



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE
NANOPARTÍCULAS DE Fe_xO_y SINTETIZADAS POR EL
MÉTODO DE BIOSÍNTESIS.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

PRESENTA:

ING. RUBÉN MENDOZA CRUZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. RAÚL HERRERA BECERRA



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.

Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesis a todas aquellas personas que fueron mi motivación para su realización, a quienes fueron parte de mi formación académica y personal y aquellas otras personas que directa o indirectamente repercutieron en este trabajo.

A mis padres, Margarita y Florentino por apoyarme en cada paso que doy y alentarme a seguir siempre adelante. A mis hermanas Diana y Dalia que son parte de mi motivación a superarme. A mi tía Tere por ser parte de mi familia con gran cariño.

A Lulú por ser mi compañera de vida y mi patita derecha a lo largo de estos años. Sin ti no habría llegado a esta meta.

Dedico también al Dr. Raúl Herrera Becerra, por su gran apoyo académico y personal desde el inicio de este proyecto, así como también al Dr. José Luis Rius Alonso que es parte también de esta familia académica.

Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Raúl Herrera Becerra por brindarme la oportunidad de trabajar en este proyecto y así tener una visión más amplia de la vida.

A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas, por su invaluable apoyo técnico y personal, por su paciencia y dedicación en compartir su experiencia con nosotros y sobre todo por su amistad. Al I.Q. Samuel Tehuacanero por los consejos dados y ánimos brindados en esta labor.

Con afecto a los Doctores José Reyes Gasga y José Luis Rius Alonso, por sus grandes consejos y su motivación a seguir adelante.

A mis amigos del Posgrado, del Instituto de Física y del Laboratorio 137 por su amistad y por ser parte de mi vida; así como también a aquellos que conocí durante el desarrollo de este proyecto.

Agradezco a mi comité tutor y sinodales por su tiempo y consejos en la realización de esta tesis. Al Dr. Jesús Arenas y al Fís. Roberto Hernández por sus atenciones y apoyo técnico en el Laboratorio Central de Microscopia, al M. C. Manuel Aguilar por los datos proporcionados así como a los Doctores Enrique Camarillo, José Manuel Hernández y Héctor Murrieta por el apoyo brindado en el uso de sus equipos.

Al Dr. Miguel José Yacamán por permitirme realizar una estancia en su laboratorio en la UTSA, así como también a los Doctores Jesús Velázquez, Rodrigo Esparza, Arturo Ponce, Amado García, Germán Plascencia, Alejandra

García y Carlos Castro por sus enseñanzas, apoyo técnico en síntesis y caracterización y por su amistad en esos meses.

Gran agradecimiento al CoNaCyT por el apoyo económico otorgado a través de la Beca de Posgrado 39934, la Beca Mixta y de Proyecto que tuve durante este tiempo.

Así también, agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, al Instituto de Física, al Instituto de Investigaciones en Materiales y sobre todo, a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de la comunidad universitaria y abrirme las puertas para seguir preparándome académica y profesionalmente.

Índice General

I. Introducción	1
II. Objetivos y Metas	5
III. Justificación	6

Capítulo 1

Conceptos Básicos	7
-------------------------	---

1.1. Nanopartículas, Nanociencia y Nanotecnología	7
1.2. Propiedades de las Nanopartículas	8
1.2.1. Efectos de Confinamiento	8
1.2.2. Algunas Propiedades Características de las Nanopartículas	10
1.3. Tipos y Estructura de los Óxidos de Hierro	12
1.3.1. FeO, Wustita	12
1.3.2. α -Fe ₂ O ₃ , Hematita	14
1.3.3. Fe ₃ O ₄ , Magnetita	15
1.3.4. γ -Fe ₂ O ₃ , Maghemita	17
1.3.5. α -FeOOH, Goethita	18
1.3.6. γ -FeOOH, Lepidocrocita	19

1.4. Aplicaciones de las Nanopartículas de Óxidos de Hierro	20
1.5. Síntesis de nanopartículas en solución	23
1.5.1. Biosíntesis	25
1.6. Métodos de Caracterización de Nanopartículas	26
1.6.1. Microscopia Electrónica de Transmisión	26
1.6.2. Espectroscopia de Absorción.	29
Capítulo 2	
Método Experimental	32
2.1. El Método de Biosíntesis	32
2.2. Síntesis de Nanopartículas de Óxidos de Hierro	36
Capítulo 3	
Resultados	40
Capítulo 4	
Análisis y Conclusiones	80
Bibliografía	91
Anexos	97

RESUMEN

Nanopartículas de óxidos metálicos tienen propiedades especiales con potenciales aplicaciones en campos como la electrónica, medicina, fluidos, catalizadores, etc. por lo que el control sobre la forma, tamaño y estructura de las nanopartículas producidas es de vital importancia para su uso. En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de óxidos de hierro en solución acuosa mediante el método de biosíntesis utilizando como precursor metálico una sal de hierro trivalente y ácido tánico como agente reductor y estabilizador de las nanopartículas.

El objetivo principal fue el de determinar el efecto del pH en la formación de nanopartículas de óxidos de hierro por lo cual el valor del pH fue variado de 3 a 13 durante el proceso de síntesis mediante la adición de hidróxido de sodio en bajas concentraciones. La caracterización fue llevada a cabo mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectrofotometría (UV-Vis).

Los resultados de TEM mostraron que para valores altos de pH existe una mejor producción de nanopartículas, aumentando las aglomeraciones cuando el pH baja. El análisis de la estructura señala la formación de nanopartículas de diferentes óxidos de hierro, siendo el pH 8 el de menor dispersión de fases. Además existe un fuerte cambio de los espectros de absorción de las soluciones coloidales cuando el pH varía, explicado en términos de la morfología de las nanopartículas sintetizadas.

ABSTRACT

Metal oxide nanoparticles have special properties for potential applications in fields such as electronics, medicine, fluids, catalysts, etc. so that control over the shape, size and structure of nanoparticles produced is of vital importance for their use. In this work, we synthesized iron oxide nanoparticles in aqueous solution by means a biosynthesis method using a trivalent iron salt as metal precursor and tannic acid as a reducing agent and stabilizer of the nanoparticles.

The main objective was to determine the effect of pH on the formation of iron oxide nanoparticles for which the pH value was varied from 3 to 13 during the synthesis process by adding sodium hydroxide at low concentrations. The characterization was carried out by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Spectrophotometry (UV-Vis).

TEM results showed that for high pH values there is a better production of nanoparticles, increasing the agglomerates when the pH drops. The structure analysis indicates the formation of nanoparticles of different iron oxides, being the pH 8 the lowest dispersion of phases. There is also a strong change in the absorption spectra of colloidal solutions when the pH varies, explained in terms of the morphology of the nanoparticles synthesized.

I. Introducción

El desarrollo tecnológico en las últimas décadas ha marcado la forma de vida que tenemos hoy en día. Diariamente escuchamos sobre fármacos trabajando a niveles atómicos, microprocesadores con mayor capacidad, generación de nuevas fuentes energía, nuevos catalizadores, micro-robots, manipulación genética, etc. Todo esto es gracias al estudio y manipulación de las propiedades de la materia.

El estudio de la microestructura de la materia ha llevado a un entendimiento cada vez más detallado sobre ésta, además de la posible manipulación y transformación de sus atributos, con el fin de encontrar nuevos y mejores usos. Es por ello, que la nanociencia y nanotecnología han tenido un gran impacto en la economía y la sociedad en los últimos años. Con sus aplicaciones en áreas como la medicina, electrónica, catálisis, tecnología de la información, nuevas fuentes de energía, cosméticos, tratamiento de aguas residuales, óptica, fotónica, entre otras, se abre el camino hacia nuevos y mejores mecanismos que nos conduzcan a una mejor calidad de vida.

Con base en esto, el desarrollo de clústeres nanométricos de diferentes elementos, estructuras y tamaños ha conducido a un mejor conocimiento de partículas pequeñas y su uso en el diseño de nuevos materiales, así como la combinación de características a partir de los componentes

constituyentes en un solo material. Por ejemplo, la disminución en el tamaño de partículas de un semiconductor lleva a la reducción en el ancho de las bandas de conducción y valencia, y por consiguiente a un incremento en la energía total de transiciones ópticas (corrimiento hacia el ultravioleta) [1] lo que tiene potenciales aplicaciones ópticas, electrónicas y químicas.

Un material con gran uso en el mundo actual es el óxido metálico. Estos óxidos tienen características muy distintivas y juegan un papel muy importante en diferentes industrias ya que pueden presentar propiedades de carácter metálico, semiconductor o aislante, además de que se presentan comúnmente en la naturaleza o son fácilmente sintetizados en el laboratorio. Los óxidos metálicos tienen generalmente estructuras y propiedades bien definidas; sin embargo, nanopartículas de óxidos metálicos exhiben propiedades físicas y químicas especiales no conocidas en sus contrapartes macroscópicas.

En particular, los óxidos de hierro se convierten en elementos esenciales para generar configuraciones de baja energía debido a sus propiedades magnéticas y estructurales; y abren la perspectiva de mejorar las aplicaciones basadas en su carácter magnético y actividad catalítica de estos elementos en el rango nanométrico. No obstante, estas características tan especiales son logradas cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas como para tener efectos cuánticos por tamaño (quantum size effects).

Múltiples mecanismos han sido considerados para la reducción de metales en la formación de nanopartículas, empleando tanto procesos químicos como físicos; tales como sol gel, descomposición térmica, deposición de gases, pirolisis, micro-emulsiones, métodos electroquímicos, síntesis química, coprecipitación, inyección de flujo, etc. [2-6]. Sin embargo, los mecanismos ideales son aquellos con el mayor control del producto final y al menor costo. Por consiguiente, los métodos de química verde se están volviendo muy importantes para la obtención de nanopartículas basadas en metales. Estos métodos utilizan agentes reductores biológicos como por ejemplo hongos o bacterias [7-10], pastos [11], plantas [12-15] u otras sustancias orgánicas [16] para sintetizar nanopartículas y han demostrado ser eficaces en su producción con buena distribución de tamaño, forma y estructura.

En el presente trabajo, se caracterizan nanopartículas de óxidos de hierro sintetizadas a partir de uno de los llamados métodos verdes, utilizando como agente reductor ácido tánico. Este ácido es un polifenol que contiene suficientes grupos hidroxilo y carboxilo para reducir el hierro, formar complejos y producir nanopartículas. Este método ha demostrado ser eficaz en la síntesis de nanopartículas, además de ser de fácil reproducibilidad, bajo costo y ambientalmente amigable. La caracterización que realizamos es principalmente mediante Microscopía Electrónica, con la cual se determina la forma y estructura de las partículas

elaboradas, pero además, hicimos un estudio por espectrofotometría para ver el comportamiento óptico de estas partículas.

Este trabajo se divide en tres secciones. En el Capítulo 1 se presentan conceptos fundamentales sobre nanociencia y nanotecnología; sobre los diferentes óxidos de hierro, estructura, usos y potenciales aplicaciones en escala nanométrica, así como los diferentes tipos de síntesis y métodos de caracterización. En el Capítulo 2 se presenta el desarrollo experimental y en el Capítulo 3 los resultados obtenidos. Posteriormente en el Capítulo 4 se expone el análisis de los resultados y nuestras conclusiones, así como las perspectivas a futuro sobre el avance de este proyecto. Al final de este trabajo se enlista la bibliografía utilizada.

II. Objetivos y Metas

El objetivo principal de este trabajo consiste en determinar el efecto del pH en la formación de nanopartículas de óxidos de hierro producidas por el método de bio-reducción y caracterizarlas mediante Microscopia Electrónica de Transmisión y Espectroscopia UV-Visible.

Las metas a lo largo de este proyecto son:

1) Sintetizar nanopartículas menores a 10 nm con el mayor control posible en la distribución de tamaños y formas mediante el uso de taninos sintéticos, particularmente ácido tánico.

2) Determinar las condiciones óptimas de síntesis a partir de la variación del pH de la solución.

3) Caracterizar las propiedades estructurales de las partículas generadas a partir de la FFT de imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

4) Comparar el comportamiento óptico de las nanopartículas obtenidas experimentalmente con modelos teóricos.

5) Contribuir al desarrollo de nuevos materiales y tecnología.

III. Justificación

Durante los últimos años se ha incrementado el estudio de nanopartículas producidas por métodos muy diferentes. La aplicación de éstas se está extendiendo en las principales áreas que se enfocan en el bienestar social. Tener conocimiento de las principales características de estas pequeñas partículas es el objetivo de un gran número de investigaciones, ya que sin este conocimiento, difícilmente se puede pensar en su utilización.

El proceso de bio-reducción para sintetizar las nanopartículas por ejemplo de oro y lantánidos está bien establecida [10-16] y recientemente se ha aplicado para obtener nanopartículas de Mn, Cr y Co, FeO [13] entre otros.

Por lo anterior, proponemos un proyecto con la idea de continuar nuestros trabajos en esta área, buscando caracterizar más ampliamente la forma estructural de las nanopartículas obtenidas por este método. Además, en esta ocasión queremos extender nuestros estudios haciendo uso de técnicas como la espectrofotometría, junto al resto de las técnicas de análisis experimentales ya utilizadas [13, 17,18].

Capítulo 1

Conceptos Básicos

1.1. Nanopartículas, Nanociencia y Nanotecnología

Como hemos visto, el rápido desarrollo de la tecnología en los últimos treinta años ha llevado a un gran número de nuevas investigaciones en el área de ciencias de materiales, y cada día se requiere más de la miniaturización de dispositivos, del conocimiento sobre cómo funcionan las estructuras y sobre cómo poder cambiar sus atributos. Sabemos que las propiedades de un material como las conocemos son un promedio de todas los pequeños componentes que lo constituyen. Si tomáramos una porción muy fina de este material, podríamos darnos cuenta que sus propiedades difieren de cuando estaba en conjunto. Es por ello que el estudio de partículas muy pequeñas es de gran interés ya que muestran características muy diferentes de su contraparte macroscópica. Cuando una partícula es tan pequeña que podemos medirla en nanómetros o decenas de nanómetros (un nanómetro es la millonésima parte de un

milímetro, 1×10^{-9} m) y además sus átomos son afectados debido a su tamaño finito la nombramos **nanopartícula**.

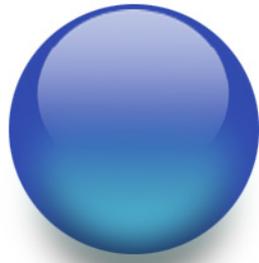
La **nanociencia** se realiza cuando nos involucramos en el estudio e investigación sobre la naturaleza de la materia o de la materia condensada y sus propiedades a escala nanométrica. Cuando manipulamos y aplicamos estos conocimientos generados en diferentes áreas para generar nuevos compuestos, materiales o dispositivos de uso tecnológico, hablamos de **nanotecnología**.

1.2. Propiedades de las Nanopartículas.

Como mencionamos anteriormente, si tomáramos una porción cada vez más pequeña de cualquier material, obtendríamos un tamaño determinado en el que sus propiedades cambiarían drásticamente, y éste tamaño generalmente está en el orden de unas cuantas decenas de nanómetros. Esto puede verse fácilmente desde un punto de vista que relaciona el volumen de la partícula con su superficie.

1.2.1. Efectos de Confinamiento

La superficie de una nanopartícula posee una superficie muy grande respectivamente de su volumen, por lo que una gran parte de sus átomos no tienen su número de coordinación completo respecto a los átomos interiores. Un ejemplo práctico para vislumbrar esto, es imaginarse una esfera de tamaño arbitrario. En analogía a un material macroscópico, establezcamos el diámetro de la esfera en 10 unidades. Por lo tanto, la razón superficie/área sería de aproximadamente 0,6 (Figura 1.a).



Volumen: $523,59 \text{ u}^3$
Superficie: $314,15 \text{ u}^2$
S/V: $0,6 \text{ u}$

(a)



Volumen: $0,52359 \text{ u}^3$
Superficie: $3,1415 \text{ u}^2$
S/V: 6 u

(b)

Figura 1.1. Relación entre la superficie y el volumen de una esfera.

Sin embargo, si tomamos ahora una esfera cuyo diámetro sea ahora de 1 unidad, la relación sería de ahora de 6!! (Figura 1.1.b). Es decir, que la superficie se incrementó demasiado respecto a su volumen, lo que nos dice que hay muchos más átomos en la superficie de una nanopartícula que en su interior. Estos átomos son los principales responsables de muchas de las características especiales que poseen las nanopartículas.

Debido a que una gran parte de los electrones que componen a una nanopartícula están en su superficie, muchos fenómenos que son dependientes de las dimensiones de la partícula son generados. El tamaño finito de la partícula confina la distribución espacial de los electrones, dando origen a niveles cuantizados de energía [17]. Este confinamiento cuántico puede producir cambios en su energía superficial, en sus parámetros de red o en su estructura electrónica. Por ello, partículas

menores a 10 nm de diámetro pueden bajar su energía y adoptar estructuras diferentes a las que posee el mismo material en bulto, lo que nos lleva a un cambio importante en sus propiedades. Para nanopartículas aún más pequeñas, tal vez por debajo de los 5 nm, se producen efectos cuánticos que mejoran en gran medida sus propiedades magnéticas y electrónicas, lo que incrementa la posibilidad de ser utilizadas en aplicaciones como tecnología electrónica [13].

1.2.2. Algunas Propiedades Características de las Nanopartículas

Debido a su extensa superficie comparada con su volumen, las nanopartículas exhiben propiedades químicas muy interesantes; esto es, que debido al gran número de átomos con bajo número de coordinación o por los diferentes tipos de arreglos superficiales, tienen gran reactividad por lo que pueden ser usadas como catalizadores o antibacteriales.

Las nanopartículas también presentan propiedades ópticas muy interesantes. Los electrones en la banda de conducción de las partículas interactúan fuertemente con las ondas electromagnéticas de la luz visible, generando oscilaciones colectivas de estos electrones. A estas oscilaciones se les conoce como Resonancia del Plasmón de Superficie (SPR, por sus siglas en inglés). Esta fuerte relación entre la luz y los SPRs en nanoestructuras conllevan a fenómenos como el mejoramiento de la fuerza óptica, transporte y almacenamiento de energía, espectroscopias, etc. [18].

Las propiedades mecánicas en los sólidos dependen en gran medida de la densidad de dislocaciones, el volumen y el tamaño de grano. Un sólido nanoestructurado puede presentar superplasticidad asociada con el deslizamiento de las fronteras de grano o con el mecanismo de disipación de energía localizada en las interfaces [17].

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas también son influenciadas por la proporción Superficie/Volumen, lo que resulta en una diferencia entre la interacción magnética de los átomos superficiales y la de sus vecinos. En sólidos macroscópicos, las propiedades magnéticas resultan del promedio de los múltiples dominios magnéticos que existen, pero en partículas muy pequeñas, puede ocurrir que solo haya un solo dominio magnético. Esta característica, puede conducirnos a una propiedad muy interesante: el superparamagnetismo. En éste, la magnetización de la partícula puede ser alineada por medio de un campo magnético, y después de retirar el campo magnético la alineación se pierde, y las partículas no presentan más interacción magnética. Esta característica es importante para su uso en almacenamiento de información, distribución de medicamentos, refrigeración magnética, etc. [17,19].

Algunas propiedades termodinámicas también se ven afectadas por efecto de confinamiento. Por ejemplo, el punto de fusión del Au es aproximadamente 1063°C. Sin embargo, para partículas de Au menores a 5 nm baja considerablemente hasta ~300°C. Esto puede deberse a que la fusión empieza en la superficie y luego se propaga al interior, por lo que la dependencia en el tamaño de partícula puede verse como resultado del

reducido número de coordinación de los átomos en la superficie, incrementando en gran medida la energía superficial y bajando la temperatura a la cual la difusión de los átomos se lleva a cabo [17,20].

En fin, como hemos visto, las propiedades de las nanopartículas están fuertemente ligadas a su tamaño y/o estructura, por lo cual, controlando estos parámetros, así como el ambiente donde se sintetizan, podemos moldear sus propiedades para una aplicación específica.

1.3. Tipos y Estructura de los Óxidos de Hierro.

Los óxidos de hierro son compuestos inorgánicos que han sido de gran uso en diferentes tipos de industria, puesto que a la mayoría los encontramos en la naturaleza en forma de minerales. Estos compuestos están formados de Oxígeno (O) o Hidróxido (OH) combinado con Hierro (Fe), la mayoría de ellos con hierro trivalente y solo tres óxidos contienen hierro divalente. Generalmente, los óxidos de hierro forman estructuras compactas de sus aniones, ya sea ccp (cubic compact pack) o hcp (hexagonal compact pack) con sus sitios intersticiales parcialmente llenos con cationes. Existen 16 tipos de óxidos de hierro diferentes, de los cuales solo describiremos 7 que son los más comunes.

1.3.1. FeO, Wustita.

Este es uno de los tres óxidos que se forman con el hierro divalente (2+). Es conocido también como óxido ferroso u óxido de hierro (II). Tiene distintos usos en cosméticos, tintas o pinturas. El Fe divalente se encuentra unido a un oxígeno. Este óxido adopta una estructura tipo

NaCl; esto es, con sus aniones arreglados en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), sus sitios octaédricos totalmente ocupados por cationes y los sitios tetraédricos vacíos. Cada uno de los cationes está rodeado de 6 aniones en forma de octaedro y a su vez, cada anión también está rodeado de 6 cationes (Figura 1.2).

Como puede notarse en la Figura 1.2, la celda del FeO está formada con Fe en las posiciones atómicas (0,0,0) y O en (1/2,1/2,1/2). Su grupo espacial es el Fm3m; es decir, un sistema FCC con 2 planos espejo y un eje de simetría 3. Tiene un parámetro de red de 4,293 Angstroms [23] que puede variar dependiendo del número de vacancias que contenga. Sin embargo, FeO tiene una estructura deficiente; es decir, aunque su formula nominal sea FeO, la estequiometria de esta fase es difícil de mantener debido a la oxidación de una proporción de los iones metálicos y la creación de vacancias de cationes [21]. Por lo tanto, una fase más estable se forma: $Fe_{1-x}O$ donde x puede variar de 0,84 a 0,95.

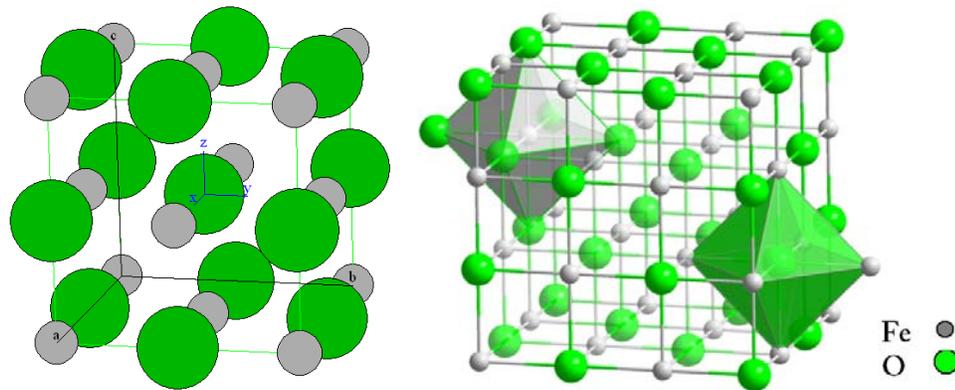


Figura 1.2. Estructura tipo NaCl. Podemos observar el arreglo octaédrico alrededor de cada átomo.

1.3.2. α -Fe₂O₃, Hematita.

Es uno de los óxidos más conocidos y es el principal recurso de la industria del hierro. Es muy estable y se ocupa como pigmento o materia prima. Su nombre proviene de su color rojo característico cuando se encuentra en polvo. Este tipo de óxido presenta paramagnetismo por lo cual es usado para la producción de cintas de grabación magnética. Tiene una estructura tipo α -Al₂O₃, llamada de Corindón cuya celda es hexagonal con parámetros de red de 5,032 y 13,733 Å. En este tipo de estructura cada átomo metálico está rodeado de 6 átomos de oxígeno, los cuales adoptan un arreglo hcp apilados en la dirección [001]. Dos terceras partes de los sitios están ocupadas por Fe trivalente los cuales están arreglados regularmente con dos sitios llenos seguidos por una vacancia en el plano (001) formando anillos de simetría seis [21].

