raman, para la identificación del óxido de hierro formado.

6.1. Nanocompositos de maghemita/PVP.

Las matrices poliméricas de bases nitrogenadas son usadas para generar complejos metálicos con metales de transición, debido a que los átomos de nitrógeno se enlazan de manera coordinada a los iones metálicos. Esto hace que la poli(4-vinil piridina) (PVP), sea un polímero funcional, que se coordina con centros de Fe^{2+} o Fe^{3+} produciendo una base sólida donde la distancia entre partículas pueda modificarse al variar ciertas condiciones de síntesis, como es la relación mol $\frac{\text{Fe}}{\text{PVP}}$ [40] y el tipo de reactante empleado. Otra de las ventajas que presenta este polímero es su resistencia a la degradación por ácidos o bases, oxidantes y reductores y su estabilidad térmica. El motivo de emplear un método sonoquímico en este proceso de polimerización mediante radicales libres, consiste en evitar el uso de cationes iniciadores que pueden afectar las propiedades del material final.

Los complejos formados entre centros de metales de transición y la polivinil piridina, tienen un gran interés por su gran capacidad catalítica en reacciones orgánicas [41, 42, 43]. Muchas publicaciones están dedicadas al estudio de las interacciones y al esclarecimiento del tipo de estructura formada en estos complejos.

Recientemente se ha desarrollado una mayor investigación en nanomateriales compuestos, debido a que el acoplamiento de metales de transición a sistemas π -conjugados en polímeros y oligopolímeros permite la obtención de materiales con comportamiento redox [44], luminiscencia [45] y propiedades electrónicas [46], de gran interés.

6.2. Desarrollo experimental para la preparación de un nanocomposito maghemita/polivinil piridina (PNMP).

PNMP *in situ*. Para la preparación del composito se colocó 2.14 mmol de FeC_2O_4 molido en 10 mL de agua desionizada, esta suspensión se irradia con ondas de ultrasonido durante toda la reacción. En un vaso de precipitado se disolvieron 1.88 mmol de PVP (M_w 60,000, Sigma Aldrich) en 4 mL de una disolución agua:acetona, 1:1. Esta disolución se vertió sobre la suspensión de FeC_2O_4 y se agitó vigorosamente por un minuto. La mezcla

de reacción con una relación mol $\frac{Fe}{PVP}$ 1.14 se colocó en el baño de ultrasonido 30 min a una temperatura de 328 K. El producto se secó en una estufa durante 12 h a una temperatura de 373 K. Después del tratamiento térmico, se vertieron 25 mL de una disolución 1:1, hidróxido de amonio:agua, y se dejó que reaccionara durante 2 h. El producto resultante se calentó en la estufa a 453 K durante 24 h.

Este mismo procedimiento experimental se lleva a cabo a distintas relaciones mol de $\frac{Fe}{PVP}$: 0.7363, 0.391, 0.194, 0.104, 0.032 y 0.016. La tabla 3 presenta las condiciones experimentales empleadas para preparar cada muestra. Para la preparación de un blanco testigo bajo las mismas condiciones de síntesis, empleando 2 mmol de PVP y 10 mL de una disolución $NH_4OH:H_2O$, en una relación volumen/volumen 1:1.

Preparación de un nanocomposito maghemita/polivinil piridina. *ex situ*. Se preparó un composito por un método *ex situ*, usando radiación ultrasónica como agente polimerizante. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se colocaron 10 mL de agua desionizada junto con 0.52 mmol de $\gamma-Fe_2O_3$, con un tamaño promedio de 8 nm. La suspensión formada es irradiada con ultrasonido durante 1 h con la finalidad de dispersar el producto de manera uniforme. A la suspensión se le agregó 5.18 mmol de PVP disuelto en 10 mL de una disolución agua:acetona, en una proporción volumen/volumen 1:1. Esta mezcla se agita vigorosamente 10 min a 328 K. El producto obtenido se seca a 353 K durante 24 h en una estufa, posteriormente la muestra se trata a 473 K durante 24 h. El producto final se lava con agua desionizada empleando una centrifuga a 3500 rpm, finalmente se seca en un desecador a vacío.

Tabla 3: Condiciones experimentales para la preparación de nanocompositos $\gamma-Fe_2O_3/PVP$ *in situ*.

Exp))) (min)	FeC_2O_4 (mmol)	PVP (mmol)	$\frac{Fe}{PVP}$
1	30	2.20	1.9	1.140
2	30	2.14	2.9	0.736
3	30	2.20	5.6	0.391
4	30	2.20	11.0	0.196
5	30	2.20	21.2	0.104
6	30	1.10	35.4	0.032
7	30	0.46	28.5	0.016

6.3. Resultados experimentales para PNMP *in situ*.

6.3.1. Difracción de Rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras preparadas de manera *in situ* con distintas relaciones $\frac{Fe}{PVP}$, así como la muestra de polivinil piridina sin tratamiento (PVP) y polimerizado en presencia de

Tabla 4: Tamaños de cristalito calculados del pico de difracción máximo empleando la ecuación de Scherrer para nanocompositos de maghemita/polivinil piridina a distintas relaciones $\frac{Fe}{PVP}$.

Exp	$\frac{Fe}{PVP}$	Tamaño de cristalito (nm)
1	1.14	8.11
2	0.7363	28.65
3	0.391	24.12
4	0.1959	24.88
5	0.1036	18.26
6	0.0319	27.26
7	0.016	6.12

radiación ultrasónica (PVPp), son mostrados en la figura 15. Asimismo son indicadas las reflexiones reportadas para maghemita, PDF 83-0112; y magnetita, PDF 87-0245.

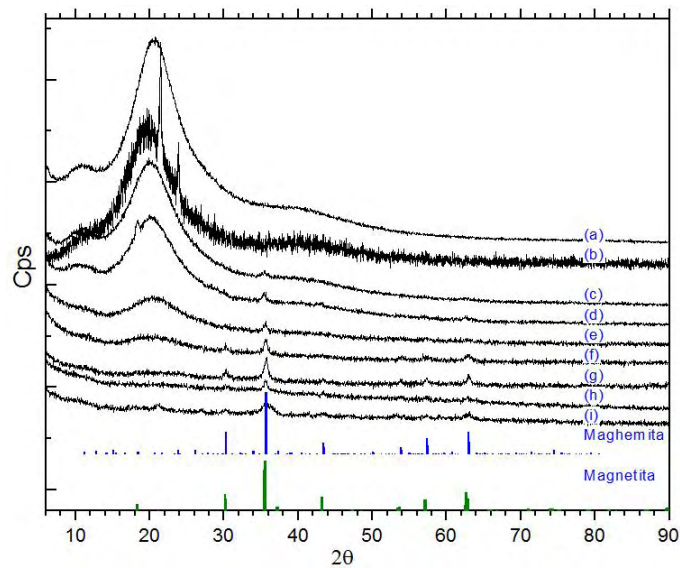


Figura 15: Difractogramas para los compositos obtenidos de manera *in situ* con distintas relaciones mol $\frac{Fe}{PVP}$: (a) PVP sin polimerizar (b) PVPp (c) 0.016 (d) 0.032 (e) 0.104 (f) 0.196 (g) 0.391 (h) 0.746 (i) 1.138. Patrón de líneas de maghemita, PDF 83-0112; y magnetita, PDF 87-0245.

El difractograma obtenido de la muestra PVPp, presenta reflexiones importantes en 21° y 23.5° de 2θ , las cuales no son evidentes en los datos obtenidos para la muestra PVP. La intensidad de estas reflexiones puede ser atribuible a un aumento de la cristalinidad del polímero, debido a que el tratamiento térmico propicia un reacomodo de las cadenas en una estructura más rígida, aumentando la periodicidad a largo alcance dentro de su arreglo espacial. Las intensidades máximas medidas para los compositos obtenidos corresponden adecuadamente con las reflexiones de estructura tipo espinela reportadas para magnetita y maghemita.

Empleando la ecuación de Scherrer se realizó el cálculo de tamaño de cristalito tomando los datos registrados para el pico de difracción con mayor intensidad de cada uno de los difractogramas reportados; estos valores se muestran en la tabla 4.

6.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo

La figura 16 muestra los resultados de IR para la muestra PVP y la muestra (PVPp). En ambos espectros de IR se observan las bandas características para el anillo de piridina en 1556 , 1493 y 1416 cm^{-1} para la vibración del enlace C–C, mientras en 1598 cm^{-1} aparece la absorción del enlace C–N. Se observa una banda ancha en 3401 cm^{-1} indicada para N–H, debido a la interacción de los pares de electrones libres de nitrógeno en cada piridina con los hidrógenos que conforman la estructura del polímero. El espectro para la muestra PVPp muestra en la región entre 1700 a 900 cm^{-1} ; la desaparición de la banda en 1638 cm^{-1} asignada para el enlace C=C, mientras en 955 cm^{-1} no se observa la banda para el enlace C–H del grupo vinilo terminal y la banda característica de metilos en 1376 cm^{-1} . Lo cual se debe a la polimerización de la polivinil piridina mediante este método sonoquímico. En la