Cada octaedro (con un átomo de Fe central) comparte bordes con tres octaedros vecinos en el mismo plano, y uno comparte una cara con un octaedro en un plano adyacente a lo largo del eje c (Figura 1.3.a). Este octaedro compartido por la cara es responsable de la distorsión de la subred del catión del empaquetamiento ideal; los átomos de Fe en el octaedro que comparte caras son empujados a lo largo de la dirección normal a [001], causando que los cationes se muevan más cerca a las caras no compartidas. Las distancias O-O a lo largo de la cara compartida son más cortas que la distancia del borde no compartido, así el octaedro es trigonalmente distorsionado (Figura 1.3.b). Esta distorsión resulta en un arreglo de Fe-O3-Fe que influye a las propiedades magnéticas del óxido (Figura 1.3.c) [21].

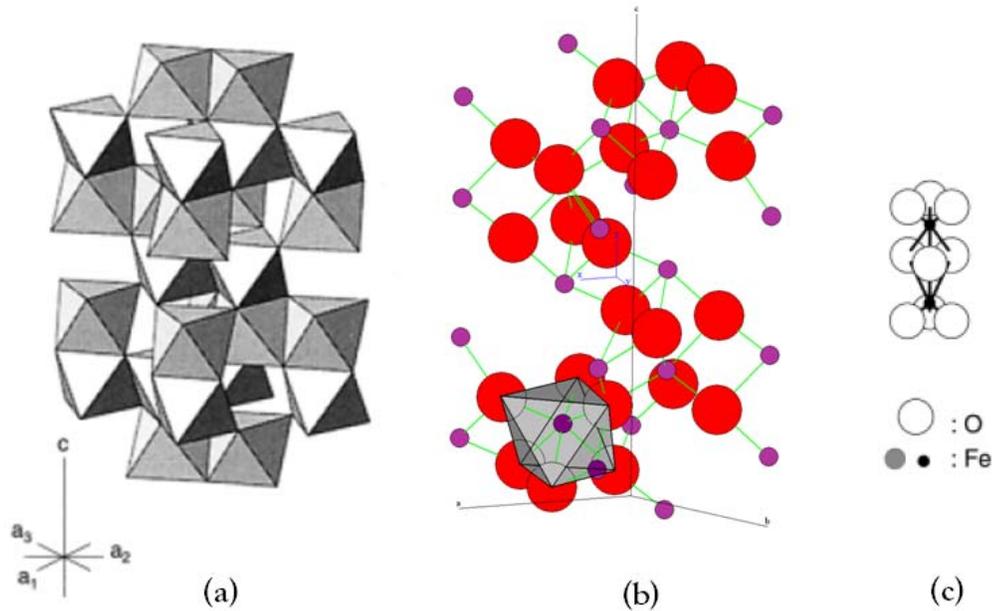


Figura 1.3. Estructura del α - Fe_2O_3 , (a) arreglo tipo octaedro, (b) Modelo de esferas y barras mostrando un sitio tipo octaedro y las distorsiones ocasionadas, (c) tripletes $\text{O}_3\text{-Fe-O}_3$ [21].

Existen algunas similitudes entre ciertos planos de la estructura de la hematita con las estructuras de otros óxidos. Por ejemplo, existe una relación entre el plano (111) de la magnetita con el plano (001) de la hematita; o el plano (100) de la goethita y el (003) de la hematita. Por ello, se observa en algunas ocasiones nucleación y crecimiento tanto de goethita o magnetita en dichos planos de la hematita [21].

1.3.3. Fe_3O_4 , Magnetita.

Este tipo de óxidos de hierro se encuentra en la naturaleza en forma de mineral de magnetita. Es negro, fuertemente ferromagnético e insoluble en agua y ácidos. Es un conductor eléctrico y generalmente se le atribuye esta propiedad a la transferencia de electrones entre el Fe(II) y el Fe(III).

Generalmente es utilizado como pigmento y en catálisis para el tratamiento de agua residual.

El Fe_3O_4 consiste en una estructura de espinela inversa conteniendo 32 iones de oxígeno acomodados en un arreglo cúbico FCC. Tiene un parámetro de red de 8,399 Å y contiene ocho unidades fórmula dentro de su celda unitaria. La estructura de espinela normal consiste en una celda cúbica compacta con los iones M^{2+} ($M = \text{catión metálico}$) ocupando todos los sitios tetraédricos mientras que los iones M^{3+} ocupan los sitios octaédricos. En la Figura 1.4 se presenta la estructura de espinela normal. Se observa claramente los iones grises rodeados por 4 átomos de oxígeno (sitios tetraédricos); mientras que los iones morados están rodeados por 6 (sitios octaédricos).

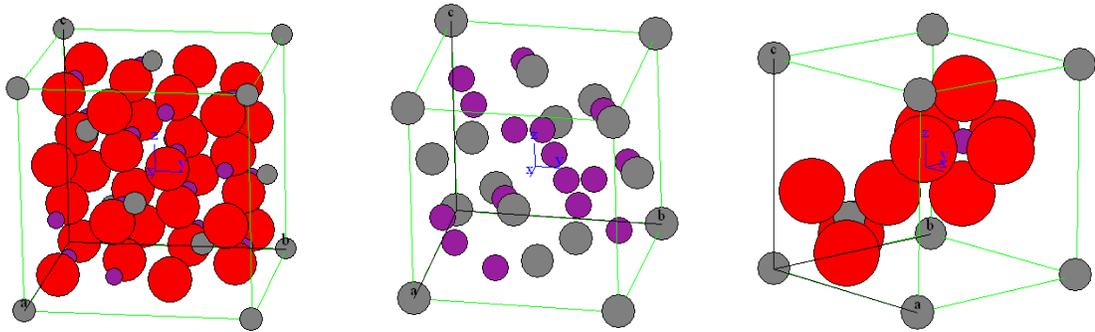


Figura 1.4. Estructura de Espinela. En rojo se presentan los 32 iones de oxígeno. Los átomos grises representan los 8 iones en sitios tetraédricos y los morados los 16 sitios octaédricos. En la espinela inversa, los 8 sitios tetraédricos son ocupados por iones Fe^{3+} , mientras que los octaédricos por iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en igual proporción.

En la estructura de espinela inversa, se intercambian los iones $2+$ y $3+$. Los 8 iones Fe^{2+} ocupan la mitad de los sitios octaédricos, y los 16 iones Fe^{3+} se dividen igualmente entre los sitios octaédricos y los tetraédricos de manera aleatoria.

1.3.4. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Maghemita.

Es un óxido magnético importante. Su nombre proviene de sus características intermedias entre la Magnetita y la Hematita. Se forma principalmente por la oxidación de la magnetita. Por sus propiedades magnéticas (ferrimagnetismo), este óxido es uno de los más usados, al igual que la hematita, en cintas de grabación magnética. Es metaestable y puede producirse de la oxidación de la magnetita. Tiene una estructura similar a la magnetita (espinela) y difiere en que todos o casi todos los iones Fe son trivalentes, además de la existencia de vacancias en la estructura. Cada celda de magnetita contiene 32 oxígenos, $21\frac{1}{3}$ de iones Fe^{3+} y $2\frac{1}{3}$ de vacancias. Todos los sitios tetraédricos son ocupados, por lo que los demás iones Fe^{3+} y las vacancias se distribuyen en los sitios octaédricos. La maghemita adopta una celda cúbica FCC con parámetro de red de $8,34 \text{ \AA}$.

Existe gran intercambiabilidad entre algunos óxidos como la wüstita, magnetita y maghemita. Esto se debe a que sus estructuras son similares, los tres adoptan empaquetamientos cúbicos compactos. El FeO adopta una estructura FCC con sus cationes divalentes en sitios octaédricos. Cuando un proceso de oxidación de algunos cationes comienza, se pierde la estequiometría cuando $2/3$ partes se vuelven Fe^{3+} . Si la oxidación

continúa, puede formarse magnetita hasta llegar a maghemita, cuyos sitios intersticiales son ocupados por cationes trivalentes [21].

1.3.5. α -FeOOH, Goethita.

Al igual que la hematita, es uno de los óxidos más estables. Es muy utilizado industrialmente como pigmento. Su nombre es gracias a Johann Wolfgang von Goethe. La goethita presenta un sistema ortorrómbico cuyo grupo espacial es $Pbnm$ (62); es decir, una celda ortorrómbica primitiva, con planos espejo y planos de deslizamiento en b (deslizamiento $b/2$) y n (componente $(a + c)/2$). Sus parámetros de red en angstroms son $a=4,608$, $b=9,956$ y $c=3,0213$. Se encuentra ordenada en un arreglo hcp de sus aniones (O^{2-} y OH^-) apilados en la dirección $[001]$ y los iones de Fe^{III} ocupando la mitad de los intersticios octaédricos. Los iones de Fe están arreglados en hileras dobles separadas por hileras dobles de sitios vacíos. Así, cada Fe está rodeado por tres O^{2-} y tres OH^- formando octaedros $FeO_3(OH)_3$ y generando cadenas de estos octaedros a lo largo de la dirección $[010]$ por compartición de sus bordes, dando origen así a la simetría ortorrómbica [21]. En la Figura 1.5 se presenta un modelo de la estructura de la goethita, mostrando los iones Fe y sus octaedros de coordinación.

A temperatura ambiente, la goethita es antiferromagnética. Sin embargo, partículas de 15-20 nm son superparamagnéticas a temperatura ambiente, y partículas menores a 8 nm también son superparamagnéticas a temperaturas por debajo de los 77 K [21].

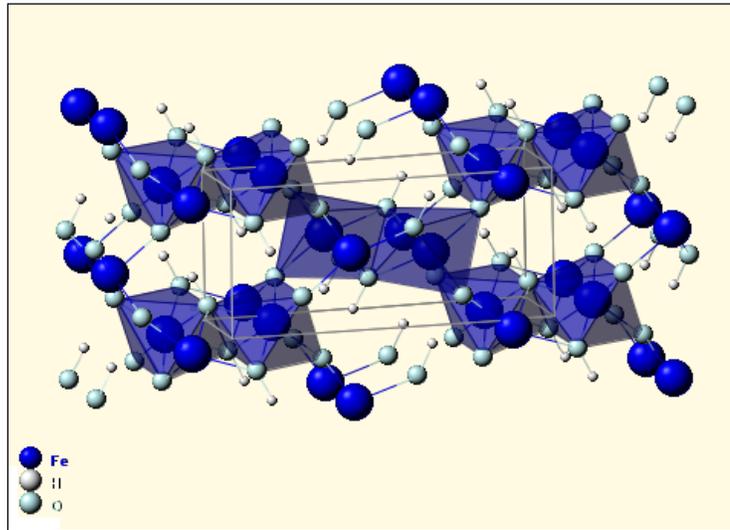


Fig. 1.5. Estructura de la Goethita en la proyección (001). Se muestran los octaedros de coordinación alrededor de los átomos de Fe (esferas azules) [22].

1.3.6. γ -FeOOH, Lepidocrocita.

Es llamado así por el tipo de estructura que presenta. También es llamado esmeraldita o hidro-hematita. Posee una estructura ortorrómbica cuyo grupo espacial corresponde al Bbmm (63) y parámetros de red $a=12,520 \text{ \AA}$; $b=3,873 \text{ \AA}$ y $c=3,071 \text{ \AA}$. Consiste de un arreglo ccp (cubic compact pack) de sus aniones (O^{2-} , OH^-) a lo largo de la dirección [150] con los iones de Fe^{III} ocupando los sitios octaédricos [21]. La dirección [150] de la celda ortorrómbica corresponde a la dirección [111] de una celda cúbica distorsionada.

En la Figura 1.6 se muestra la estructura la una proyección de la estructura de la lepidocrocita. Como puede apreciarse, los átomos de hierro están rodeados por 8 átomos de oxígeno (formándose así los octaedros de coordinación), de los cuales dos corresponden a los aniones OH^- . Los octaedros de coordinación están acomodados

perpendicularmente a eje a , y está separados por columnas dobles de octaedros vacíos [21].

Este tipo de óxido de hierro es paramagnético en bulto y a temperatura ambiente. Sus octaedros $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ están unidos por enlaces de hidrógeno débiles por lo que sus interacciones magnéticas son relativamente débiles [21].

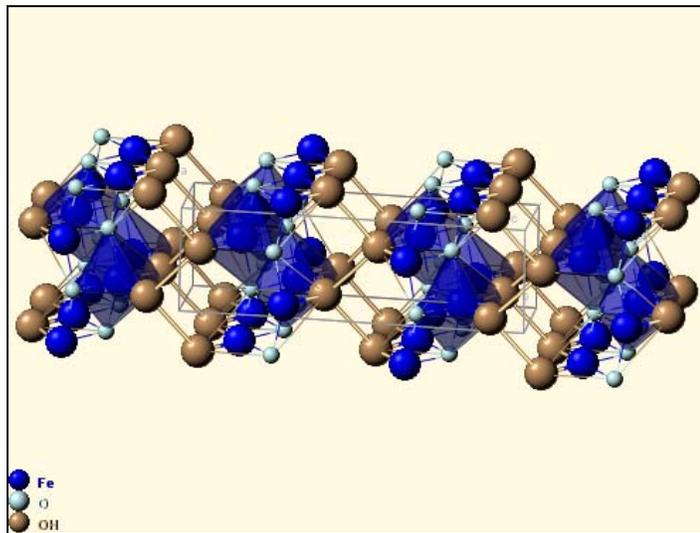


Fig. 1.6. Estructura de la Lepidocrocita en la proyección (001). Se muestran los octaedros de coordinación alrededor de los átomos de Fe (esferas azules) [22].

1.4. Aplicaciones de las Nanopartículas de Óxidos de Hierro

Las soluciones de nanopartículas han sido utilizadas desde hace cientos de años, sobre todo para hacer pigmentos, agricultura, fotografía, etc. Por ejemplo, la copa de Lycurgus tiene la peculiaridad de verse verde con la luz reflejada y roja con la luz transmitida. Esto se debe a la

presencia de nanopartículas de oro y plata presentes en el vidrio de la copa. El color rojo del vidrio de rubí se debe a nanopartículas de oro y es usado en los vitrales de las iglesias [23].

La aplicación industrial de mayor auge para las nanopartículas magnéticas es usarlas como medio de grabación magnética; aunque estas partículas son relativamente grandes y además tienen una forma alargada [24]. Estas partículas deben ser estables, ser capaces de cambiar su estado magnético, deben presentar alta coercitividad y alta remanencia, ser resistentes a la corrosión y no presentar cambios por fluctuaciones de temperatura. Para estos propósitos, a menudo se utilizan partículas de maghemita que son dopadas o recubiertas con cobalto para mejorar sus propiedades electro-magnéticas. Nanopartículas de maghemita embebidas en una matriz no magnética, presentan magneto-resistencia gigante y son utilizadas en la fabricación de cabezas de grabación magnética y en elementos de magnetómetros [25].

En ferrofluidos, nanopartículas superparamagnéticas son usadas y dispersas en un medio orgánico o acuoso. Los ferrofluidos no tienen momento magnético neto excepto cuando son expuestos a un campo magnético, lo que permite atrapar el fluido y moverlo a zonas deseados y actuar como sellos [25].

Nanopartículas magnéticas despiertan gran interés en aplicaciones biotecnológicas y biomédicas como inmunoensayos, agentes de contraste en resonancias magnéticas, transferencia de medicamentos, hipertermia magnética, etc. Sin embargo, estas partículas deben cumplir con estrictos

requerimientos para su posible uso. Para estas aplicaciones, las partículas deben de tamaño homogéneo; deber ser pequeñas (para mejorar la dispersión en el tejido y evitar la sedimentación); ser sumamente estables a pH y a las condiciones fisiológicas; tener características superficiales que faciliten su encapsulación para evitar degradación y toxicidad; y una excelente respuesta magnética a temperatura ambiente para tener la menor cantidad de partículas posibles para evitar daños a los tejidos [24-27]. Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son las más empleadas para estas aplicaciones.

Otra aplicación importante de estas partículas, es que pueden ser utilizadas como catalizadores. Esta actividad catalítica es regida por el tipo de ambiente en el que las nanopartículas son sintetizadas y por el área superficial que poseen. Esta superficie contiene grupos estructurales y funcionales que interaccionan directamente con las especies a su alrededor, ya sean gases, especies solubles o especies biológicas. Este número de grupos funcionales así como su reactividad depende de la naturaleza del óxido de hierro y de su área superficial. Los catalizadores basados en nanopartículas suelen tener 6 veces más actividad que los materiales comúnmente utilizados.

Uno de los mayores usos de las nanopartículas de óxidos de hierro como catalizadores es en el tratamiento de aguas residuales a través de procesos de oxidación de los componentes orgánicos disueltos en el agua. Esto puede lograrse y mejorarse gracias a la funcionalización de la superficie de las nanopartículas por medio de ligantes de materiales orgánicos o inorgánicos.

1.5. Síntesis de Nanopartículas en Solución.

Múltiples mecanismos han sido considerados para la formación de nanopartículas, empleando tanto procesos químicos como físicos. En el caso particular de procesos químicos, generalmente se llevan a cabo mediante la disolución de un precursor metálico ya sea en agua u otro disolvente y de un agente encargado de realizar la reducción de los iones metálicos. Existen 3 principales métodos ampliamente usados para la producción de nanopartículas de óxidos de hierro, los cuales generalmente son modificados en alguna variable del proceso para obtener los mejores resultados, ya que los requerimientos para cada aplicación son diferentes. Por ejemplo, para una aplicación biomédica, se busca que las nanopartículas posean, una excelente solubilidad, tamaños de partícula pequeños y uniformes, baja toxicidad, alta estabilidad en condiciones biológicas, etc. Sin embargo, para otro tipo de aplicaciones, tamaños extremadamente pequeños tal vez no son necesarios. Los tres principales métodos de obtención de nanopartículas de óxidos de hierro son:

a) **Método de Co-precipitación.** Consiste en la mezcla de sales de Fe^{III} y Fe^{II} con una relación molar de 2:1 seguida de la adición de alguna base, lo que produce un precipitado negro de nanopartículas de óxido de hierro. Generalmente el proceso se lleva a cabo en una atmósfera libre de oxígeno para evitar que el producto se oxide en hidróxidos férricos. Cambiando condiciones como el pH, la fuerza iónica, la proporción molar o las concentraciones de los reactivos se puede modificar el tamaño y estructura de las nanopartículas producidas. Una modificación del método puede

hacerse utilizando suspensiones de hidróxido ferroso parcialmente oxidado con diferentes agentes oxidantes y la adición de una base [3].

b) Método de Micro-emulsiones. Este método utiliza mezclas de líquidos no miscibles que consisten en dominios micrométricos o nanométricos de uno o ambos líquidos en el otro. Pueden ser de tipo agua-en-aceite (w/o) o aceite-en-agua (o/w). En el método w/o se usan microgotas como nanoreactores en una fase continua (aceite) en la presencia de moléculas surfactantes [26]. Estas moléculas surfactantes son utilizadas para dispersar las nanopartículas, evitando así que su colisión y aglomeración. Las microgotas sirven como cavidades que limitan la nucleación y el tamaño de las partículas, por lo que con este método pueden lograrse partículas uniformes y dispersas.

c) Métodos Hidrotermales. Este método consiste en someter una solución acuosa del precursor metálico a alta temperatura y presión, generalmente seguido de la adición rápida de agentes reductores o soluciones surfactantes. Este método resulta en nanopartículas con una distribución de tamaños angosta y con buena cristalinidad.

Existen otros métodos de síntesis de nanopartículas, algunos de ellos resultan de la modificación de alguno de los tres ya mencionados. Sin embargo, los mecanismos ideales deben poseer el mayor control al menor costo. Por consiguiente, los métodos de química verde se están volviendo muy importantes para la obtención de nanopartículas basadas en metales, ya que resultan ser procesos rápidos y eficientes.

1.4.1. Biosíntesis.

La biosíntesis es un proceso donde se producen compuestos químicos con reactivos simplificadores. A diferencia de la síntesis química tradicional, la biosíntesis ocurre en la presencia de materiales orgánicos. Este proceso en la naturaleza es una parte vital del metabolismo.

Existen muchos métodos para la obtención de nanopartículas inorgánicas; sin embargo, muchos de ellos utilizan reactivos que son nocivos para la salud, o que resultan ser de muy alto costo económico, energético y ambiental. En la actualidad, se han buscado mecanismos para la producción de nanopartículas que no representen un alto riesgo para el medio ambiente, así como encontrar alternativas de bajo costo y de fácil reproducibilidad. Es por ello, que métodos “verdes” basados en sistemas biológicos han despertado interés para reemplazar a los reactivos tóxicos, además que han demostrado ser eficaces en su cometido. Esto no es algo sorprendente, ya que muchos organismos unicelulares y multicelulares sintetizan materiales inorgánicos como parte de su metabolismo. Con base en ello, diferentes agentes reductores han sido utilizados para la síntesis de partículas inorgánicas tales como hongos y bacterias [7-10], pastos [11], plantas [12-15] u otras sustancias orgánicas [16]. Sin embargo, la síntesis utilizando plantas tiene ventajas potenciales sobre los métodos que utilizan microorganismos, ya que la producción puede ser escalada y no se necesitan de cultivos elaborados.

En particular, nanopartículas de óxido de hierro se han logrado producir utilizando métodos de biosíntesis. R. Herrera et al [13]

synthetized nanoparticles of different oxides using as agent reductor and stabilizer. Sin embargo, uno de los problemas presentes es que no es bien sabido qué sustancia dentro de la biomasa de la planta es la principal responsable de la formación y estabilización de las partículas, por lo que una selectividad de sustancias menos complejas es necesaria para clarificar esta situación. Se han utilizado compuestos más específicos para la formación de partículas, como lo son los compuestos polifenólicos. Estas sustancias se encuentran en altas concentraciones en algunas plantas y pueden funcionar como agentes reductores y estabilizantes; además, son altamente solubles en agua, biodegradables y no tóxicos, condiciones necesarias de la química verde.

1.6. Métodos de Caracterización de Nanopartículas

Diversos métodos son utilizados para la caracterización de nanopartículas, utilizando cada uno dependiendo del tipo de información que se desea recabar. En este trabajo, se llevará a cabo la caracterización vía Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopía de Absorción Óptica, por lo que una breve explicación sobre estas técnicas se presenta a continuación.

1.6.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una de las herramientas más poderosas para la caracterización de nanocompuestos, debido a que tenemos acceso a una resolución atómica de las redes cristalinas del material, lo que nos permite obtener

información de su estructura, propiedades electrónicas y propiedades químicas.

El microscopio electrónico, como su nombre lo indica, utiliza electrones como su medio de iluminación cuya longitud de onda es menor a 1 Angstrom. Hoy en día, Microscopios como el Jeol 200F y el FEI Titan TEM alcanzan una resolución hasta de 0,8 Angstrom.

Por medio de una diferencia de potenciales, los electrones son acelerados desde la fuente de emisión hasta la muestra, controlando el haz de electrones por medio de lentes electromagnéticas y enfocándolo donde se necesita. Esta mecánica de formación de imagen en un microscopio electrónico es análoga a la de un microscopio óptico; no obstante, el microscopio electrónico resulta ser mucho más complejo debido al uso de las lentes electromagnéticas, además de necesitar un muy buen sistema de vacío. En la Figura 1.7 se muestra un diagrama simple sobre el mecanismo de formación de imagen en el TEM. De izquierda a derecha, los electrones provenientes de la fuente (cañón de electrones) atraviesan la muestra siendo dispersados por ésta; luego, son enfocados por la lente objetiva y magnificados por la proyectora para producir la imagen de la muestra.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados y secundarios (los cuales dan información sobre la superficie de la muestra); electrones absorbidos (nos dan información

sobre la resistividad de la muestra); electrones Auger y rayos X (nos permiten hacer un análisis químico de la muestra); y electrones transmitidos. Estos últimos pueden clasificarse en dos, los que pasan por la muestra sin cambiar su dirección de incidencia, y los que se difractan. Estos dos haces de electrones son los que nos sirven para formar la imagen [29] (Figura 1.8).