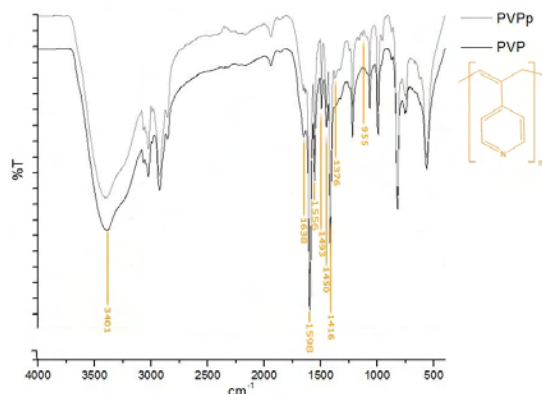


Figura 16: Espectro de IR para la muestra de PVP sin tratamiento (PVP) y la muestra polimerizada en presencia de radiación ultrasónica (PVPp).

figura 17 se muestran los espectros de IR de PVPp y los espectros más representativos para distintas relaciones mol $\frac{Fe}{PVP}$: (b) 0.016 (c) 0.032 (d) 0.104 (e) 0.746 (f) 1.138. Los espectros mostrados muestran las bandas características para el anillo de piridina, así como las bandas de absorción debidas a la estructura de la polivinil piridina. Además en la región de 1800 a 400 cm^{-1} de estos espectros, se observan bandas características para el enlace Fe–O de maghemita, en 633 , 563 y 466 cm^{-1} en todos los espectros de la figura 17. Estas bandas de absorción desaparecen cuando la relación mol $\frac{Fe}{PVP} \geq 0,1$, observándose sólo la banda en 564 cm^{-1} debida a la sustitución del anillo de piridina. En todos los espectros se observa aproximadamente en 1650 cm^{-1} la absorción asignada para la vibración de moléculas de H_2O absorbidas en la superficie de la fase de hierro. Así mismo son apreciables las bandas de absorción características para el anillo de piridina, en 1556 , 1493 y 1416 cm^{-1} . Al aumentar la cantidad de PVP, la banda en $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$, asignada para el enlace C–N, muestra un corrimiento hacia números de onda mayores, lo cual puede atribuirse a que las cadenas poliméricas presentan un mayor ordenamiento conforme disminuyen las interacciones con los centros metálicos.

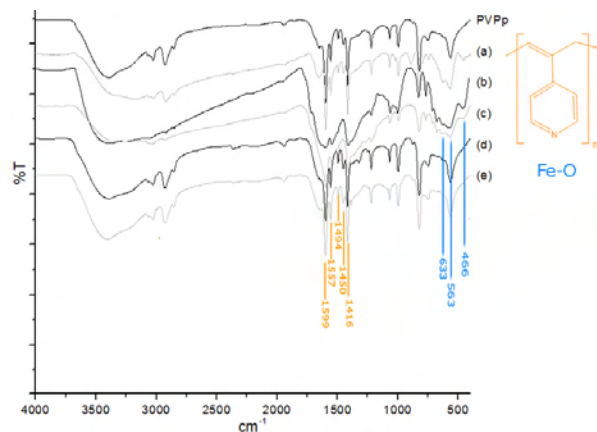


Figura 17: Espectros de IR para los composites obtenidos *in situ* con distintas relaciones mol $\frac{Fe}{PVP}$: (a) PVPp (b)0.016 (c)0.032 (d)0.104 (e)0.746 (f)1.138.

6.3.3. Espectroscopia Raman.

La figura 18 contiene los espectros Raman obtenidos para nanopartículas de γ -Fe₂O₃ pura, así como para un composite preparado con una relación mol $\frac{Fe}{PVP}$ de 0.7363. Ambos espectros muestran la absorción característica para γ -Fe₂O₃ en 2190 cm^{-1} . El espectro mostrado en la figura 18b muestra bandas de absorción adicionales entre 1500 a 1600 cm^{-1} debidas a el anillo de piridina que compone la PVP.

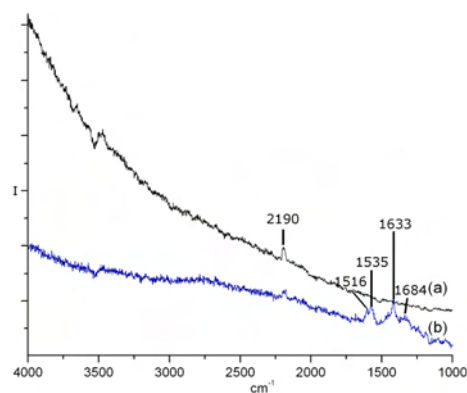


Figura 18: Espectros Raman de (a) nanopartículas de γ -Fe₂O₃ pura y un (b) composite de maghemita/PVP con una relación mol $\frac{Fe}{PVP}$ de 0.7363.

6.3.4. Microscopia electrónica de transmisión.

La muestra depositada sobre el portamuestras fue recubierta con una película de grafito para obtener una mejor imagen. Durante la obtención de cada imagen se observó un desgaste del polímero al interactuar la muestra con el haz de electrones. En las figuras 19 y 20, se muestran las imágenes de campo claro y campo oscuro obtenidos para un composite γ -Fe₂O₃/PVP con una relación mol de 0.7363 y 0.0319, respectivamente. El tamaño de partícula medido para 50 nanopartículas, directamente de la micrografía de campo oscuro, para una relación mol $\frac{Fe}{PVP}$ 0.7363, mostrada en la figura 19b, presenta un D_{TEM} 8 ± 5 nm. El cálculo del promedio se realizó considerando

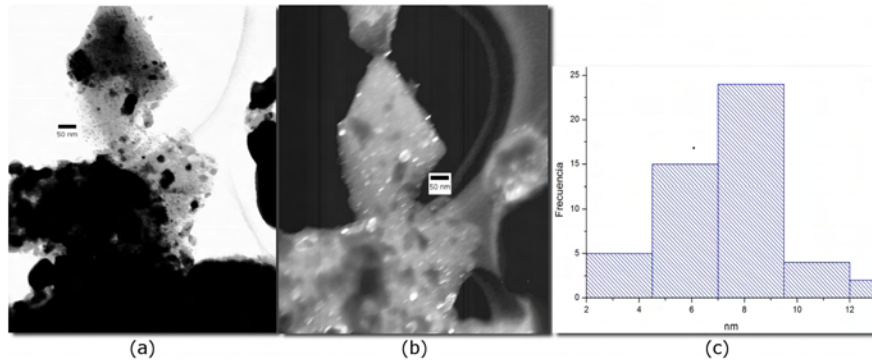


Figura 19: Imágenes electrónica de transmisión de (a) campo claro, (b) campo oscuro y (c) distribución de tamaños; para un compuesto $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ con una relación mol $\frac{Fe}{PVP}$ de 0.7363, preparado por un método sonoquímico *in situ*.

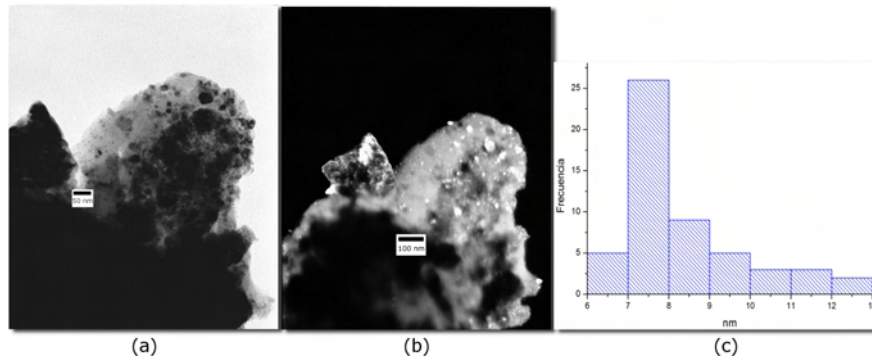


Figura 20: Imágenes electrónica de transmisión de (a) campo claro, (b) campo oscuro y (c) distribución de tamaños; para un compuesto $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ con una relación mol $\frac{Fe}{PVP}$ de 0.0319, preparado sonoquímicamente por un método *in situ*.

sólo las nanopartículas embebidas dentro de la matriz polimérica, las partículas fuera de ella presentan tamaños mayores a 20 nm.

La imagen de campo oscuro para una relación mol $\frac{Fe}{PVP}$ de 0.0319, figura 20b; muestra partículas con un $D_{TEM} 7 \pm 3$ nm. En la figura 20c se aprecia una distribución de tamaños uniforme para 50 nanopartículas medidas directamente de la micrografía de campo oscuro, excluyendo las partículas fuera de la matriz polimérica que presenta valores mayores a 20 nm.