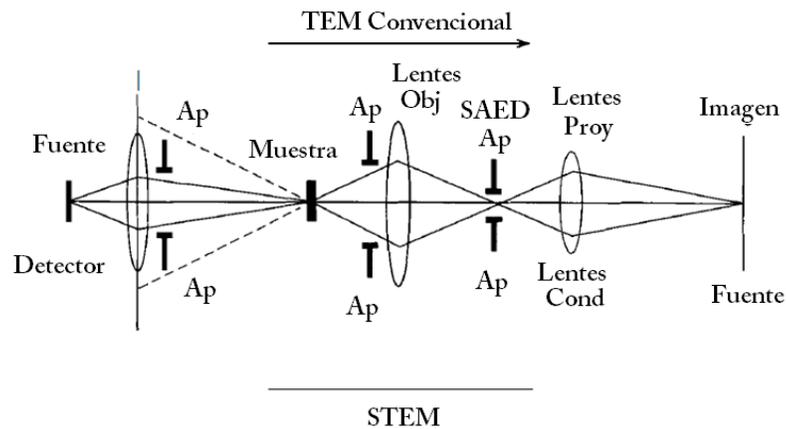


Figura 1.7. Mecanismo de formación de la imagen en un microscopio electrónico de transmisión (de izquierda a derecha) [28].

Como se mencionó, las lentes objetivas tiene la tarea de producir la imagen o su patrón de difracción. Cuando enfocamos en el plano focal de la lente objetiva en lugar de su plano imagen podemos observar un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo es llamado PATRÓN DE DIFRACCIÓN, y nos proporciona sobre todo información cristalográfica de la muestra, por lo que indexando adecuadamente este patrón, podemos determinar el tipo de estructura que presenta nuestro espécimen a estudiar.

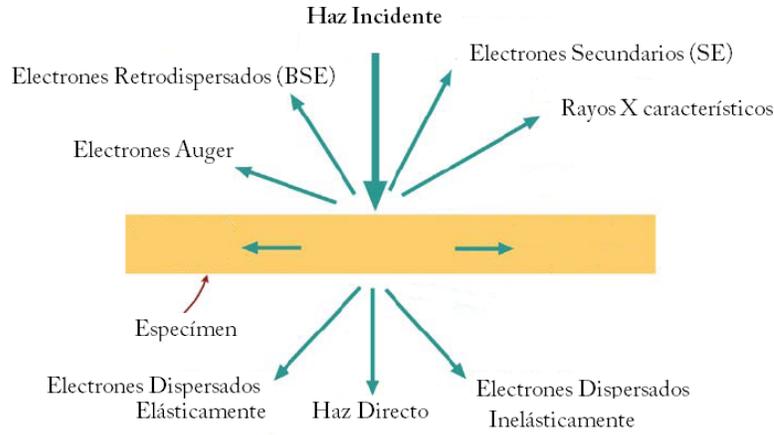


Figura 1.8. Diferentes señales obtenidas por la interacción del haz de electrones con la muestra.

1.6.2. Espectroscopia de Absorción.

Cuando una onda de cualquier naturaleza pasa por un medio, experimenta tres situaciones posibles: se transmite, se absorbe y/o se refleja. Es decir, la intensidad está dada por:

$$I = A + T + R$$

Éste es el principio básico del espectrofotómetro. El espectrofotómetro es un instrumento que sirve para medir, en función de la longitud de onda, la relación entre dos haces de luz, uno que pasa por la muestra y otro que no lo hace. En sí, el instrumento proyecta un haz de luz monocromática a través de la muestra y mide la cantidad de luz absorbida por la muestra. Esto nos permite obtener información de naturaleza de la muestra.

En la Figura 1.9, se presenta un diagrama muy simple de la operación de un espectrofotómetro.

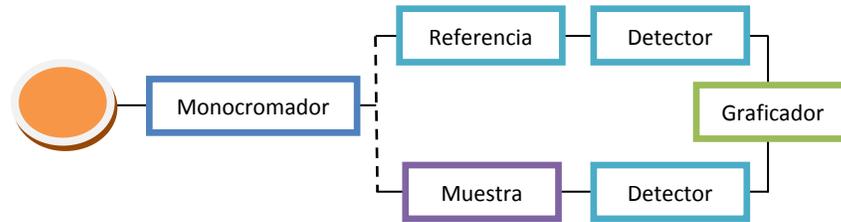


Figura 1.9. Diagrama de un espectrofotómetro de dos haces.

El círculo naranja representa la fuente de luz que puede ser una lámpara de Tungsteno. El haz pasa por un monocromador para realizar la selección de longitudes de onda a utilizar para después ser bipartido para hacer incidir los haces sobre la muestra y la referencia, que puede ser solo aire, solo agua o en sí el soporte de nuestra muestra.

El espectrofotómetro grafica la relación entre los dos haces detectados. Para el caso de la Absorción óptica, la Absorbancia está definida como:

$$A = -\log_{10} (I/I_0)$$

Donde la I es la intensidad de la luz transmitida con una longitud de onda específica λ y I_0 es la intensidad de la luz incidente. Cabe recordar que podemos relacionar la frecuencia (ν) y energía (E) de una onda con su longitud de onda (λ) de la siguiente manera:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

donde h es la constante de Planck ($h=6,62 \times 10^{-34}$ Js) y c la velocidad de la luz (3×10^8 m/s).

El proceso de absorción en un material se da cuando la frecuencia del haz incidente es resonante con una transición del estado base a uno excitado de los átomos en el sólido. Una fracción de esta intensidad es generalmente transformada en un fotón (emisión), en un plasmón (oscilaciones de los electrones de la banda de valencia) o puede ser perdida en un proceso no radiativo (calor). El proceso de absorción podemos dividirlo en dos tipos: la absorción interbanda y la absorción intrabanda. La primera se da cuando un electrón de la banda de valencia del material es promovido a la banda de conducción debido a la excitación de la onda electromagnética incidente; mientras que en el segundo caso, la transición del estado base al excitado se da dentro de la misma banda.

En una solución coloidal, cuando una partícula muy pequeña está bajo la acción de una onda electromagnética, sus electrones libres empiezan a oscilar a la misma frecuencia que la onda incidente, transformando esta energía en un proceso de absorción como ya se mencionó anteriormente. Todo material tiene una frecuencia a la cual existe la transición de sus electrones a estados excitados, y dicha frecuencia es característica de dicho material. Además, para partículas menores a 10 nm, se cree que solo el proceso de absorción domina el espectro óptico [30], es decir, efectos de dispersión no son presentados por estas partículas. Esto nos permite obtener información de la muestra que estamos analizando.

Capítulo 2

Método Experimental

2.1. El Método de Biosíntesis.

Como se mencionó anteriormente, la biosíntesis es un proceso donde se producen compuestos químicos con reactivos simplificados biológicos. Este tipo de síntesis ha demostrado ser capaz de producir pequeñas partículas metálicas y bimetálicas con buena dispersión de tamaños y formas, con base en la modificación de parámetros como el pH, la temperatura, la concentración del precursor o del reductor, o la misma selección del reductor, además de ser un método sencillo, de fácil reproducibilidad y sobre todo ecológicamente amigable.

La formación de nanopartículas de óxidos de hierro se llevará a cabo a partir de un tanino hidrolizable. Los taninos son sustancias presentes en las plantas y que tradicionalmente se extraían con una mezcla de agua y alcohol, para luego decantarlos y secarlas a baja temperatura. Se utilizaban principalmente para curtir pieles, como antisépticos o como antioxidantes.

Hoy en día, existen diferentes métodos sintéticos para la producción de taninos. Diferentes taninos han sido utilizados recientemente para la elaboración de partículas metálicas. Bulut y Özacar [31] sintetizaron nanopartículas de plata utilizando un tanino hidrolizable como agente reductor y estabilizador en solución acuosa, mezclando una solución de AgNO_3 y del tanino en cuestión con diferentes concentraciones, calentando a $70\text{-}80^\circ\text{C}$ por 30 minutos; obteniendo partículas del orden de $40\text{-}70$ nm de diámetro y concluyendo que aumentando la concentración del precursor las partículas son más grandes, y aunadamente, aumentando la concentración de ácido tánico disminuye el tamaño de partícula.

Sivaraman et al [32] obtuvieron nanopartículas de plata con diferentes diámetros (<22 nm) a temperatura ambiente utilizando diferentes concentraciones de ácido tánico; ajustando el pH de la solución a un valor de 8 con K_2CO_3 y agregando $2,95$ mM de AgNO_3 bajo agitación, concluyendo que el ácido tánico tiene funciones reductoras, estabilizadoras y organizadoras en la síntesis de nanopartículas, encontrando además que el tamaño de partícula es mayor cuando se aumenta la concentración de ácido tánico.

Dadosh [33] empleó una solución de citrato tri-sódico y ácido tánico como estabilizante a 60°C , mezclando con $0,74$ mM de AgNO_3 a la misma temperatura y dejando hervir por 20 minutos, obteniendo así nanopartículas de plata de entre $18\text{-}29$ nm de diámetro aumentando solo la concentración de ácido tánico, un resultado similar al obtenido por Sivaraman et al. Mühlfordt [34] empleó también citrato de sodio y ácido tánico como agentes reductor y estabilizador en la producción de

nanopartículas de oro con diámetro ($\phi \sim 5,7$ nm); mezclando esta solución con una solución de HAuCl_4 previamente calentada a una temperatura cercana al punto de ebullición y dejando hervir por 5 minutos. Sin embargo, en el caso de metales magnéticos (como el hierro, cobalto o níquel) escasos trabajos han sido realizados utilizando estas sustancias.

J. Iglesias et al [35] estudiaron la formación de complejos entre el Ácido Tánico y el Hierro, combinando una solución de polvo de hierro con ácido tánico y dejándola reaccionar por diversos periodos de tiempo. Encontraron que en las primeras horas de la reacción, el ácido tánico forma complejos hierro-tannates y además, existe una posible formación de partículas pequeñas de óxido u oxihidróxido de hierro según resultados de Espectroscopia Mössbauer. Sin embargo, la cantidad de *tannate* se incrementa con el tiempo de reacción hasta que la presencia de estas partículas es imperceptible.

Omoike, A. [36] estudió la adsorción de iones de Cu^{2+} - Zn^{2+} por nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ácido tánico. Sintetizó nanopartículas de magnetita por el método de coprecipitación agregando ácido tánico antes (Muestra MTAC) y después (MTAP) de la adición del reductor determinando el papel del ácido tánico en las partículas. Concluyó que adicionando el ácido tánico antes del reductor, el ácido es incorporado en las partículas; mientras que si es adicionado después del reductor el ácido es adsorbido en la superficie de las partículas antes formadas; lo que permite una actividad catalítica mayor que en MTAC.

A. Dutta y Swapan Dolui [37] reportan la producción de nanoestructuras de níquel utilizando etilenglicol y ácido tánico como agente reductor y envolvente. Ellos realizan la síntesis calentando arriba de 90°C el etilenglicol bajo agitación magnética e inyectando rápidamente una solución de ácido tánico en etilenglicol (0,02 y 0,04 M de ácido tánico) dejando hervir de 90 a 140°C y purgando con nitrógeno la reacción. Utilizando una concentración de ácido tánico de 0,04 M se producen grandes estructuras formadas por pequeños cristales de aproximadamente 4 nm de tamaño uniformemente distribuidos; mientras que para la concentración de 0,02 M de ácido tánico, muchas aglomeraciones y bultos son formados. Concluyen que el factor principal de la aglomeración de las partículas es la interacción magnética que busca minimizar la energía superficial, por lo que con una baja concentración de ácido tánico hay a una baja eficiencia del ácido para envolver las partículas y prevenir la aglomeración. Aumentando la cantidad de ácido tánico en la reacción, se incrementa la probabilidad de formar complejos Ni-Tánico, lo que implica una encapsulación de partículas de Ni por el ácido tánico, pasivándolas y evitando su colisión y acumulación.

En este trabajo, se utiliza sólo Ácido Tánico (TA) como agente reductor y estabilizador. Este tanino está formado por fenoles enlazados entre sí (Figura 2.1). Consta de un núcleo de glucosa ligado a cadenas de poligaliol, conteniendo 25 grupos fenólicos OH en su estructura; de los cuales solo 20 grupos orto-dihidroxifenil participan en la reacción formando quinonas y donando los electrones gracias a la acción quelante de los grupos hidroxilo adyacentes [32]. Por lo tanto, cada molécula de ácido tánico sería capaz de donar 20 electrones para llevar a cabo la

reducción de los cationes metálicos. De esta manera, la reorganización atómica dentro de los complejos formados puede facilitar la nucleación.

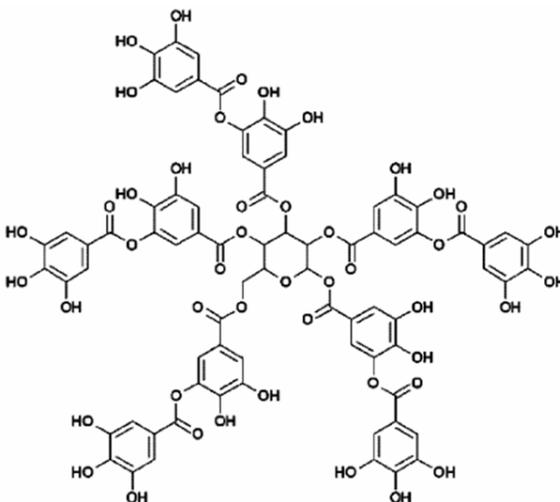


Figura 2.1. Estructura representativa de la molécula de ácido tánico [32].

El método utilizado para la producción de nanopartículas, es una modificación al seguido por R. Herrera et al [13] basado en el método de J. Gardea y G. Canizal [38,39]; y los detalles del procedimiento se dan a continuación.

2.2. Síntesis de Nanopartículas de Óxidos de Hierro

Reactivos a Utilizar

- Sulfato de Amonio de Hierro (III); $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
- Ácido Tánico ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$).
- Hidróxido de Sodio (NaOH).
- Todos los reactivos son diluidos utilizando Agua Destilada.

Método Experimental

La síntesis se realiza variando el pH de la solución. Se utiliza NaOH para dicha función. Se realizaron 8 muestras con diferentes valores de pH para determinar bajo qué condiciones se forman mejores partículas. Para cada una de las muestras, solo la cantidad de NaOH empleada para el control del pH varía; los demás parámetros quedan iguales.

Procedimiento:

- En agua destilada, 5 ml de 0,3 mM de ácido tánico (TA) es preparada y sometida a baño ultrasónico por 1 minuto. Esto, para homogeneizar la solución.

- El pH de la solución es modificado agregando una cantidad específica de NaOH con diferentes molaridades a los 5 ml de la solución de ácido tánico. Esta cantidad depende del pH final que se quiera obtener. En la Tabla 2.1 se muestra el pH adquirido de las soluciones en función de la cantidad y molaridad de NaOH utilizada. Seguido de esto, la nueva solución es sometida nuevamente a baño ultrasónico por 15 minutos.

<i>pH solución de TA</i>	<i>Concentración NaOH (M)</i>	<i>NaOH añadido (ml)</i>	<i>pH adquirido TA + NaOH</i>
3,9	0,2	0,2	8,7
4,0	0,05	0,3	10,6
4,2	0,05	0,4	11,2
4,1	0,05	0,5	11,2
4,2	0,05	0,6	11,6
4,0	0,1	0,7	12,3
4,0	0,1	0,1	12,6
4,0	0,1	0,5	13,3

Tabla 2.1. Cantidades de NaOH utilizadas. Se muestra el pH de la solución de ácido tánico antes y después de la adición del NaOH.

- Ahora 5 ml de una solución de 0,9 mM del Fe^{III} en agua destilada son agregados con una pipeta de vidrio. La solución cambia de color inmediatamente, tornándose de una tonalidad amarillenta a violeta, según el pH fijado.

- Por último la solución coloidal es sometida a baño ultrasónico por 20 minutos y centrifugada a 5000 rpm y 21°C por 20 minutos para decantar los sedimentos que puedan existir. El sobrenadante es retirado, almacenado en viales de vidrio y etiquetado para su posterior caracterización.

El pH de las soluciones fue nuevamente medido después de este último paso. Los resultados se muestran en la Tabla 2.2. Las muestras se etiquetaron con relación a su pH final.

<i>Muestra</i>	<i>pH</i> <i>TA + NaOH</i>	<i>pH final</i> <i>TA + NaOH + Fe^{III}</i>
3	8,7	3,87
6	10,6	6,19
7	11,2	7,52
8	11,2	8,59
9	11,6	9,63
11	12,3	11,53
12	12,6	12,07
13	13,3	13,09

Tabla 2.2. pH de las soluciones en diferentes etapas.

Inmediatamente terminado el proceso, las soluciones fueron caracterizadas vía Espectroscopia de Absorción durante una hora en intervalos de 10 minutos. Una hora después de terminado el proceso, muestras para microscopia electrónica fueron preparadas, utilizando

rejillas de cobre Holey Carbon de 300 mesh SPI dejando caer una gota de la solución sobre la rejilla y dejando secar antes de ser analizadas.



Figura 2.2. Soluciones coloidales producidas a diferente valor de pH. Se observa el cambio de coloración, debido posiblemente a diferente distribución de nanopartículas.

En la Figura 2.2 se exhiben las soluciones terminadas con diferentes valores de pH. Se puede observar el cambio en la coloración de las soluciones indicando diferentes tamaños y formas de las nanopartículas embebidas.

Capítulo 3

Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de nanopartículas de óxidos de hierro producidas por bio-reducción. Las partículas fueron estudiadas por Espectroscopia de Absorción Óptica y Microscopia Electrónica de Transmisión. La caracterización óptica fue realizada con un Espectrofotómetro Cary 5000 de doble haz cada 10 minutos después de terminar el procedimiento de producción. Se realizó la medición en un rango de 300 a 900 nm utilizando como blanco (solución de referencia) ácido tánico y NaOH en agua. La caracterización estructural fue llevada a cabo en un Microscopio JEOL2010FEG, utilizando rejillas de cobre. La preparación de la muestra para Microscopia se hizo una hora después de terminado el procedimiento de síntesis, dejando caer una pequeña gota de la solución sobre la rejilla y

dejándola secar por 24 horas. Se presentan a continuación, cada uno de los casos de manera individual, dando detalles de los resultados obtenidos.

- Muestra 13

En esta muestra se obtuvo un valor final de pH igual a 13.04. En la Figura 3.1 se presenta la solución coloidal así como su respectivo espectro de absorción óptica. La solución presenta un color amarillo que cambia según el pH final y/o el tamaño de las partículas inmersas en la solución. La solución fue medida durante 1 hora en intervalos de 10 minutos una vez terminado el método de síntesis, notándose un decremento en la intensidad de las bandas de absorción respecto al tiempo transcurrido.

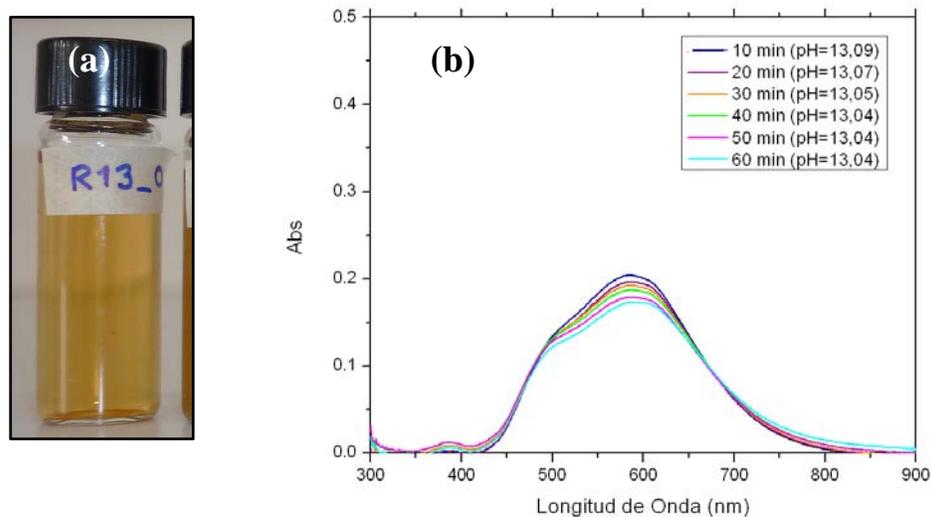


Figura 3.1. (a) Solución coloidal preparada a pH=13, (b) Espectro de absorción de la solución con una $\lambda_{\text{máx}}$ a 500 y 590 nm.

El espectro de absorción obtenido se compone por principalmente por dos bandas de absorción de relativamente alta intensidad, así como una pequeña banda de absorción en 382 nm que puede corresponder al plasmón de resonancia de partículas metálicas. La banda de máxima absorción se situó en 585 nm a los 10 minutos de terminado el método de síntesis, recorriéndose a 590 nm al cabo de una hora, mientras que su intensidad fue decreciendo en este lapso.

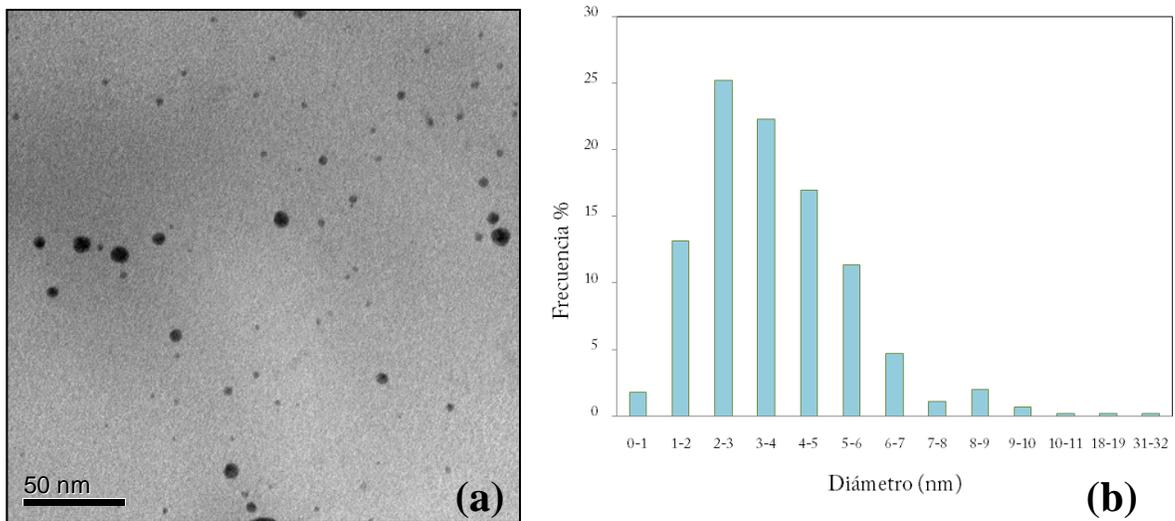


Figura 3.2. (a) Micrografía de nanopartículas de óxidos de hierro sintetizadas a pH 13, (b) Histograma de tamaños.

La Figura 3.2 corresponde a una micrografía de TEM de las nanopartículas obtenidas a este pH y su respectivo histograma de diámetro de partícula contra su frecuencia en porcentaje del total de partículas medidas. Cabe mencionar que el conteo de partículas y los datos de tamaño se realizaron con ayuda del Software “ImageJ”. Con base en el

histograma, el diámetro de partícula con mayor frecuencia en esta muestra es de 2-3 nanómetros; sin embargo, existe una dispersión de tamaños amplia, encontrando partículas de hasta 32 nanómetros pero la mayor parte de las nanopartículas caen en un rango menor a 10 nanómetros de diámetro. Puede observarse de igual forma, que las partículas tienen una forma aproximadamente esférica, con algunas excepciones poco marcadas, por lo que micrografías de alta resolución resultan necesarias para confirmar la geometría de la partícula así como el tipo de estructura que presentan.