Las nanopartículas que presentan tamaños mayores a 20 nm en ambas muestras, pueden deberse a la adsorción de iones Fe^{2+} en la superficie del polímero en forma de agregados, los cuales formarán partículas de gran tamaño, debido a que no se encuentran estabilizadas por el polímero, mientras las partículas de reactante que quedaron embebidas dentro de la matriz polimérica presentan un menor tamaño debido al recubrimiento de PVP. Ambas imágenes de campo oscuro mostradas, figura 19b y figura 20b, muestran que las partículas formadas dentro de la matriz polimérica tienen una forma esférica, mientras las partículas formadas en la superficie del polímero algunas muestran formas irregulares. La formación de estos agregados de partículas en la superficie pueden deberse al método de preparación de la muestra para su análisis.

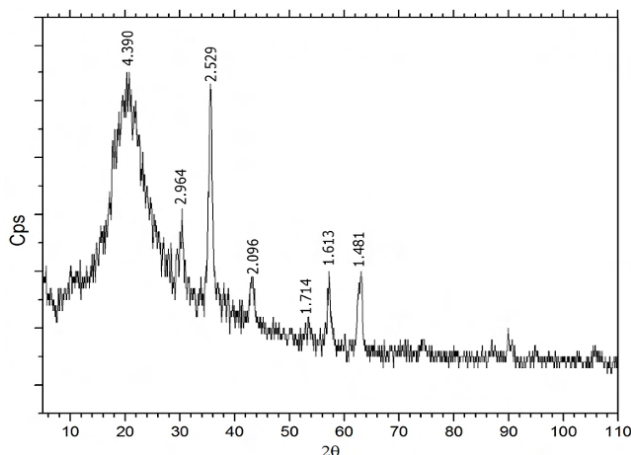


Figura 21: Patrón de difracción de un nanocomposito maghemita/polivinil piridina preparado por un método *ex situ*.

6.4. Resultados experimentales para PNMP *ex situ*.

6.4.1. Difracción de Rayos X.

En la figura 21 se muestra el patrón de difracción obtenido mediante difracción de rayos X por la técnica de polvos, para el nanocomposito preparado por un método *ex situ*. En el difractograma se puede observar un máximo en intensidad debido al polímero, así como máximos correspondientes a la fase cristalina, los cuales presentan máximos de difracción anchos debido a partículas pequeñas. Las distancias interplanares calculadas a partir de estos datos coinciden adecuadamente con los valores reportados en la tarjeta PDF 83-0112, 1; por lo que se identifica maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se llevó a cabo el cálculo de tamaño de cristalito empleando los datos para el pico de intensidad máxima del difractograma, dando como resultado 23 nm.

6.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.

En la micrografía de la figura 22a, se muestra una imagen de campo claro para el nanocomposito preparado por un método *ex situ*. En esta imagen se observan nanopartículas de forma esférica, distribuidas dentro de la matriz polimérica. El tamaño promedio de 50 nanopartículas medidas directamente de la micrografía corresponde 15 ± 6 nm. Las nanopartículas embebidas presentan una distribución de tamaños grande, como se puede apreciar en el histograma mostrado en la figura 22b.

7. Análisis de resultados.

7.1. Análisis de resultados de la SNMP.

Los métodos de síntesis para la preparación de nanopartículas de óxido de hierro en presencia de gnetina y albúmen, empleados como estabilizadores naturales, presentan resultados de difracción de rayos X y difracción de electrones, que indican la formación de nanopartículas de productos cristalinos con una estructura tipo espinela, pero

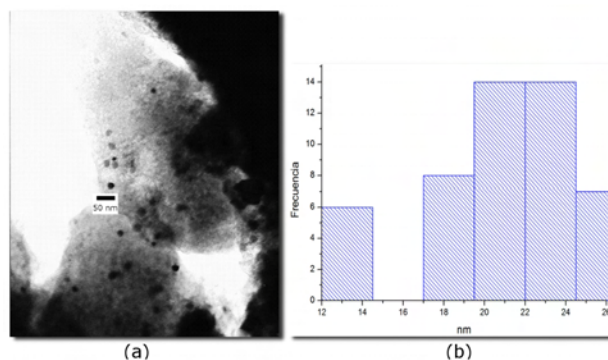


Figura 22: (a) Micrografía de campo obscuro para un nanocomposito maghemita/polivinil piridina preparado por un método *ex situ* y (b) distribución de tamaño.

con una composición química diferente. Los resultados de espectroscopia de infrarrojo, medidos para los compuestos obtenidos a partir de los métodos propuestos indican la formación de un óxido de hierro.

7.2. Análisis de resultados de SNMG.

Los resultados de difracción de rayos X, espectroscopia IR y Raman, indican que la síntesis propuesta en presencia de grenetina produce nanopartículas de γ -Fe₂O₃, sin la necesidad de llevar a cabo el trabajo experimental bajo condiciones de atmósfera inerte, lo cual es una ventaja sobre otros métodos de síntesis.

Los datos calculados de tamaño de partícula a partir de los patrones de difracción para productos obtenidos de FeCl₂ y FeC₂O₄, muestran que el reactivo empleado afecta el tamaño de las nanopartículas formadas. Los resultados de tamaño de cristalito calculados para las muestras obtenidas de FeC₂O₄ no muestran una variación importante al cambiar la relación $\frac{Fe}{gren}$. En cambio al emplear FeCl₂ como reactivo, se observa que al disminuir la relación $\frac{Fe}{gren}$ el tamaño de nanopartícula disminuye.

La diferencia de tamaños se puede interpretar como una variación entre el tipo de interacciones que pueden existir entre la grenetina y los aniones de los reactivos empleados. Existen reportes en la literatura, sobre la formación de fuertes enlaces intramoleculares entrecruzados entre grupos $-OH$ de ácidos carboxílicos con moléculas de grenetina [32], lo cual sustenta la idea que exista una competencia entre el oxalato y los centros de Fe²⁺ para interactuar con moléculas de gelatina. Esta idea puede apoyarse en los resultados de IR mostrados, donde se observan una mayor cantidad de bandas de absorción de grenetina para los productos obtenidos a partir de FeCl₂ con respecto a los resultados correspondientes para partículas sintetizadas a partir de FeC₂O₄.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión muestran que los productos obtenidos por este método no son monodispersos, sino que se encuentran formando agregados de nanopartículas. Las partículas agrupadas se encuentran unidos no sólo por las interacciones magnéticas que puedan existir entre ellas sino por la proteína empleada.

7.3. Análisis de resultados de SNMCH.

Los datos de difracción de rayos X registrados para la muestra obtenida en presencia de clara de huevo, indican la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los resultados de microscopía electrónica de transmisión, sugieren que el método es funcional para la obtención de nanopartículas con un tamaño de partícula menor a 15 ± 4 nm, con forma esférica.

Una de las diferencias importantes entre los dos métodos presentados, es el uso de una atmósfera inerte en la obtención de nanopartículas usando clara de huevo como estabilizador. Esto está asociado al tipo de estructura de cada proteína, pues la ovoalbúmina, que es la proteína más abundante en la clara de huevo, lo cual hace que sea la sustancia responsable en la formación del gel, tiene una estructura globular que dificulta el recubrimiento de los núcleos de Fe^{2+} que puedan formarse, mientras la gretina cuenta con una estructura alargada lo cual permite que los centros de nucleación que se formen sean protegidos más eficiente contra las moléculas de O_2 presentes en el medio de reacción.

7.4. Análisis de resultados de PNMP *in situ*.

Los datos de difracción de rayos X y espectroscopia Raman, para la preparación *in situ* de un nanocomposito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PVP}$, muestran que es posible la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dentro de la matriz polimérica. Al incrementar la cantidad mol de PVP, se observa una disminución de las intensidades asignadas para la fase de hierro formada, mientras se incrementan las intensidades características para PVP. Estos resultados concuerda con lo observado en los espectros de absorción de IR, donde las bandas características para PVP aumentan conforme la cantidad mol de PVP se incrementó.

Los tamaños medidos directamente de las micrografías de campo claro, muestran que al aumentar la relación $\frac{Fe}{PVP}$, el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas disminuye, mientras la distribución de tamaños aumenta. Esto indica que es posible la modulación del tamaño promedio de las nanopartículas y la distribución de tamaños empleando este método. En estas imágenes también es posible apreciar la ausencia de agregados de partículas dentro de la matriz polimérica. Este resultado no permite medir la distancia entre partículas debido a que se trata de una imagen bidimensional, para obtener esta información se requiere un análisis de difracción de rayos X a bajo ángulo.

Se puede identificar que la preparación *in situ*, permite la obtención de partículas monodispersas, con una mayor regulación sobre el tamaño y la distribución de partícula dentro del polímero, al variar la relación mol $\frac{Fe}{PVP}$.

7.5. Análisis de resultados de PNMP *ex situ*.

En la micrografía electrónica de transmisión para el composito preparado sonquímicamente por un método *ex situ*, se puede observar que cada una de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentran embebidas dentro de la matriz polimérica. Con la apreciación de esta imagen no es posible afirmar que las partículas observadas se encuentren distribuidas de manera individual dentro de la matriz de PVP, pero debido al tamaño inicial de las partículas empleadas se infiere que quizás esta imagen muestre aglomerados de partículas. En el caso de que esta imagen mostrara partículas embebidas individualmente dentro de la matriz polimérica, el incremento de tamaño puede justificarse por un crecimiento de partícula mediante un mecanismo de difusión debido al tratamiento térmico aplicado durante la preparación del nanocomposito [47].