La Figura 3.3a corresponde a una micrografía de alta resolución de una nanopartícula que presenta al menos tres maclas que pueden distinguirse por el cambio de dirección de sus planos atómicos. La Figura 3.3b es la Transformada Rápida de Fourier (FFT) de la zona indicada en la micrografía, la cual es un algoritmo matemático de la imagen 3.4a y que nos genera un patrón equivalente al patrón de difracción de electrones que obtendríamos *in vivo* en el microscopio electrónico. Con base en esta transformada de Fourier realizada con el Software “Digital Micrograph” podemos medir las distancias interplanares de la partícula, y con la ayuda del programa DPIP desarrollado en el IFUNAM, se determina a qué planos corresponde cada punto en el patrón y el tipo de fase del óxido.

Las distancias medidas directamente de la FFT de la partícula son $d_1 = 2,4779 \text{ \AA}$ y $d_2 = 2,463 \text{ \AA}$ y el ángulo entre planos es de $76,22^\circ$. En la sección de anexos *Tablas B* se presentan las tablas de rayos X utilizadas para este análisis, además de las *Tablas A* con los resultados del programa DPIP. En la Tabla A.1 donde se muestran los resultados calculados para esta partícula. Las distancias que mejor concuerdan con las mediciones corresponden a los planos (040) y (-111) de la fase α -FeOHH (goethita) con eje de zona [101] y además, el delta en el ángulo es muy pequeño.

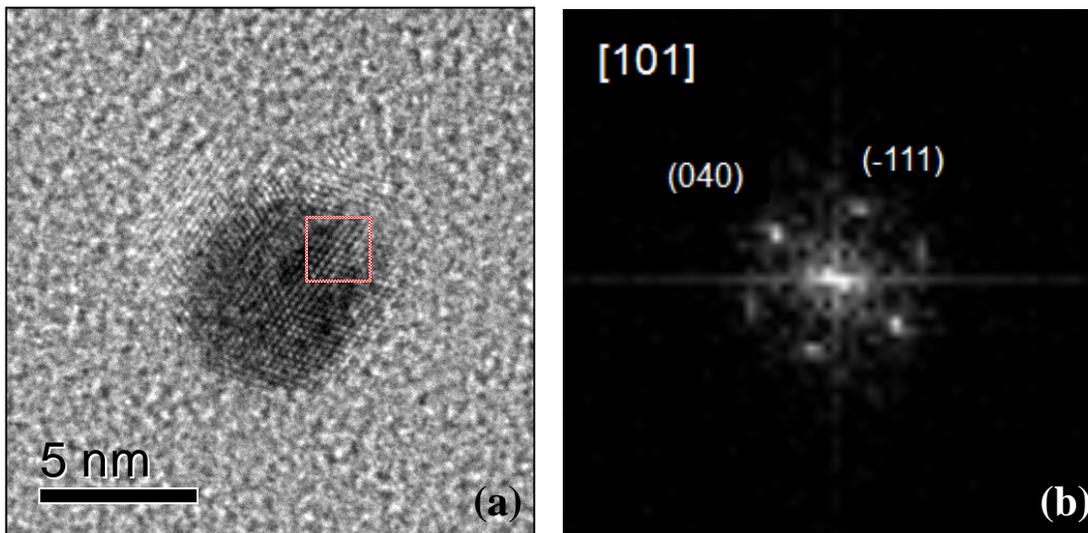


Figura 3.3. (a) Nanopartícula de α -FeOOH (goethita) sintetizada a pH=13 orientada en el eje de zona [101], (b) Transformada Rápida de Fourier de la imagen.

En Figura 3.4a se aprecian diferentes planos de la partícula. Las distancias medidas son $d_1 = 2,3612 \text{ \AA}$ y $d_2 = 2,3612 \text{ \AA}$ y el ángulo entre planos es de $53,01^\circ$. Las distancias y ángulo se aproximan a los planos (4-

41) y (3-3-4) del óxido $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$ (wustita) con eje de zona [110] como se muestra en la Tabla A.2.

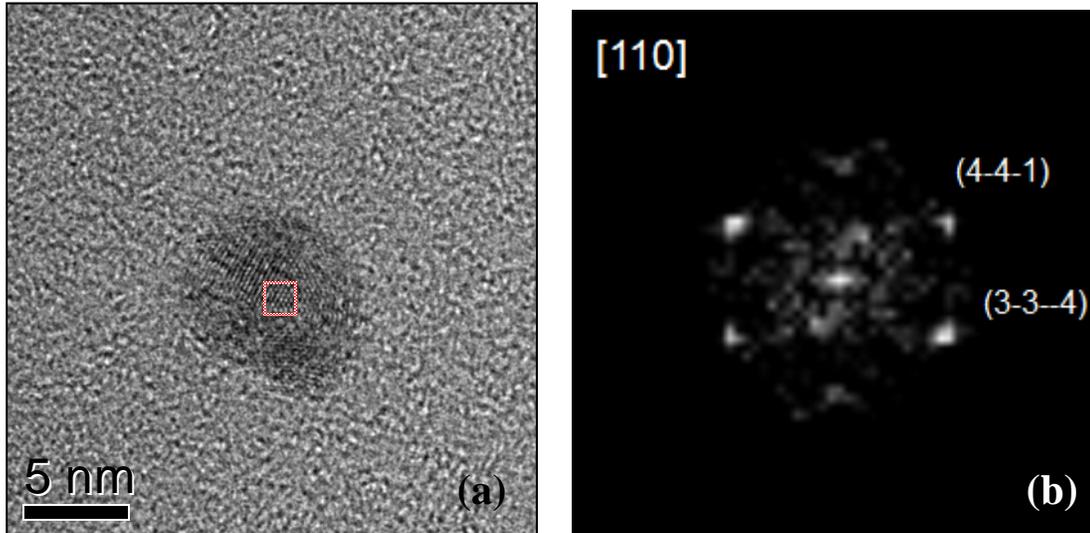


Figura 3.4. (a) Nanopartícula de $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$ (wustita) sintetizada a $\text{pH}=13$ orientada en el eje de zona [110], (b) Transformada Rápida de Fourier de la imagen.

En la Figura 3.5a nuevamente, se hizo uso de la Transformada de Fourier para la determinación de los planos atómicos y la fase de la nanopartícula. Las distancias medidas son $d_1 = 2,5593 \text{ \AA}$ y $d_2 = 2,2624 \text{ \AA}$ y el ángulo entre planos es de $75,93^\circ$. Los planos correspondientes son (1-1-1) y (-12-1) de la fase $\alpha\text{-FeOOH}$ como se muestran en la Tabla A3 de los Anexos. Del producto cruz de estos planos, podemos determinar el eje de zona mencionado.

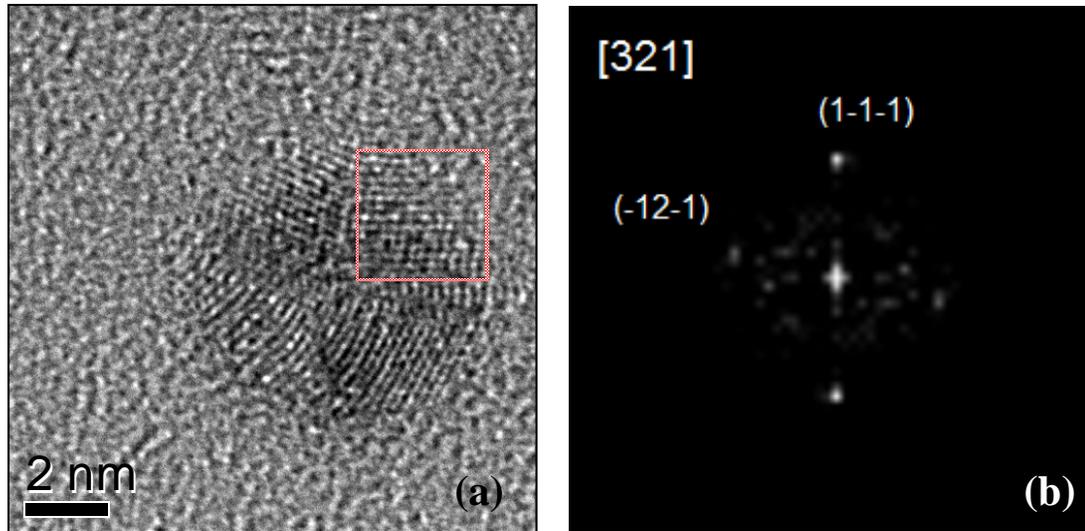


Figura 3.5. (a) Nanopartícula de α -FeOHH(goethita) sintetizada a pH=13 orientada en el eje de zona [321] en la zona seleccionada, (b) Transformada Rápida de Fourier de la imagen.

Se realizó también un histograma de las fases de óxido de hierro encontradas en la muestras, con base en la información de la FFT de las micrografías HRTEM y comparando con tablas de rayos X de diferentes óxidos de hierro. Este histograma se presenta en la Figura 3.6 y se grafican las fases de los óxidos contra su frecuencia de aparición en la muestra. La estructura predominante en la muestra es α -FeOOH que corresponde al mineral Goethita, al igual que hematita, maghemita y otros óxidos-hidróxidos. Partículas de Fe puro no se encontraron, por lo que podría generalizarse que solo nanopartículas de óxidos de hierro están presentes en esta solución.

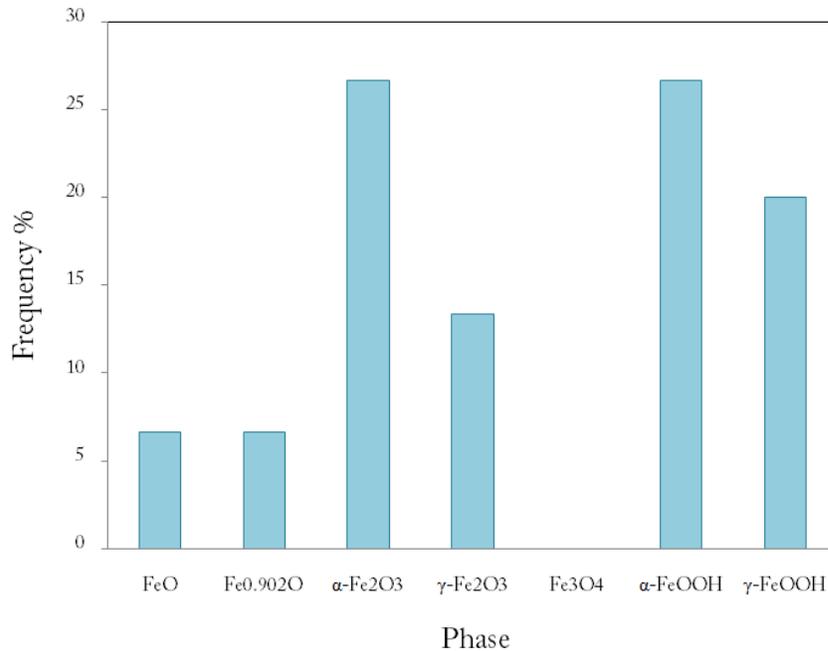


Figura 3.6. Histograma de fases encontradas en la solución a pH=13. Hay diversidad en el tipo de estructura de las nanopartículas; sin embargo, todas corresponden a óxidos de hierro.

Existen también aglomeraciones de partículas pequeñas en la muestra. Como puede apreciarse en la Figura 3.7a, se forman masas que a baja magnificación parecen unión de partículas grandes (del orden de 50 nm). Sin embargo, con ayuda de micrografías de alta resolución como la mostrada en la Figura 3.7b notamos que estas masas son formadas por partículas muy pequeñas del orden de 5 nm.

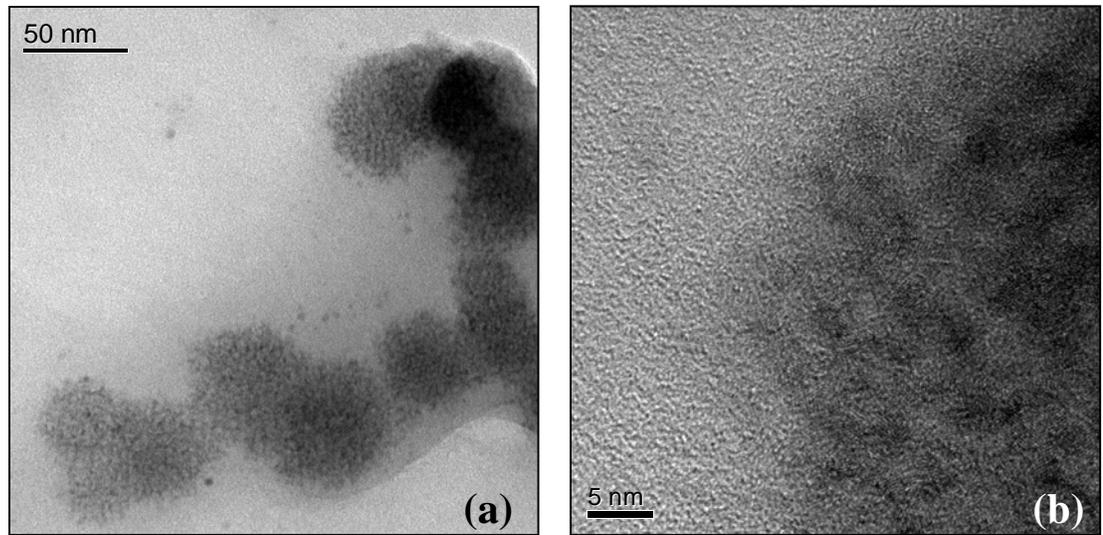


Figura 3.7. Micrografías de un aglomerado de partículas.

- Muestra 12

En la Figura 3.8 se muestra la solución coloidal con un pH al final del proceso de 12,07 y de 11.76 una hora después (Muestra 12); al igual que su espectro de absorción. Podemos notar el cambio de coloración (más oscura) con respecto a la solución anterior, que puede ser debido al cambio en el tamaño y/o estructura de las partículas inmersas. De igual manera, se obtuvo el espectro de absorción óptica cada 10 minutos durante una hora después de terminado el método de síntesis. El máximo de absorción se mantuvo en 554 nm y no presentó algún corrimiento durante la medición, pero si un pequeño incremento en la intensidad. Puede aún notarse ligeramente el máximo a 380 nm aproximadamente que se presentó en la solución anterior.

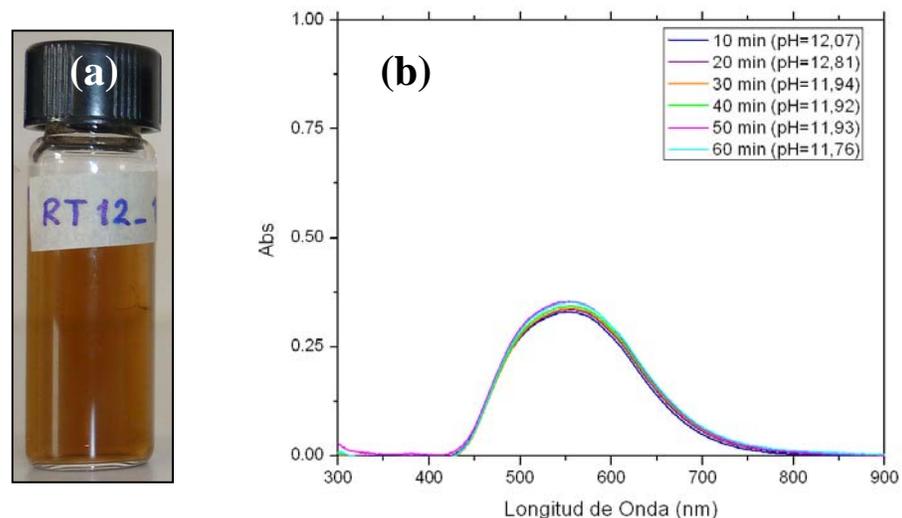


Figura 3.8. (a) Solución coloidal preparada a pH=11,76, (b) Espectro de absorción de la solución con una $\lambda_{\text{máx.}}$ a 554nm.

La Figura 3.9 es una micrografía TEM con el respectivo histograma de tamaños de las nanopartículas. El diámetro de partícula más prominente es entre 2 y 3 nanómetros, pero la distribución de tamaños es menos ancha que en el caso de la muestra anterior (Muestra 13). Además, nanopartículas mayores a 8 nm no fueron encontradas.

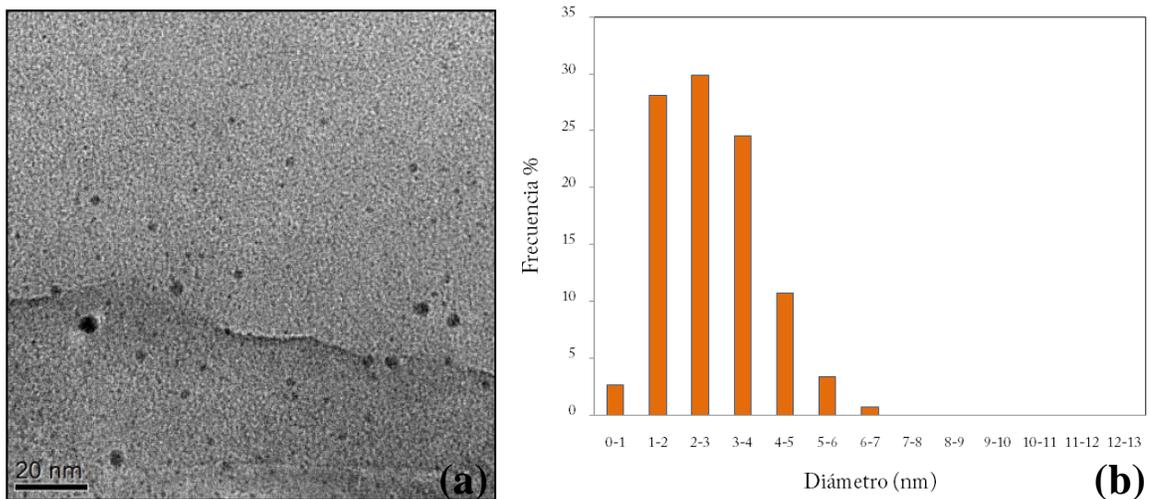


Figura 3.9. (a) Micrografía de nanopartículas de óxidos de hierro sintetizadas a pH 11,76, (b) Histograma de tamaños.

En las siguientes dos Figuras, 3.10 y 3.11, se muestran micrografías de alta resolución de nanopartículas representativas de esta muestra y la respectiva Transformada Rápida de Fourier de la zona seleccionada. Es importante destacar que hay que “acotar” el área a la cual se le aplicará este algoritmo, puesto que de esta manera se obtendrá información sólo de dicha zona y no de toda la imagen, lo que podría ocasionar imprecisiones en la medición.

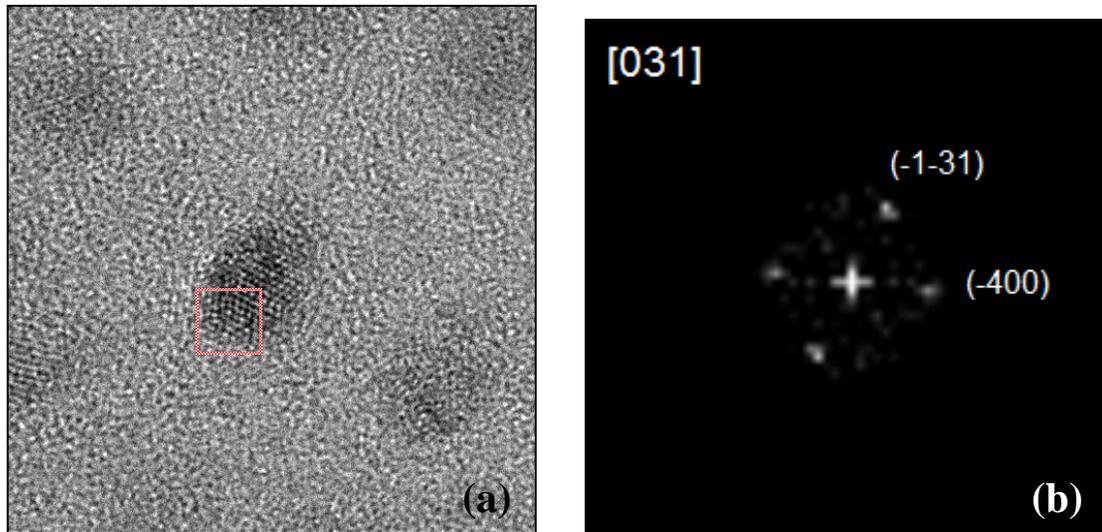


Figura 3.10. Nanopartícula de Magnetita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) orientada en el eje de zona [031]. (a) Micrografía de Alta Resolución donde se aprecian varias maclas (b) Transformada Rápida de Fourier de la imagen.

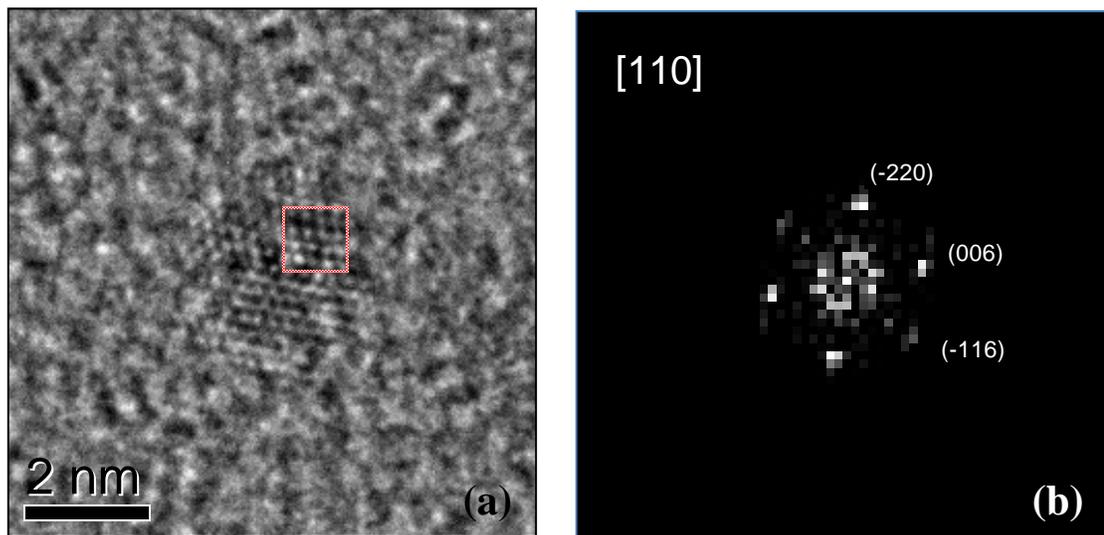


Figura 3.11. Nanopartícula de FeO orientada en el eje de zona [110]. (a) Micrografía de Alta Resolución. Pueden apreciarse diferentes orientaciones de los planos (b) FFT de la imagen.

En ambas imágenes, podemos notar que las partículas se forman con diferentes orientaciones de sus planos, es decir, tienen diversas formas geométricas. Las distancias medidas en la Figura 3.10.b son $d_1 = 2,1355 \text{ \AA}$, $d_2 = 2,3219 \text{ \AA}$ y el ángulo entre planos es de $72,46^\circ$. Con la Tabla A.4 en la sección de Anexos podemos elegir la estructura con menor delta en el ángulo, que corresponde a los planos (-400) y (-1-31) de una fase de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), con un eje de zona [013].

Para el caso de la partícula en la Figura 3.11, las distancias son $d_1 = 2,0652 \text{ \AA}$, $d_2 = 2,0644 \text{ \AA}$, $d_3 = 2,1053 \text{ \AA}$ y los ángulos entre planos son de 90° y $25,56^\circ$. Con base en los resultados en la Tabla A.5 de los anexos, el menor delta corresponde a los planos (-220), (006) y (-116) de la fase FeO (wustita), orientada en el eje de zona (110).