La preparación *ex situ*, aparentemente permite la obtención de aglomerados de partículas dispersadas dentro de una matriz polimérica. Aunque, existe la posibilidad de que este método permita la obtención de un nanocomposito con partículas monodispersas dentro del polímero, además de permitir la modulación del tamaño de partícula mediante tratamientos térmicos [47].

Todos los productos obtenidos mostraron rendimientos mayores al 90 %.

8. Conclusiones.

8.1. Conclusiones de SNMG.

- Se diseñó y desarrolló la síntesis de nanopartículas de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF 83-0112; usando grenetina comercial como estabilizador, se obtuvo el producto con un tamaño promedio de partícula de 15 ± 4 nm. Las condiciones de síntesis encontradas para lograr la obtención de este material, consisten en la hidrólisis básica de FeCl_2 con 10 mL de una disolución $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1, empleando una relación $\frac{\text{Fe}}{\text{gren}}$ 37.5. Se observó que la variación de este parámetro tiene influencia sobre el tamaño promedio de partícula.
- El método de síntesis descrito puede ser modificado para la obtención de un nanocomposito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /grenetina, para su potencial uso como biomaterial en aplicaciones médicas o para dispositivos de grabación magnética.

8.2. Conclusiones de SNMCH.

- Por el método de síntesis de nanopartículas en presencia de clara de huevo como estabilizador, se obtuvo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF 83-0112; con forma esférica, un tamaño promedio de partícula de 6 ± 3 nm.

8.3. Conclusiones de PNMP *in situ*.

- Se diseñó y desarrolló un método sonoquímico de preparación *in situ* de un nanocomposito maghemita/PVP, que produce nanopartículas con forma esférica, con un tamaño promedio de 7 ± 3 nm; que permite modular el tamaño de partícula al variar la relación mol $\frac{\text{Fe}}{\text{PVP}}$.

8.4. Conclusiones de PNMP *ex situ*.

- Se diseñó y desarrolló un método sonoquímico de preparación *ex situ* de un nanocomposito maghemita/PVP, que sirve para obtener nanopartículas con un tamaño promedio de partícula de 19 ± 5 nm, con forma esférica.
- Se observó que la radiación ultrasónica en conjunto con la temperatura del medio de reacción son factores importantes para que se lleve a cabo la reacción de polimerización de poli(4-vinil piridina).

Referencias

- [1] Petr-Fink, A.; Chastellain, M.; Juillerat-Jeanneret, L.; Ferrari, A.; Hofmann, H. *Biomaterials* **2005**, *26*, 2685.
- [2] Gupta, A. K.; Gupta M. *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995.
- [3] Gupta, A. K.; Naregalkar, R. R.; Vaidya, V. D.; Gupta M. *Banomed.* **2007**, *2*, 23.
- [4] Sun, S.; Murray, C. B., Weller D.; Folks, L.; Mose, A. *Science* **2000**, *287*, 1989.
- [5] Beecroft, L. L.; Ober, C. K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1302.
- [6] Pankursht, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, R167.
- [7] Roca, A. G.; Morales, M. P.; Grady, K. O.; Serna, C. J. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2783.
- [8] Sun, Y. K.; Min, M.; Yu, z.; Ning, G. *Coll. Surf. A.* **2004**, *245*, 15.
- [9] Yonezawa, T.; Toshima N. *Advanced Functional Molecules and Polymers* ed. H. S. Nalwa (Overseas Publishers Association, Amsterdam, 2001) Vol. 2, Chap. 3, 65 — 86.
- [10] Negishi, Y.; Takasugi, Y.; Sato, S.; Yao, H.; Kimura, K.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12218.
- [11] Toshima, N.; Takahashi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 400.
- [12] Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*; Wiley-VCH: Weinheim, República Federal de Alemania; 2000.
- [13] Maensiri, S.; *Scripta Materialia* **2007**, *56*, 797.
- [14] Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6961.
- [15] Kumar, R. V.; Koltypin, Y.; Xu, X. n.; Yeshurun, Y.; Gedanken, A.; Felner, I. *J. Appl. Phys.*, **2001**, *89*, 6324.
- [16] Morales, M. P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Serna, C. J. *J. Mater. Res.*, **1999**, *14*, 3066.
- [17] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [18] Otsuka, H.; Akiyama, Y.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001** *123*, 8226.
- [19] Veitch, R. J. *IEEE Trans. Magn.* **2001**, *37*, 1609.
- [20] Meisen, U.; Kathrein, H. *J. Imaging Sci. Technol.* **2000**, *44*, 508.
- [21] Crainic, M. S.; Schlett, Z. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *268*, 8.
- [22] Redl, F. X.; Cho, K. S.; Murray, C. B.; O'Brien, C. B. *Nature* **2003**, *423*, 968.
- [23] Weissleder, R.; Papisov, M. *Rev. Magn. Reson. Med.* **1992**, *4*, 1.
- [24] Jordan, A.; Scholz, R.; Maier-Hauff, K.; Johannsen, M.; Wust, P.; Nadob ny, J.; Schirra, H.; Schmidt, H.; Deger, S.; Loening, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225*, 118–126.