La Figura 3.12, expone el histograma de fases de las nanopartículas de esta muestra en porcentaje de las partículas analizadas. Nuevamente, no se encontraron partículas de Fe puro, y las fases predominantes son Fe_3O_4 y FeO; sin embargo, continúa estando presentes los óxidos hidróxidos FeOOH. En las micrografías de la Figura 3.13 se muestran aglomeraciones de partículas que llegan a dificultar tanto el conteo de partículas como la determinación de la estructura, pero nuevamente se aprecia que estos aglomerados están formados por la unión de muchas partículas pequeñas.

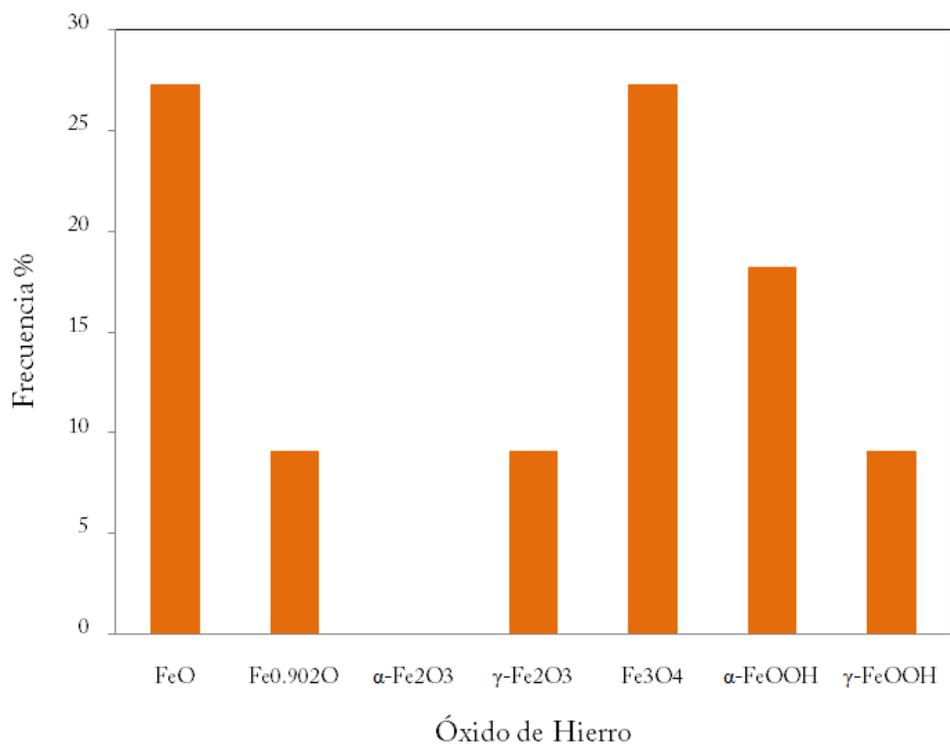


Figura 3.12. Histograma de fases encontradas en la solución a pH=11,76. La fase predominante es Fe₃O₄ y FeO.

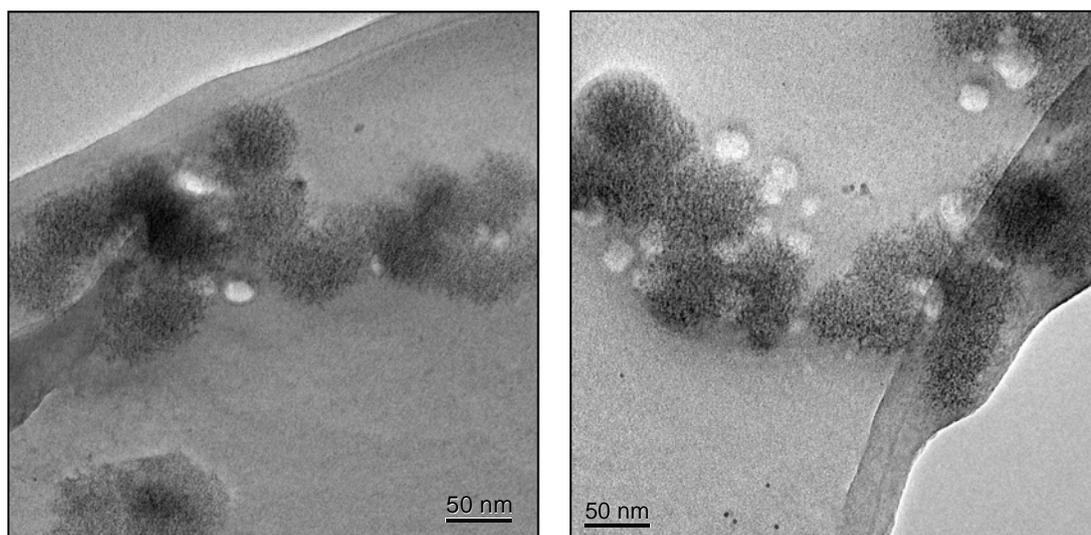


Figura 3.13. Micrografías a baja magnificación de las partículas sintetizadas a pH 11,76. Se observan aglomeraciones de partículas.

- Muestra 11

El pH de la solución coloidal realizada comenzó en 11,53 y al cabo de una hora se estableció en 11,23. Este valor puede aproximarse a 11 y diferenciar de la muestra anterior que se aproxima más a un pH=12. De nueva cuenta se presentan en la Figura 3.14 la solución elaborada y su espectro de absorción notándose el cambio en la coloración respecto a las otras dos soluciones.

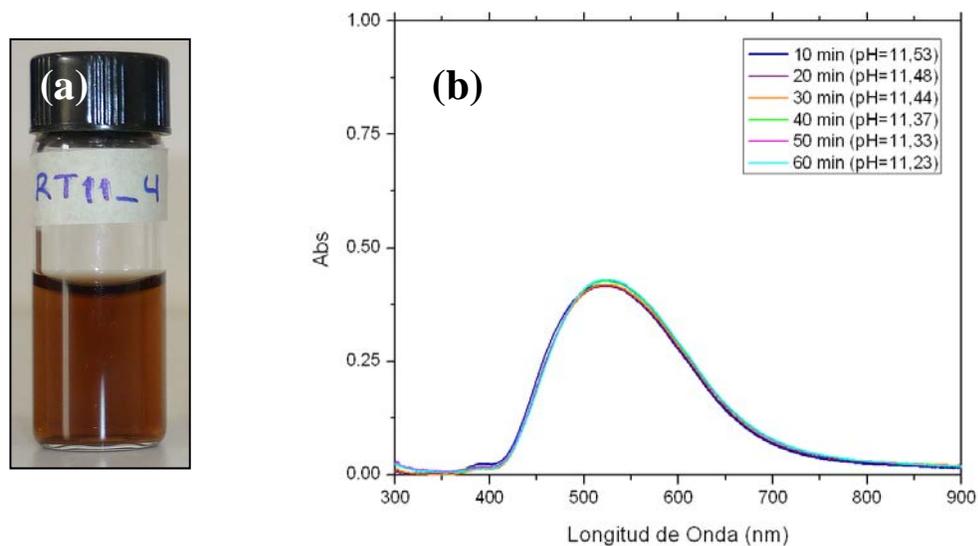


Figura 3.14. (a) Solución coloidal preparada a pH=11,23, (b) Espectro de absorción de la solución con una $\lambda_{\text{máx.}}$ a 523nm.

El máximo de absorción al terminar la síntesis está ubicado en 520 nm, sin embargo, al cabo de una hora tuvo un corrimiento a 523 nm, seguido de un muy ligero incremento en su intensidad. Nuevamente, se aprecia la banda en aproximadamente 385 nm. Como puede notarse, este espectro es más simétrico y más intenso respecto a los dos anteriores. Se

espera por ello que las nanopartículas obtenidas en esta muestra sean de mayor tamaño y con una distribución de tamaños más amplia.

La Figura 3.15 corresponde a una micrografía de TEM de la muestra, con su respectivo histograma de tamaños. Se exhibe que el tamaño preferencial es mayor a las anteriores síntesis, de 4 a 5 nm, mostrando una distribución más ancha. Pese a esto, todas las nanopartículas encontradas caen en un rango menor a los 13 nanómetros.

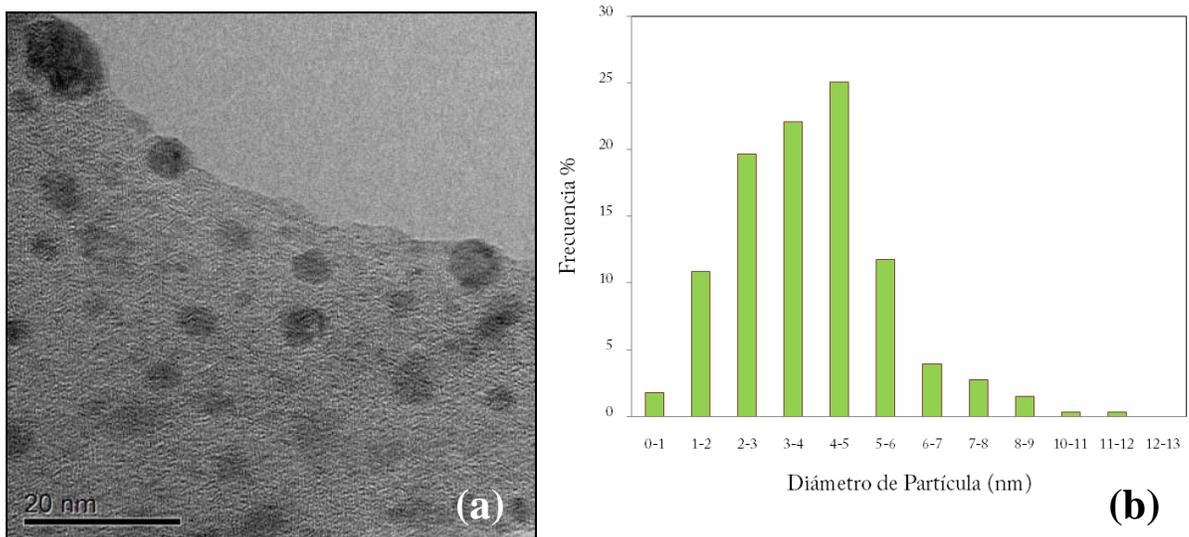


Figura 3.15. (a) Micrografía de TEM de nanopartículas de óxidos de hierro sintetizadas a pH=11,23; (b) Histograma de tamaños.

A continuación, micrografías son mostradas en las Figuras 3.17; 3.18 y 3.19 de partículas producidas en esta muestra y las respectivas Transformadas de Fourier de las zonas seleccionadas, con las cuales se determina el tipo de estructura formada.

En la Figura 3.16, la nanopartícula tiene distancias interplanares son $d_1 = 2,4885 \text{ \AA}$, $d_2 = 2,9729 \text{ \AA}$, $d_3 = 2,7537 \text{ \AA}$ y los ángulos entre planos son de $58,13^\circ$ y 70° que coinciden con una fase $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$ cuyos planos corresponden a (-150), (330) y (-240), orientada en el eje de zona [001].

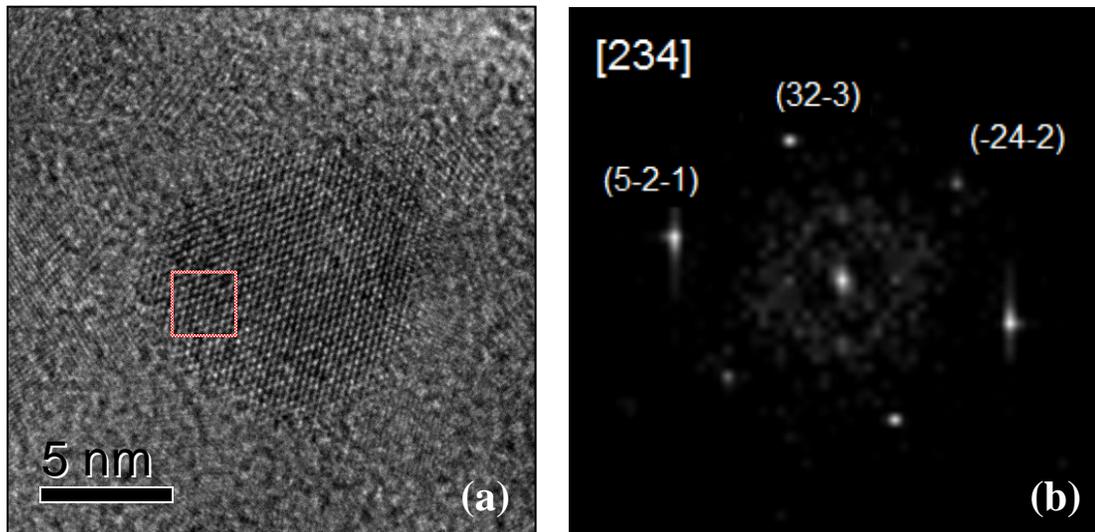


Figura 3.16. (a) Nanopartícula de $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$ orientada en el eje de zona [234] (ver Anexo A.6), (b) Transformada Rápida de Fourier de la imagen.

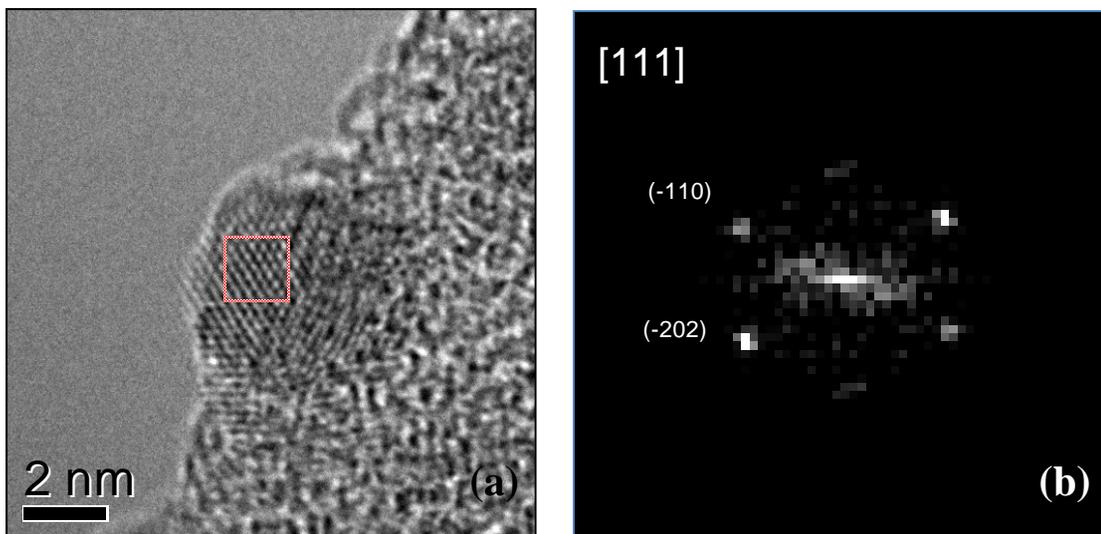


Figura 3.17. (a) Nanopartícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ orientada en el eje de zona [111], (b) Transformada Rápida de Fourier de la imagen.

La partícula en la Figura 3.17 corresponde a la fase γ -FeOOH en el eje de zona [143] cuyos planos cristalográficos son el (1-11), (-301) y (-410), tiene una morfología casi esférica (ver anexo Tabla A.7). Sin embargo, la partícula en la Figura 3.18 parece cúbica; es vista desde el eje de zona [010] y corresponde al óxido hidróxido α -FeOHH (Tabla A.8).

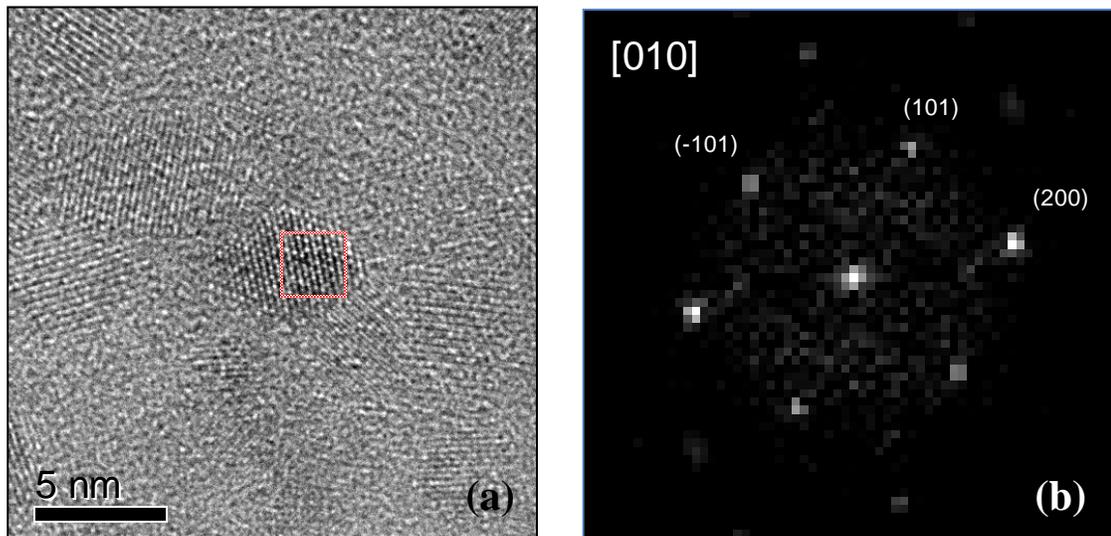


Figura 3.18. Nanopartícula de α -FeOHH orientada en el eje de zona [010]. (a) Micrografía de Alta Resolución, se observa una morfología casi cúbica (b) Transformada Rápida de Fourier de la imagen.

El histograma presentado en la Figura 3.19 pertenece a las fases encontradas en la muestra en términos de su frecuencia de aparición. En este caso, la fase con mayor frecuencia de aparición es la de la maghemita (γ -Fe₂O₃), pero aún siguen presentes muchas más fases.

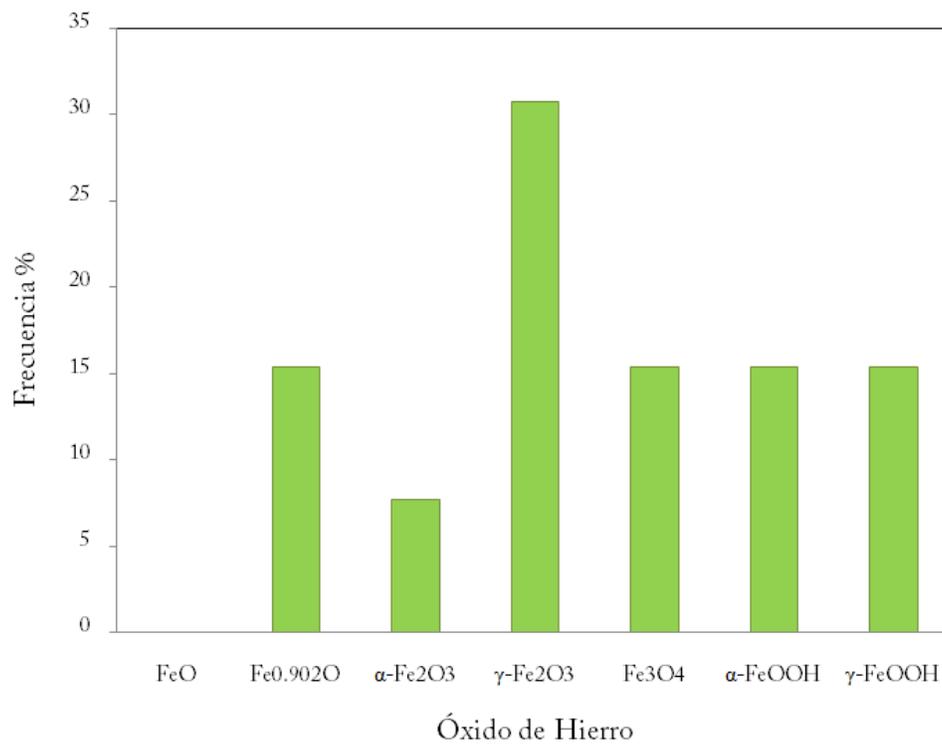


Figura 3.19. Histograma de fases encontradas en la solución a pH=11,23. La fase predominante es maghemita.

- Muestra 9

En la Figura 3.20, se muestra la solución coloidal producida con pH final de 9.26 y su espectro de absorción medido cada 10 minutos por 1 hora. Se muestra nuevamente el decremento en el valor de pH según el tiempo transcurrido. El máximo de absorción al terminar el método de síntesis es de 507 nm, recorriéndose a 513 nm al cabo de una hora e incrementado ligeramente su intensidad durante este lapso de tiempo. El espectro es un tanto asimétrico, tal vez debido a posibles bandas “escondidas” en ~440 y ~400 nm; además de ser mucho más intenso en los casos anteriores.

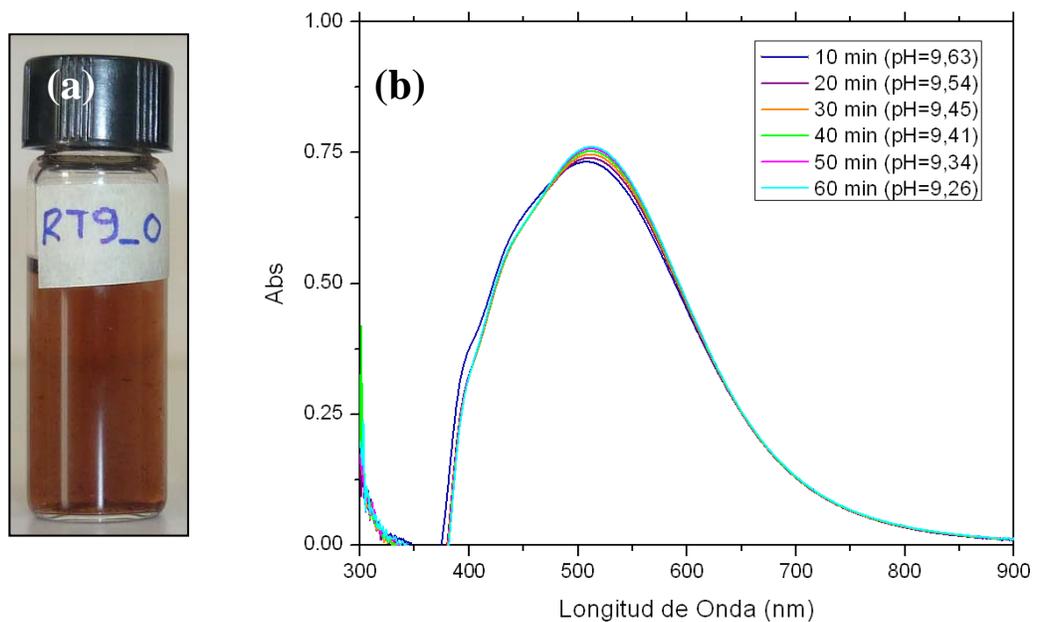


Figura 3.20. (a) Solución coloidal preparada a pH=9,26, (b) Espectro de absorción de la solución con una $\lambda_{\text{máx}}$ a 513nm.