- [25] Brigger, I.; Dubernet, C.; Couvreur, P. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2002**, *54*, 631.
- [26] Bogoyevitch, M. A.; Kendrick, T. S.; Ng, D. C. H.; Barr, R. K. *DNA Cell Biol.* **2002**, *21*, 879.
- [27] Iglesias, O.; Labarta, A. *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 184416.
- [28] Mørup, St.; Tronc, E. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 20, 3278.
- [29] Brosseau, C.; Ben Youssef, J.; Talbot, P.; Konn, A. M. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 9243.
- [30] Yakimets, I.; Wellner, N.; Smith, A. C.; Wilson, R. H.; Farhat, I.; Mitchell, J. *Polymer* **2005**, *46*, 26, 12577.
- [31] Muyonga, J. H.; Cole, C. G. B.; Duodu, K. G. *Food Chemistry* **2004**, *86*, 3, 325.
- [32] Frazier, R. A.; Papadopoulou, A.; Mueller-Harvey, I.; Kisson, D.; Green, R. J. *J. Agric. Food. Chem.*, **2003**, *51*, 5189.
- [33] Gómez-Estaca, J.; Montero, P.; Fernández-Martín, F.; Alemán, A.; Gómez-Guillén, M.C. *Food Hydrocolloids*, **2008**.
- [34] Lim, L.- T.; Mine, Y.; Britt, I. J. Formation and Properties of Egg White Films and Coatings. En *Protein- Based Films and Coatings*; Gennadios, A, editor; CRC press:New York, 2002; 66.
- [35] Lechevalier, V.; Périnel, E.; Jeantet, R.; Lesaffre, C.; Croguennec, T.; Guérin-Dubiard, C.; Nau, F. *J. Food Sci. Agric.* **2005**, *85*, 5, 757.
- [36] Lechevalier, V.; Jeantet, R.; Arhaliass, A.; Legrand, J.; Nau, F. *Journal of Food Engeenering* **2007**, *83*, 3, 404.
- [37] Bergquist, D.H. Egg dehydration. En *Egg Science and Technology*; Stadelman W.J. y Cotterill O.J., editores; Avi Publ.: Westport, CT, 1986; 285-324 (1986).
- [38] Vijaya Kumar, R.; Palchik, O.; Koltypin, Yu.; Diamant, Y.; Gedanken, A. *Ultrasonics Chemistry*, **2002**, *9*, 65.
- [39] Sánchez, A. Tesis de licenciatura, UNAM, Distrito Federal, México 2006.
- [40] Millan, A.; Urtizberea, A.; Silva, N. J. O.; Boesecke, P.; Natividad, E.; Palacio, F.; Snoeck, E.; Soriano, L.; Gutiérrez, A.; Quirós, C. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, s696.
- [41] Pardey, A. J.; Fernández, M.; Rivas, A. B.; Ortega, M. C. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329*, 22.
- [42] Xi, X.; Liu, Y.; Shi, J.; Cao, S.; Palladium complex of poly(4-vinylpyridine-co-acrylic acid) for homogeneous hydrogenation of aromatic nitro compounds. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *192*, pp. 1.
- [43] Hung-Low, F.; Uzcategui, G. C.; Ortega, M. C.; Rivas, A. B.; Yanez, J. E.; Alvarez, J.; Pardey, A. J.; Longo, C. *Catalysis Today*, **2005**, *107-108*, 273.
- [44] Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker:New York, 1998.

- [45] Wong, W.Y.; Poon, S. Y. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2008**, *18*, 1, 155.
- [46] Wolf, M. O. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2006**, *16*, 3, 189.
- [47] Millan, A., Palacio, F., Falqui, A., Snoeck, E., Serin, V., Bhattacharjee, A., Ksenofontov, V., Gütlich, P.; Gilbert, I. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 2201.