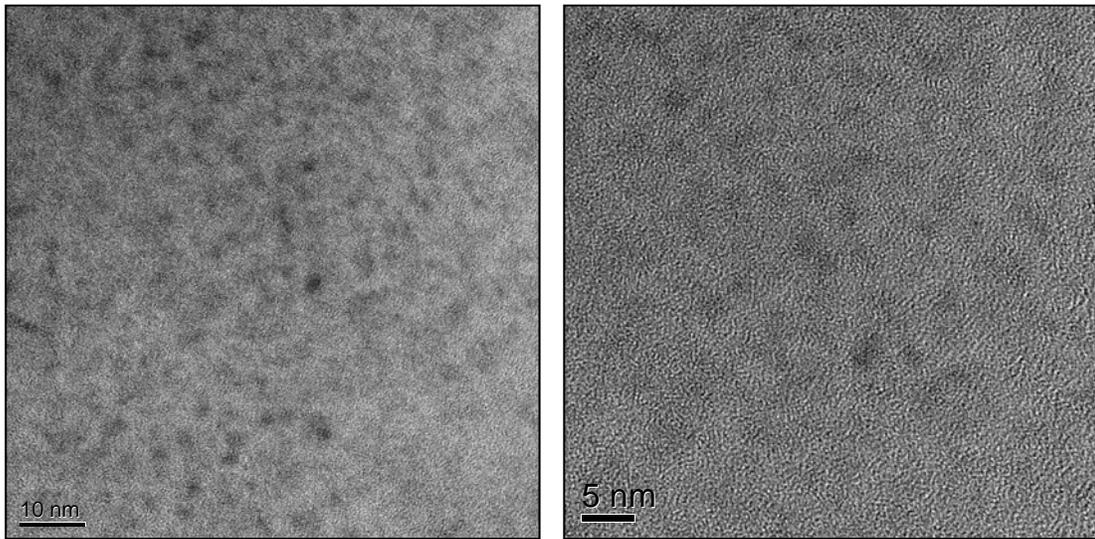


Figura 3.21. Vista general de partículas sintetizadas a pH=9,26.

En la Figura 3.21 se observan dos micrografías de baja magnificación de algunas partículas encontradas. En esta muestra, al igual que en las posteriores, la mayoría de las partículas se encontraron aglomeradas, lo que dificulta la realización de un histograma de tamaños.

La Figura 3.22 y 3.23 muestran cúmulos de partículas aglomeradas donde puede apreciarse que estos cúmulos están formados de pequeñas partículas menores a 5 nanómetros, pero que debido a su amontonamiento es casi imposible determinar la forma y estructura de estas partículas.

No obstante, aunque pocas, se encontraron partículas aisladas en los alrededores de estas acumulaciones con un diámetro preferente entre **3 y 4 nanómetros**; a las cuales se les determinó el tipo de estructura por medio de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) de la imagen. En la Figura 3.24 se presenta el histograma de diámetro de partícula para esta muestra.

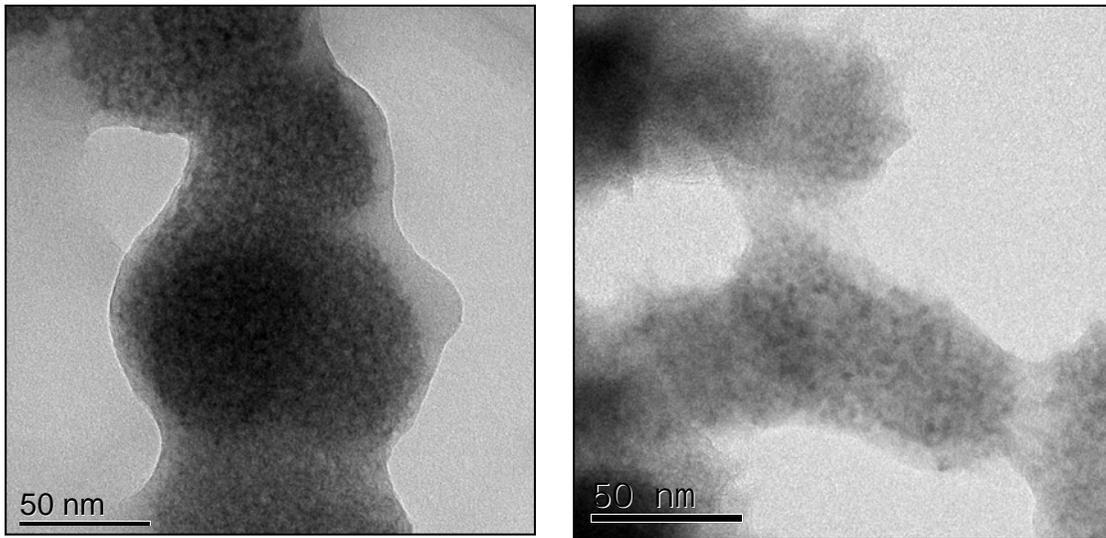


Figura 3.22. Acumulaciones de partículas. A baja magnificación da la impresión de ser una solo partícula de ~50 nm; sin embargo, al aumentar la magnificación podemos darnos cuenta que son muchas partículas pequeñas pegadas.

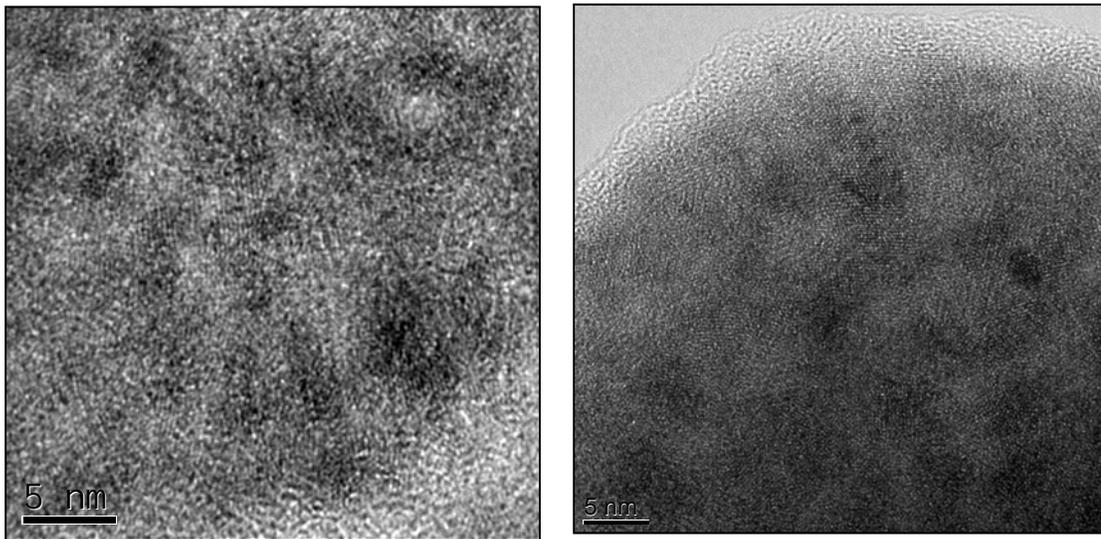


Figura 3.23. Imágenes a alta resolución de los cúmulos observados en la muestra. Puede verse que están formados por cristales muy pequeños del orden de 5 nm.

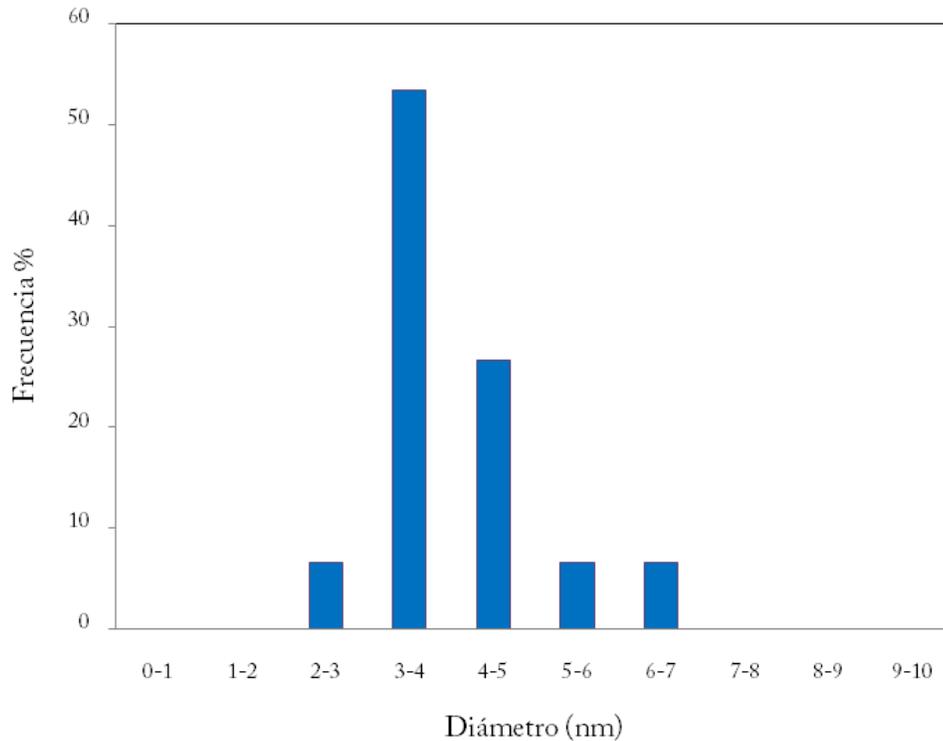


Figura 3.24. Histograma de diámetro de partícula para la muestra 9, sintetizada con un valor final de pH=9,26. Podemos observar que la dispersión de tamaño es muy angosta debido al bajo número de partículas analizadas.

En la Figura 3.25 se presenta una micrografía de una partícula de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) orientada en el eje de zona [100] cuyos puntos en la FFT corresponden a los planos cristalográficos (400), (202) y (004), según los resultados mostrados en la Tabla A.9 del Anexo.

Con base en las pocas partículas encontradas, se realizó un histograma de las fases encontradas. La mayoría de las partículas caracterizadas corresponden a la fase de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); sin embargo, el conteo de partículas fue muy bajo, por lo que no podemos asegurar que esta fase está

sea la más predominante de toda la muestra, puesto que se hallaron también partículas de otros óxidos e hidróxidos.

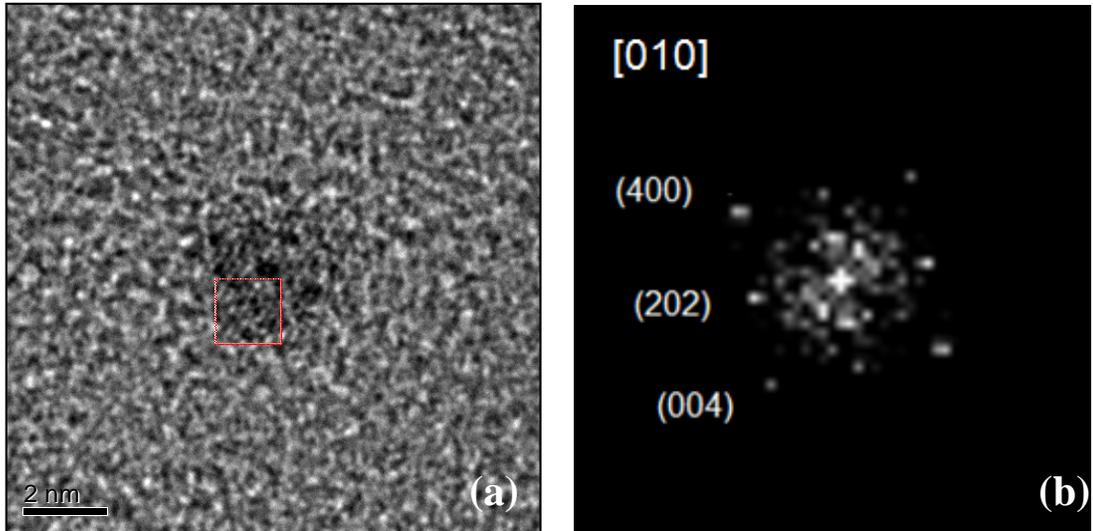


Figura 3.25. Nanopartícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizada a $\text{pH}=9,26$ y orientada en el eje de zona [010]. (a) Micrografía HRTEM, (b) su Transformada de Fourier.

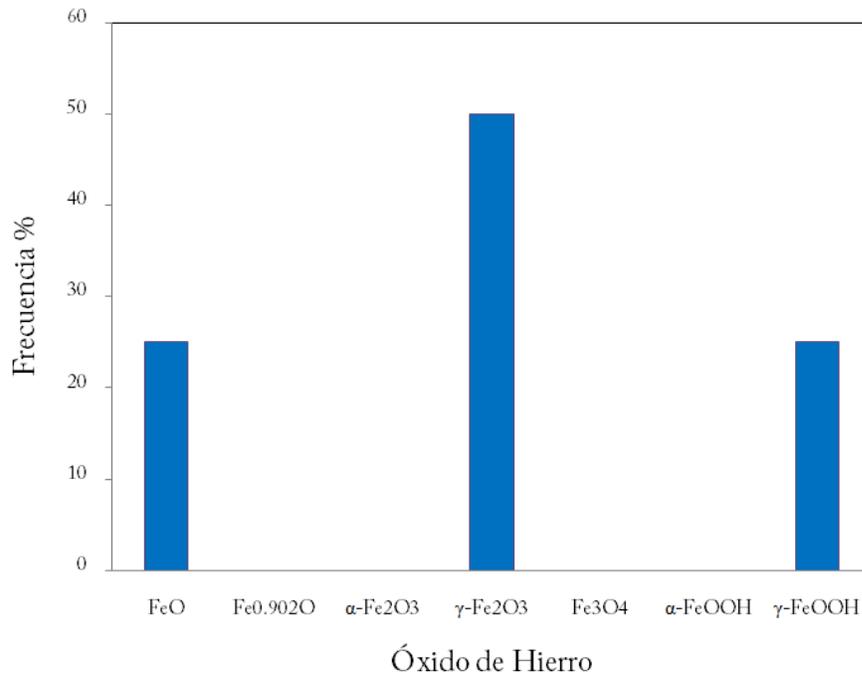


Figura 3.26. Histograma de fases encontradas en la muestra a $\text{pH}=9,26$.

- Muestra 8

Se muestran a continuación los resultados de la solución coloidal cuyo pH al término de la síntesis es de 8,61 y de 8,05 al cabo de una hora. El espectro de absorción óptica tomado y la solución se muestran en la Figura 3.27. Se empieza a notar ya un cambio más significativo en el color de la solución con respecto a las anteriores; un tono café-violeta empieza a marcarse en la solución.

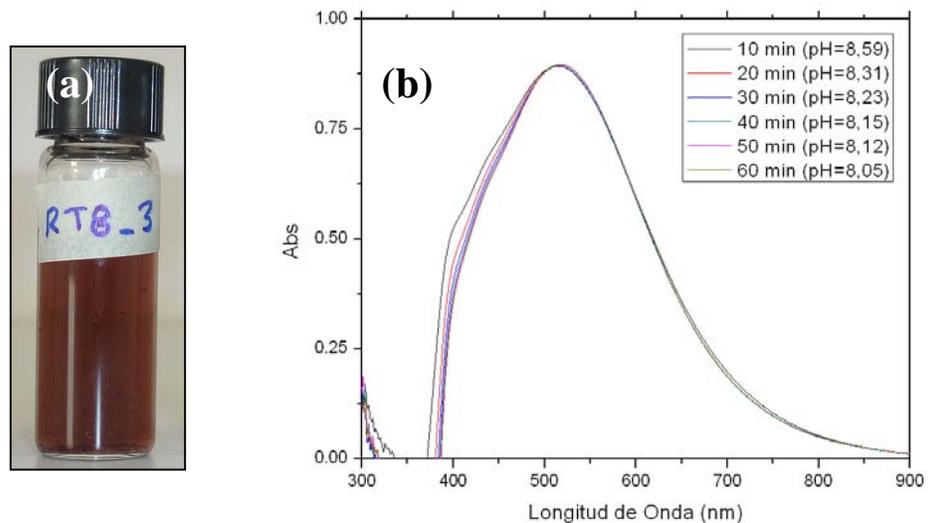


Figura 3.27. (a) Solución coloidal preparada a pH=8,05, (b) Espectro de absorción de la solución con una $\lambda_{\text{máx}}$ a 516nm.

Respecto al espectro de absorción, la forma es muy parecida al del mostrado en la Figura 3.20; sin embargo, el máximo de absorción está recorrido a 516 nm (hacia el infrarrojo) y se mantuvo constante durante la hora que duró la medición. La forma también es asimétrica y parece formarse por más bandas de absorción, en ~440 nm y ~405 nm. La intensidad no obstante, se mantuvo casi constante durante el análisis.

Los resultados de la caracterización por microscopía electrónica nos muestran que existen muchas acumulaciones parecidas al caso anterior (solución pH 9,26). La Figura 3.28a corresponde a una micrografía de TEM de la muestra. Podemos observar que existe aglomeración de partículas. Sin embargo, también se encontraron partículas dispersas en la muestra. Podemos darnos cuenta, que la partículas en la Figura 3.28b tienen un diámetro en promedio menor a los 10 nanómetros.

Con respecto al aglomerado, podemos confirmar que se trata de óxidos de hierro por medio de un espectro de EDS tomado en esa área. Este espectro se exhibe en la Figura 3.29.

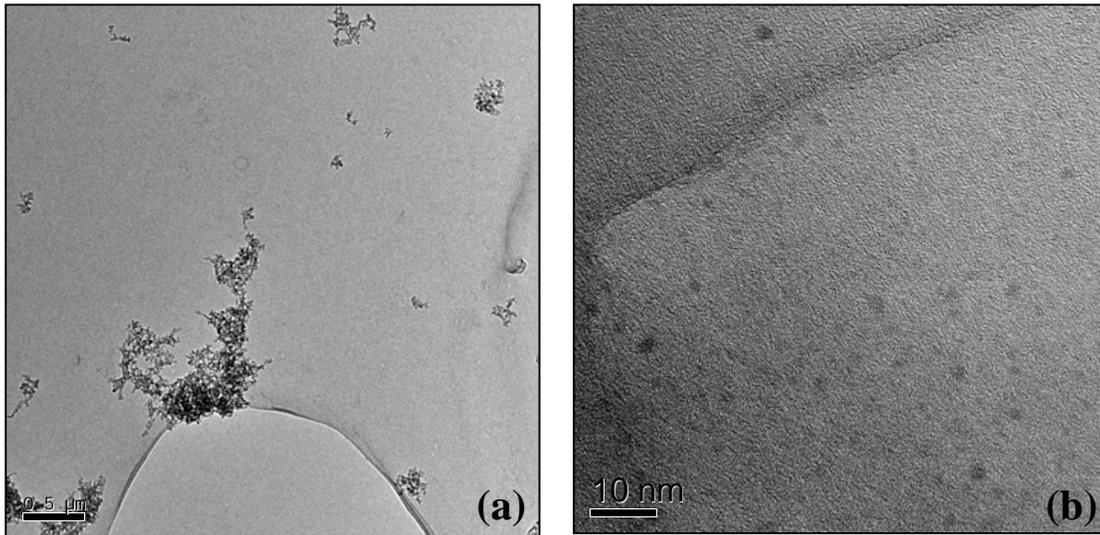


Figura 3.28. Nanopartículas sintetizadas a un pH=8,05. (a) Micrografía a baja amplificación, observamos aglomeración de partículas, (b) Partículas dispersas encontradas en la muestra.

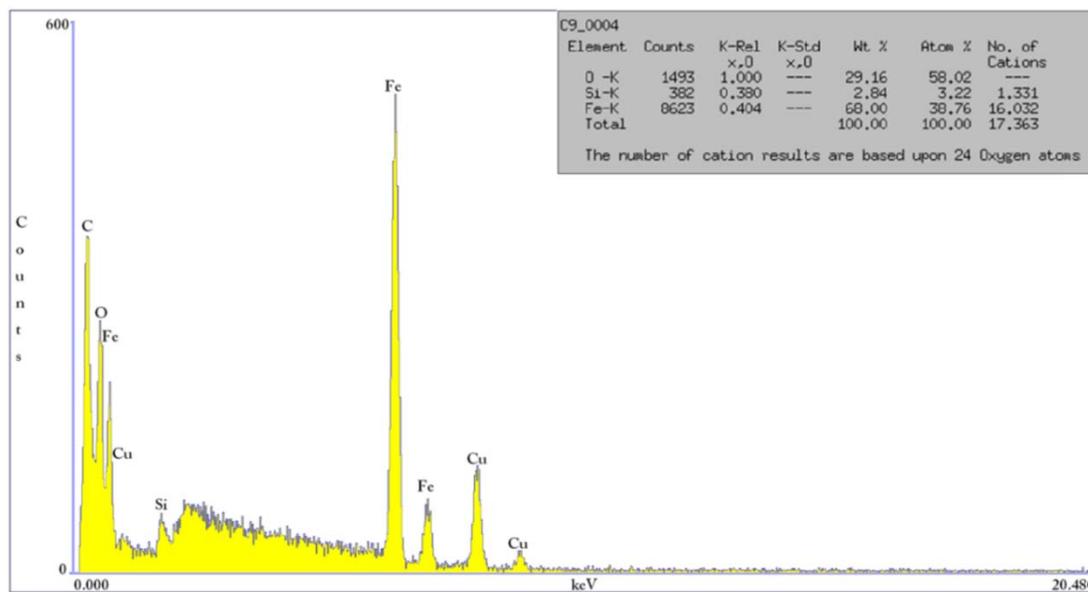


Figura 3.29. Espectro de EDS de la aglomeración en la Figura 3.28a. Se observa la presencia de Fe y O.

Micrografías de alta resolución de las partículas dispersas se muestran en las Figuras siguientes.

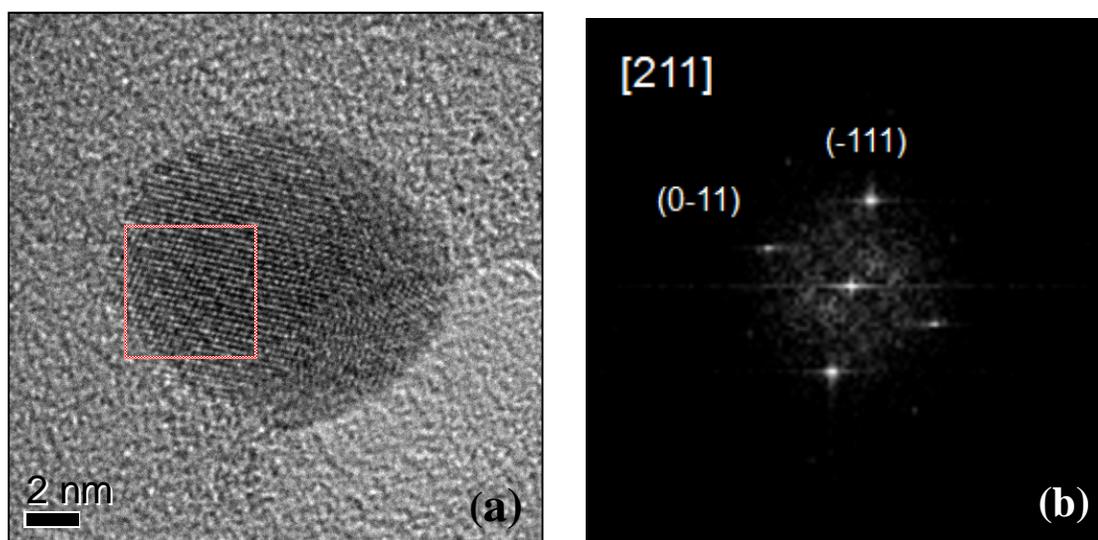


Figura 3.30. (a) Nanopartícula de γ -FeOHH sintetizada a pH=8,05 y orientada en el eje de zona [211], (b) Transformada Rápida de Fourier.

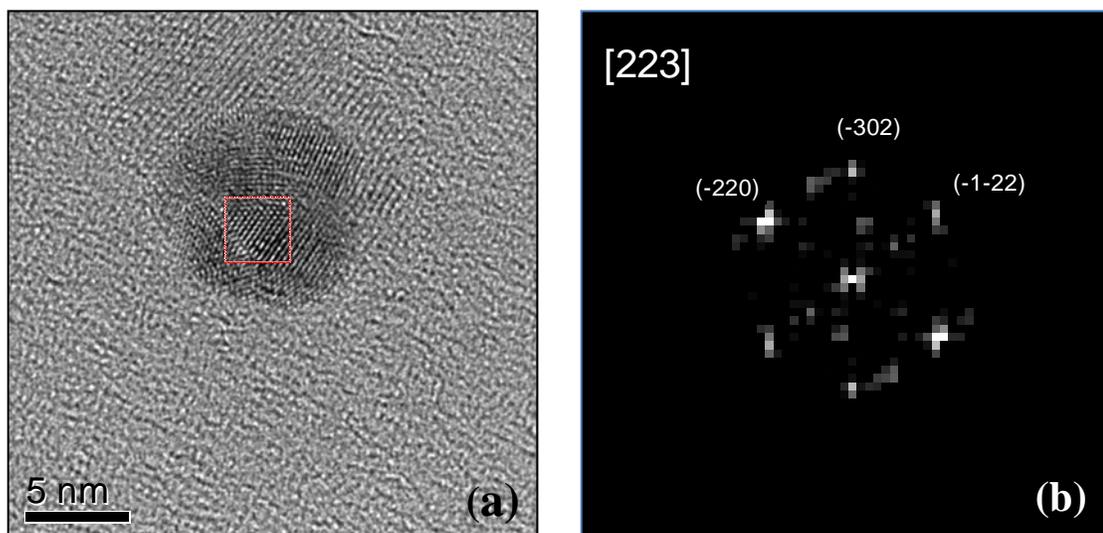


Figura 3.31. Nanopartícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizada a $\text{pH}=8,05$ y orientada en el eje de zona $[223]$. (a) Micrografía a alta resolución donde se aprecian múltiples maclas, (b) Transformada Rápida de Fourier de la partícula.

En la Figura 3.30 se aprecia muy bien la red atómica. Con ayuda de la FFT de la zona seleccionada y del programa DPIP se determinaron los planos cristalinos. Las distancias medidas fueron $d_1 = 2,3172 \text{ \AA}$, $d_2 = 2,4885 \text{ \AA}$ y el ángulo entre planos es de $77,15^\circ$. Las distancias calculadas son $d_1 = 2,406 \text{ \AA}$, $d_2 = 2,363 \text{ \AA}$ y el ángulo entre planos es de $77,075^\circ$ para los planos $(0-11)$ y (-111) de $\gamma\text{-FeOOH}$ (Ver Tabla A.10).

La partícula mostrada en la Figura 3.31 parece tener una forma de icosaedro. La partícula también es de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) con planos cristalinos (-220) , (-302) y $(-1-22)$ orientada en el eje de zona $[223]$, resultados del cálculo mostrado en la Tabla A.11.

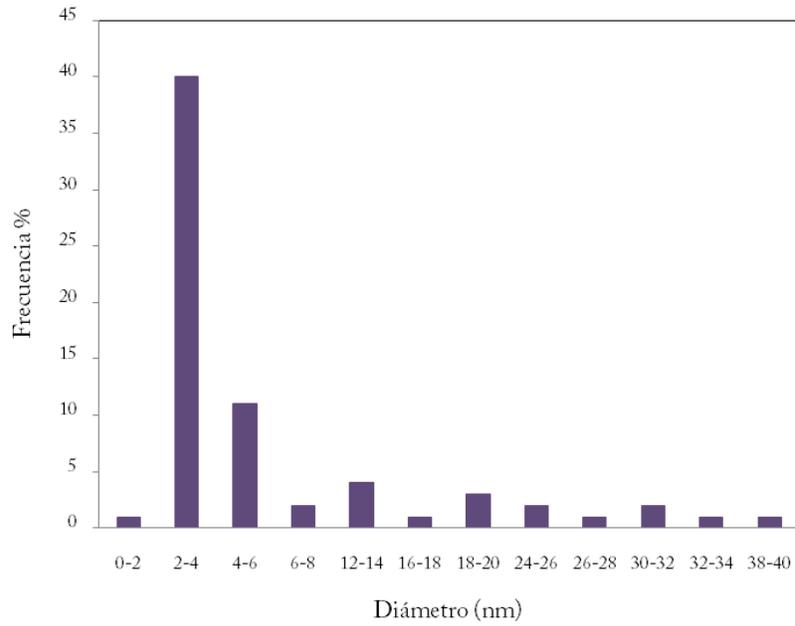


Figura 3.32. Histograma de tamaños de la muestra a pH=8,05. El tamaño preferencial se encuentra entre 3 y 4 nanómetros.

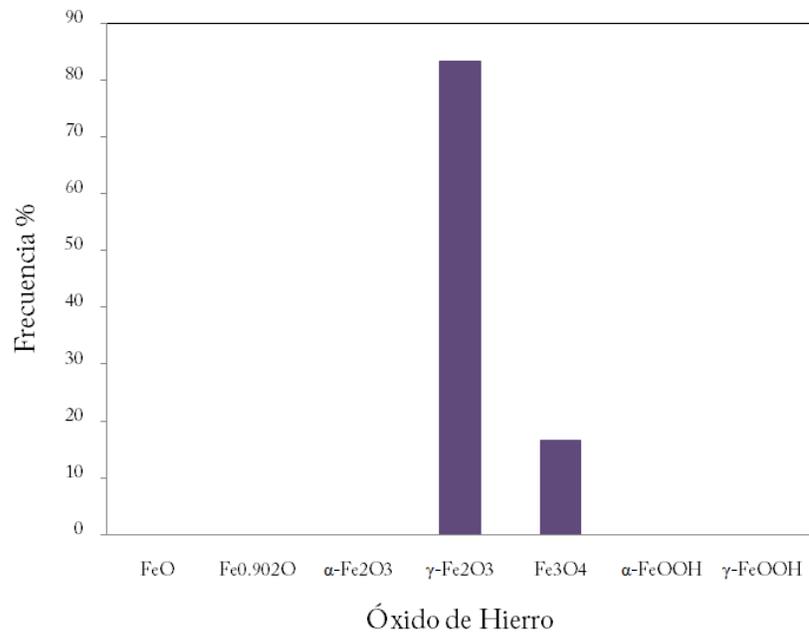


Figura 3.33. Histograma de tamaños de la muestra a pH=8,05. La estructura preferencial de las partículas en la solución es claramente apreciada.

La Figura 3.32 es el Histograma de tamaños para esta muestra. El tamaño predominante es en 3-4 nm. El conteo para este caso fue bajo a comparación de los anteriores histogramas; sin embargo, nos da una idea del diámetro promedio de las partículas.

El histograma de la Figura 3.33 muestra que la fase predominante en la muestra es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Recordemos nuevamente que como la microscopia electrónica es una técnica de caracterización muy local, no se descarta totalmente la ausencia de partículas de diferentes óxidos de hierro.

- Muestra 7

Se presentan ahora los resultados para la síntesis con un valor de $\text{pH}=7,52-7,19$. En la Figura 3.34 se exhibe la solución coloidal elaborada y su espectro de absorción óptica. El tono de la solución es más violeta ahora. Existe un ensanchamiento considerable del espectro, y vuelve a ser muy asimétrico debido a la presencia de otra banda en ~ 410 nm la cual va desplazándose hacia el IR. La longitud de onda del máximo de absorción también se recorrió de 531 a 535 nm durante la primera hora después de terminado el experimento y su intensidad aumentó muy poco.

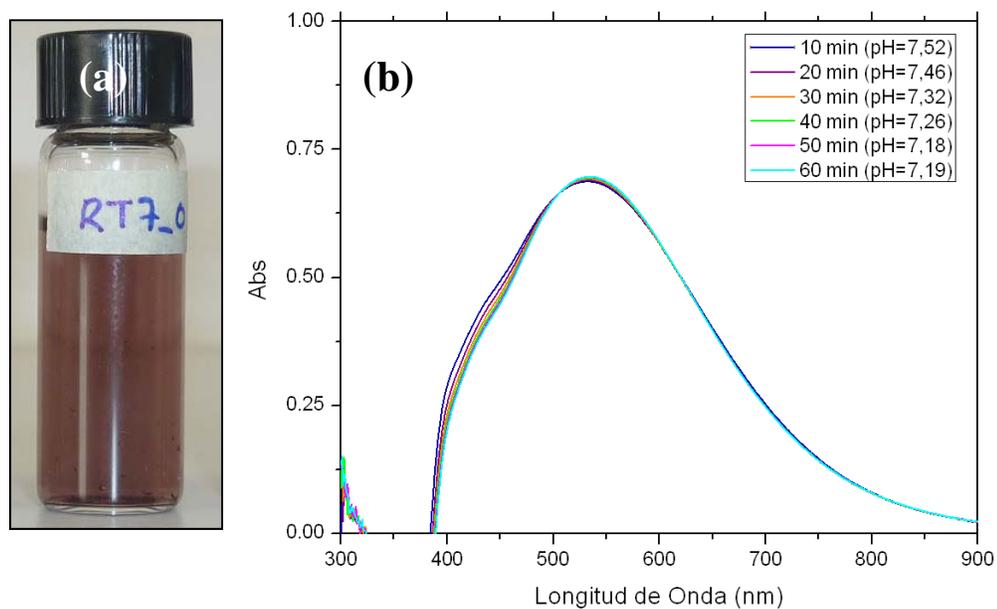


Figura 3.34. (a) Solución coloidal preparada a $\text{pH}=7,19$, (b) Espectro de absorción de la solución con una $\lambda_{\text{máx}}$ en 535 nm.

Nuevamente, muchas acumulaciones con la misma forma de ramificaciones están presentes en la solución. En la Figura 3.35 se muestran micrografías de TEM. Como en los casos anteriores, estas grandes ramificaciones son producto de la aglomeración de partículas pequeñas.

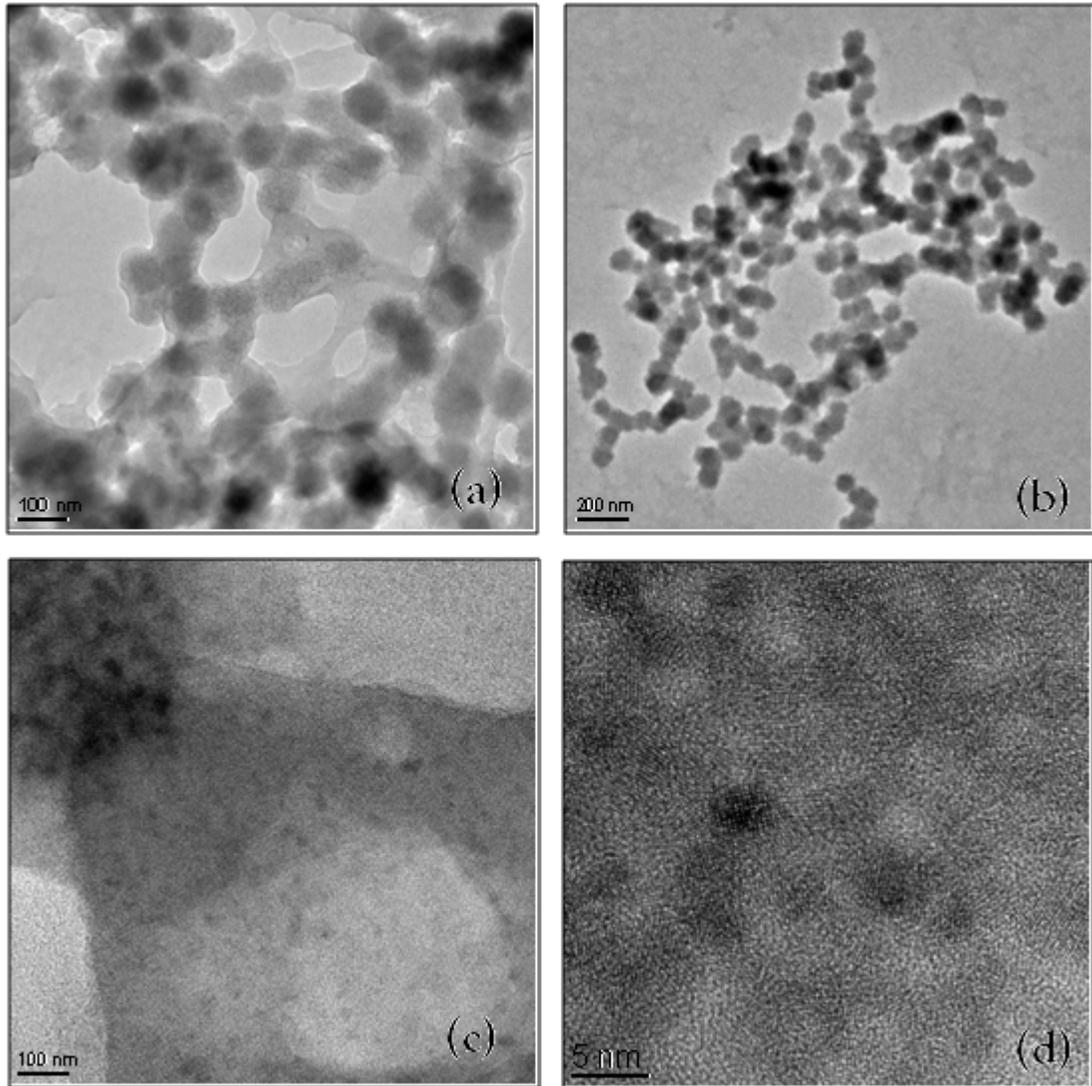


Figura 3.35. (a),(b), aglomeraciones encontradas en la muestra sintetizada con pH=7,19. (b),(c) A mayor resolución, podemos ver que estas aglomeraciones están formadas por partículas pequeñas.

En esta muestra, el número de partículas dispersas encontradas fue bajo. Sin embargo, se realizó el histograma de diámetro de partícula con la información recabada. Este histograma se muestra en la Figura 3.36, donde puede apreciarse que el tamaño preferencial de partícula está entre 3 y 4 nanómetros de diámetro.

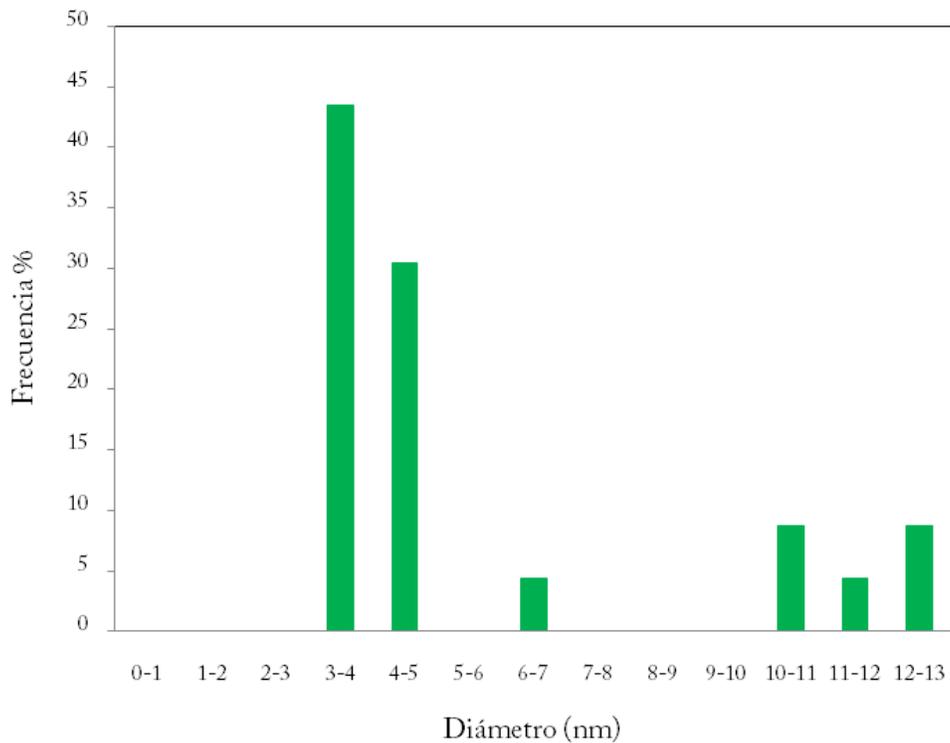


Fig. 3.36. Histograma de diámetro de partícula de la muestra a pH=7,19. El diámetro predominante de las partículas analizadas es de 3 a 4 nanómetros.

Figura 3.37 y Figura 3.38 se muestran dos partículas encontradas y las respectivas Transformadas de Fourier de las zonas seleccionadas. Las distancias medidas de la FFT de la partícula de la Figura 3.37 son $d_1 = d_2 = 2,757 \text{ \AA}$ y el ángulo entre planos es de 90° , por lo que con base en los

resultados presentados en la Tabla A.12 en la sección de anexos se propone que esta partícula corresponden a la fase $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$, orientada en el eje de zona [011].

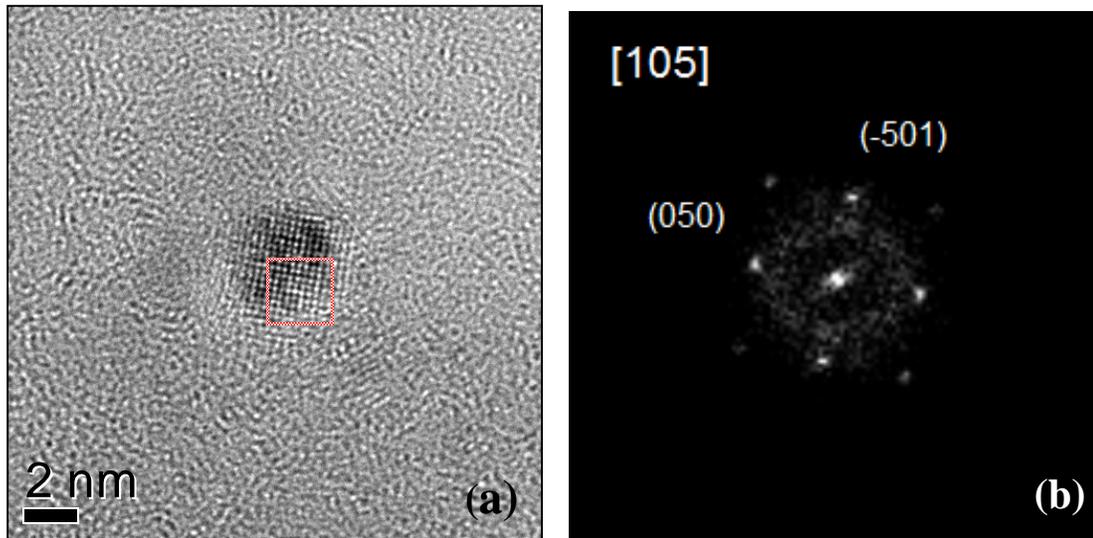


Figura 3.37. (a) Nanopartícula de $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$ orientada en el eje de [105] sintetizada a $\text{pH}=7,19$ y (b) FFT de la zona seleccionada en la imagen a).

De igual modo, para la partícula en la Figura 3.38, los resultados se presentan en la Tabla A.12. Las distancias medidas son $d_1 = 2,6083 \text{ \AA}$, $d_2 = 3,1361 \text{ \AA}$, $d_3 = 3,003 \text{ \AA}$ y el ángulo entre planos es de $56,35^\circ$ y $63,35^\circ$, valores que se aproximan las distancias calculadas $d_1 = 2,483\text{\AA}$, $d_2 = 3,225 \text{ \AA}$, $d_3 = 2,75$ con un delta en el ángulo de 1,614 y 1,411 de los planos (3-33), (004) y (-332) de la fase $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$, orientada en el eje de zona [110]. Estos resultados se presentan en la Tabla A.13 de la sección de Anexos.

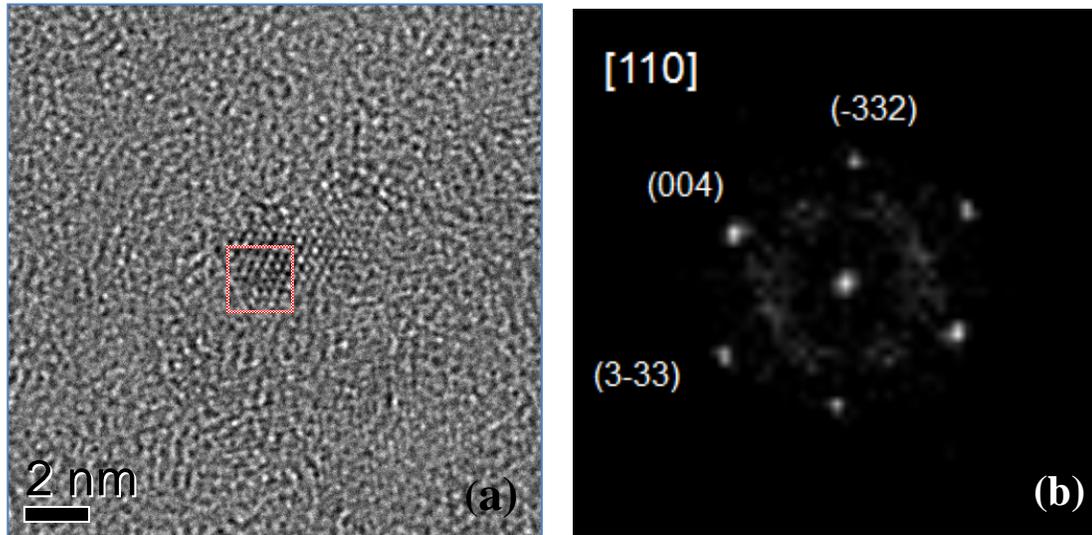


Figura 3.38. (a) Nanopartícula de $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$ orientada en el eje de $[110]$ sintetizada a $\text{pH}=7,19$ y (b) FFT de la zona seleccionada en la imagen a).

A continuación se muestra un histograma de los tipos de óxidos de hierro de las nanopartículas caracterizadas, en función de su frecuencia de aparición. Podemos notar que dos fases son las predominantes; sin embargo, debido al bajo conteo de partículas aisladas, no se debe descartar la existencia de las demás fases. Cabe destacar que vuelve a hacer aparición el óxido hidróxido goethita, que en muestras anteriores había casi desaparecido.

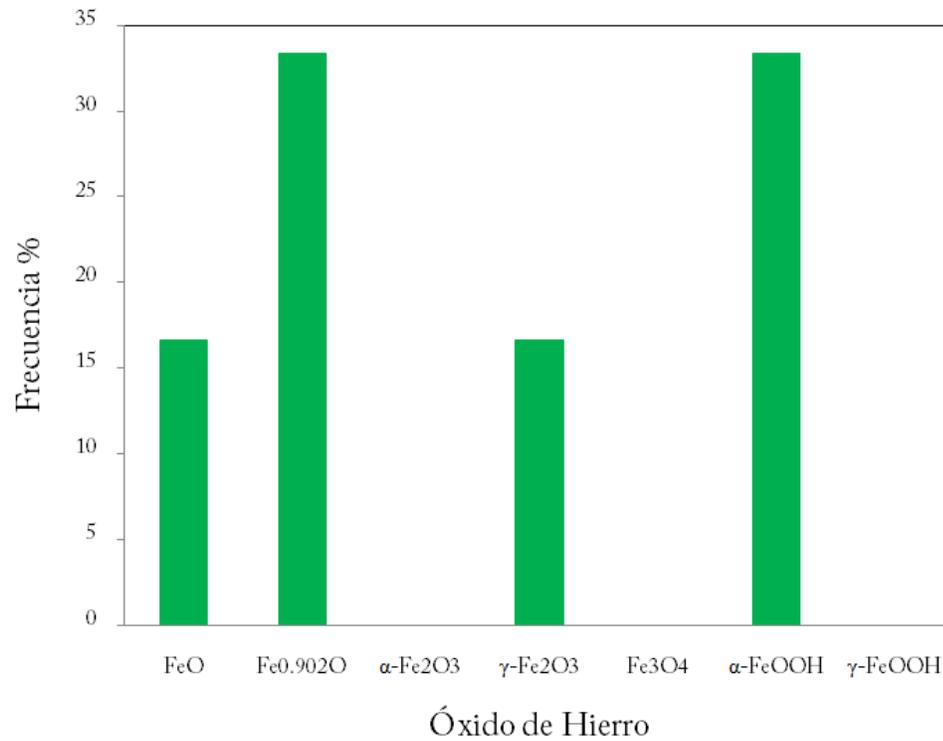


Fig. 3.39. Histograma de tipos de óxidos de hierro de las nanopartículas caracterizadas. Las dos fases predominantes son Fe_{0.902}O y α-FeOOH.

- Muestras 6 y 3

En estos dos casos siguientes, el número de aglomerados es más alto, por lo que partículas aisladas no fueron encontradas. Esta situación hizo imposible la elaboración de histogramas de tamaños o de fases, por lo que solamente se tomarán en cuenta la contribución de los resultados de Absorción Óptica de estas dos muestras.

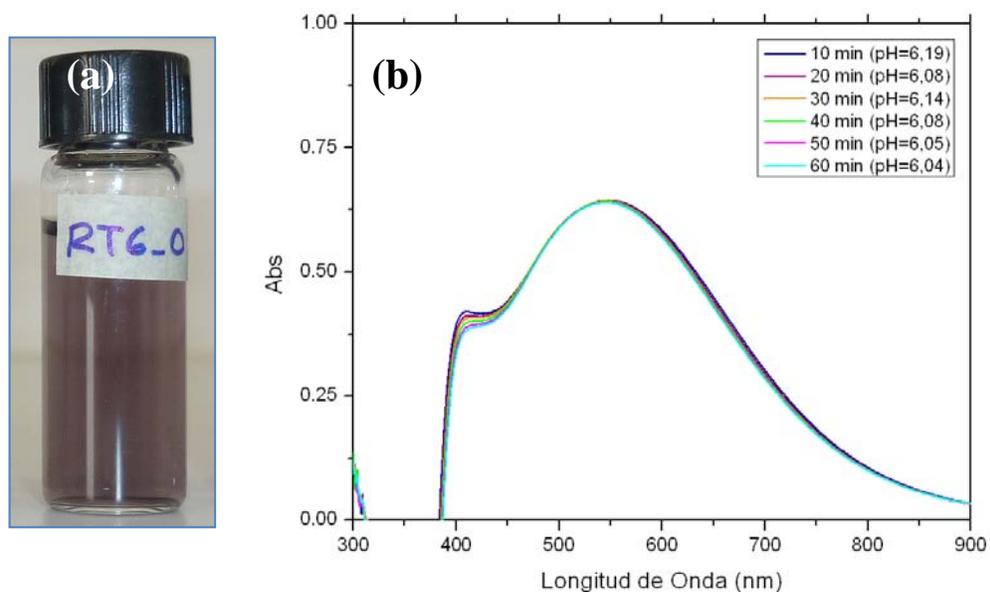


Figura 3.40. (a) Solución coloidal preparada a pH aproximado a 6; (b) Espectro de absorción de la solución con una $\lambda_{\text{máx}}$ en 545 nm al cabo de una hora de análisis.

En la Figura 3.40 se muestra la solución elaborada para un pH de 6,19 al término de la síntesis y de 6,04 después de una hora; además de su espectro de absorción. La longitud de onda del máximo empieza en 549 nm recorriéndose a 545 nm una hora después, teniendo una segunda banda en 411 nm que se recorre a 414 nm. Al parecer, la banda de

absorción de 545 cada vez se desplaza más hacia el infrarrojo con respecto a las soluciones anteriores, lo que permite que la banda en 414 nm pueda apreciarse. Debe notarse que la intensidad de ambas bandas disminuyó durante el tiempo medido, siendo mayor el decremento en la primera banda en 414 nm.

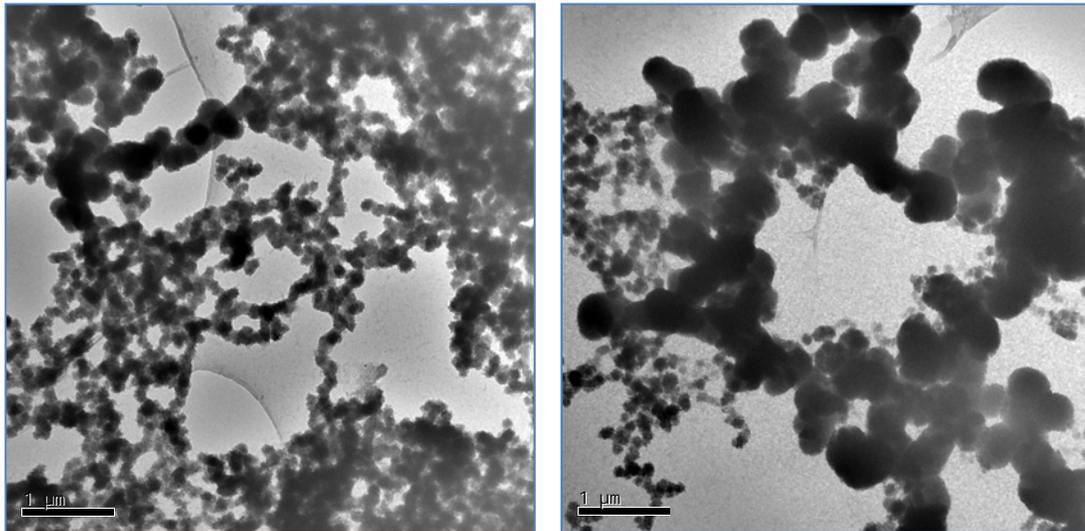


Figura 3.41. Aglomeraciones encontradas en la solución a pH=6,83.

La Figura 3.41 presenta micrografías de TEM de algunos cúmulos encontrados. Algunas partículas como las mostradas en la Figura 3.42 son una muestra de encontradas en este caso.

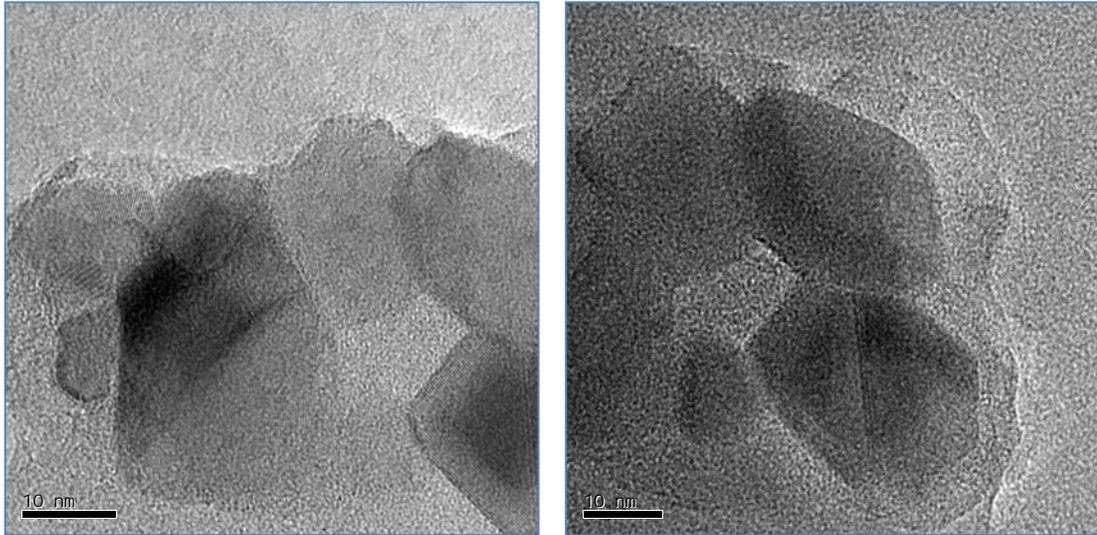


Figura 3.42. Partículas encontradas en la muestra preparada a pH=6,83. Como puede verse, no tienen forma regular y además están aglomeradas.

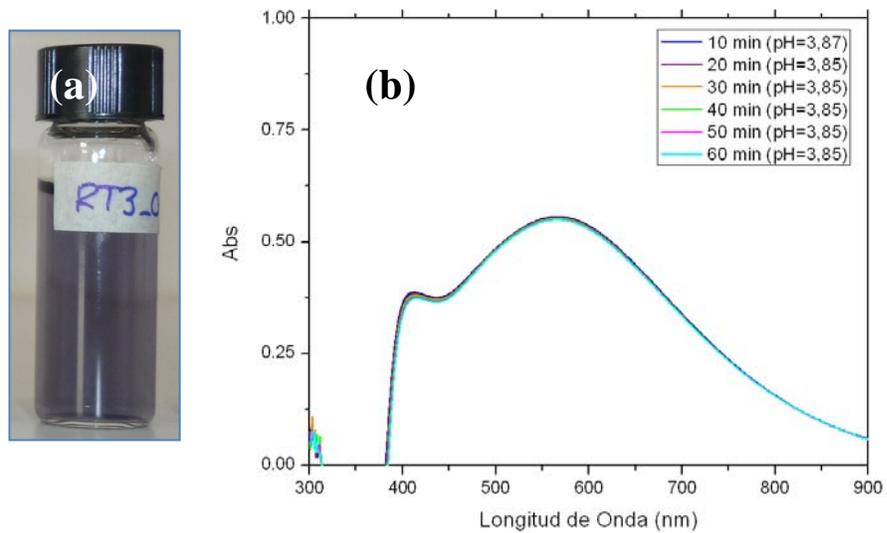


Figura 3.43. (a) Solución coloidal preparada a pH=3,85, (b) Espectro de absorción de la solución con una $\lambda_{\text{máx}}$ en 566 nm.

De igual manera se presentan los resultados de la MUESTRA 3. En la Figura 3.43 se muestra la solución con un pH al final de la síntesis de

3,87 y de 3,85 al cabo de una hora y su respectivo espectro de absorción óptica. Podríamos decir que el valor del pH se mantuvo prácticamente constante durante el análisis. Puede observarse que el máximo de absorción sigue desplazándose hacia el infrarrojo con respecto a las anteriores muestras y se mantuvo en 566 nm durante la medición. Existe nuevamente la segunda banda en 411 nm, y la intensidad de ambas bandas presentó un muy ligero decremento al paso del tiempo.

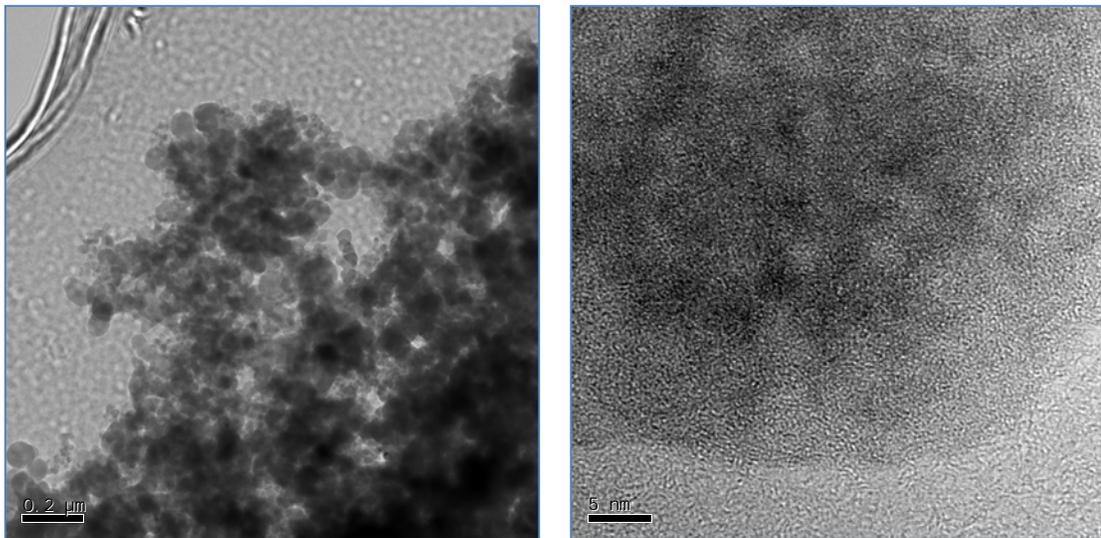


Figura 3.44. Aglomeraciones encontradas en la solución a pH=3.85.

Como en todos los demás casos, vuelven a presentarse grandes aglomerados formados por la colisión de muchas partículas más pequeñas (Figura 3.44). Algunas partículas fueron encontradas en la muestra, pero éstas carecen de una forma regular y muchas de ellas chocan entre sí como se ha mencionado anteriormente.

Capítulo 4

Análisis y Conclusiones

Para tener una vista general se presentan en las siguientes figuras micrografías de TEM y HRTEM obtenidas para los diferentes valores de pH.

En la Figura 4.1 se muestran micrografías a baja amplificación donde podemos apreciar la distribución de las nanopartículas y cómo varía en función del pH. La cantidad de partículas baja cuando el valor del pH disminuye, encontrando pocas partículas, de gran tamaño a comparación de las anteriores y con forma irregular para las soluciones muy ácidas. En la Figura 4.2 se muestran micrografías HRTEM donde podemos apreciar las diferentes morfologías que presentan las partículas.

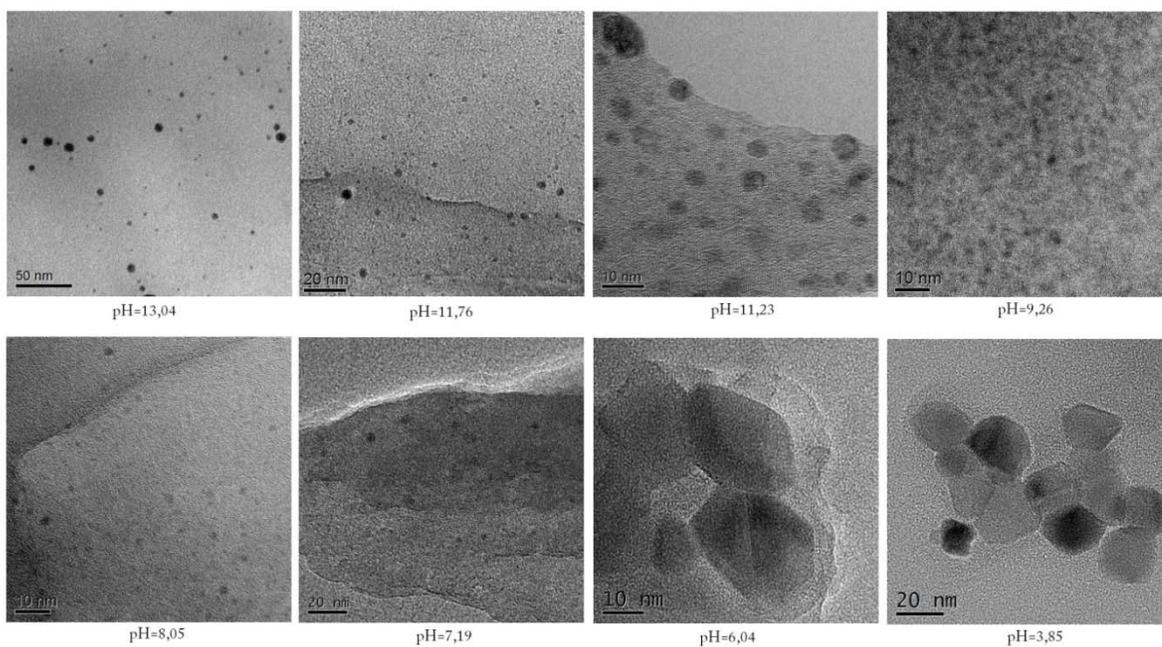


Figura 4.1. Micrografías TEM a baja amplificación de las nanopartículas obtenidas a diferentes valores de pH. Se observa las diferencias en la

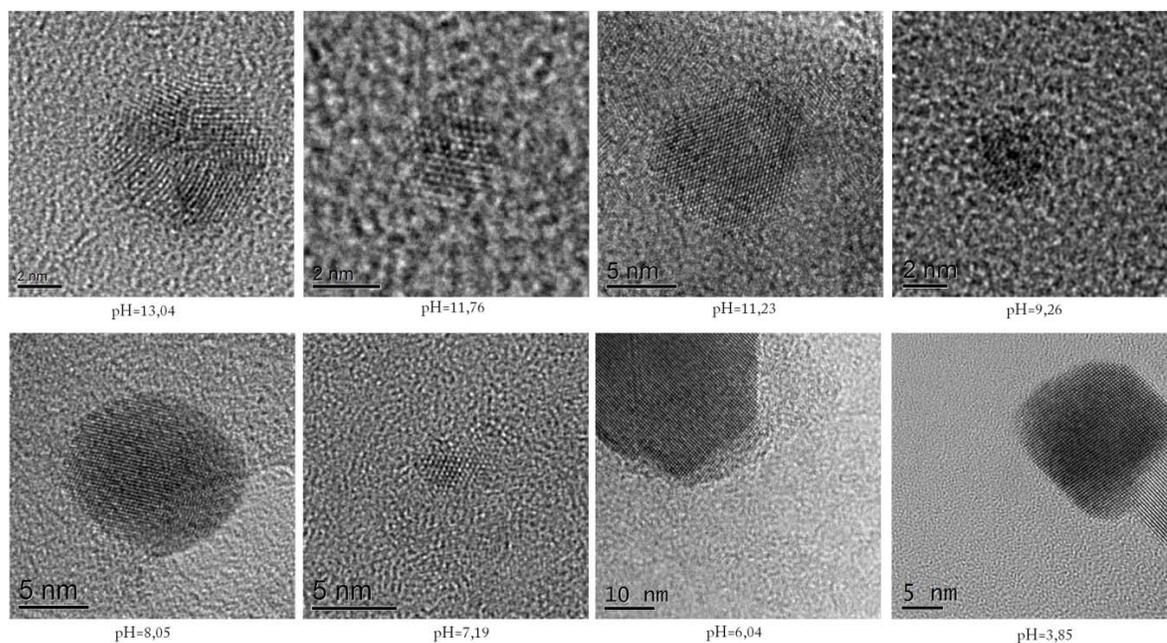


Figura 4.2. Micrografías HRTEM de las nanopartículas producidas. Podemos apreciar las diferentes morfologías de las partículas producidas.

Las nanopartículas producidas son múltiplemente macladas, mientras que las partículas producidas a pH 9, 8 y 7 tienen una morfología más uniforme; llegando a partículas sin forma regular con pocas caras (semejantes a cubos) para las muestras de pH 6 y 3. En las Figuras 4.3 y 4.4 se presentan los histogramas de tamaño y fases para cada una de las muestras donde podemos observar que existe una menor dispersión para la muestra sintetizada a pH = 8. Partículas de maghemita fueron encontradas en todas las muestras. Sin embargo, cabe destacar que la magnetita y la maghemita presentan gran parecido en sus estructuras y parámetros de red, por lo que una diferenciación exacta entre una y otra fase no puede ser realizada en con las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

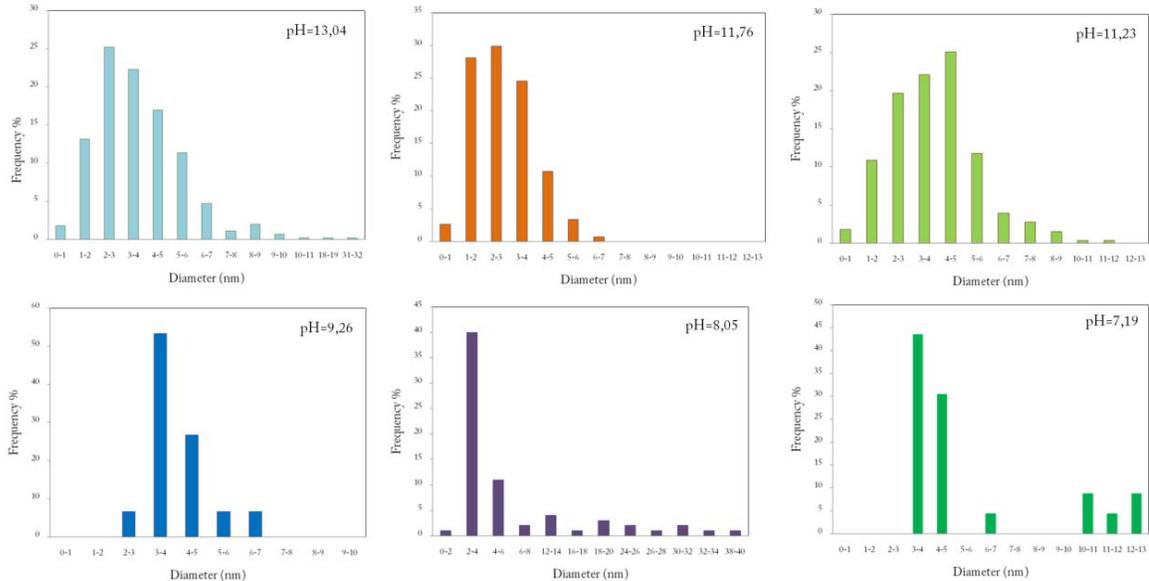


Figura 4.3. Histograma de diámetros de las nanopartículas sintetizadas a diferentes valores de pH.

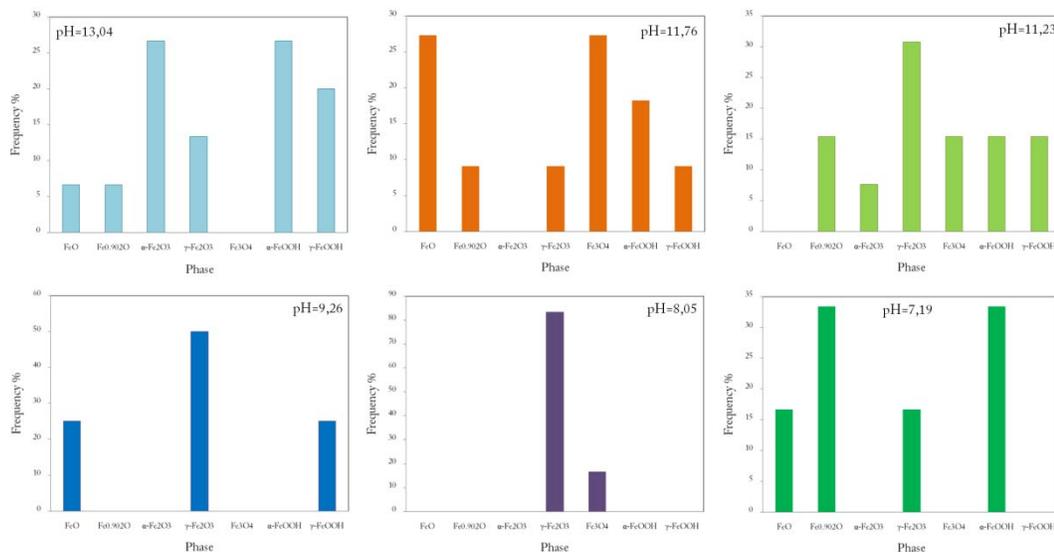


Figura 4.4. Histograma de fases de las nanopartículas sintetizadas a diferentes valores de pH.

Con respecto a los resultados obtenidos por Espectrofotometría, trabajos sobre propiedades ópticas de nanopartículas metálicas proponen que el espectro de absorción óptica depende directamente de la morfología, distribución y medio circundante de las nanopartículas embebidas en la solución [30,40-43], de tal manera que debemos relacionar los resultados espectroscópicos con la información recabada mediante Microscopia Electrónica y dar así una posible explicación a estos cambios en los espectros obtenidos experimentalmente.

En la Figura 4.5 se presentan los espectros de absorción de las soluciones coloidales preparadas y se tabulan el máximo de absorción y la intensidad de las bandas. Podemos apreciar claramente las distintas formas

e intensidades de las bandas según el pH de la solución. En todos los casos, una banda en 380-405 se hace presente, siendo de muy baja intensidad para las muestras 13, 12 y 11 y haciéndose mucho más intensa y notoria en las demás soluciones. Estas bandas pueden ser atribuibles a transiciones interbanda de los óxidos de hierro, ya que estas transiciones tienen lugar en las regiones cercanas al UV. Además las bandas de las muestras 9, 8 y 7 aparentan tener otra banda adicional en ~440 nm, lo que origina asimetría en la banda.

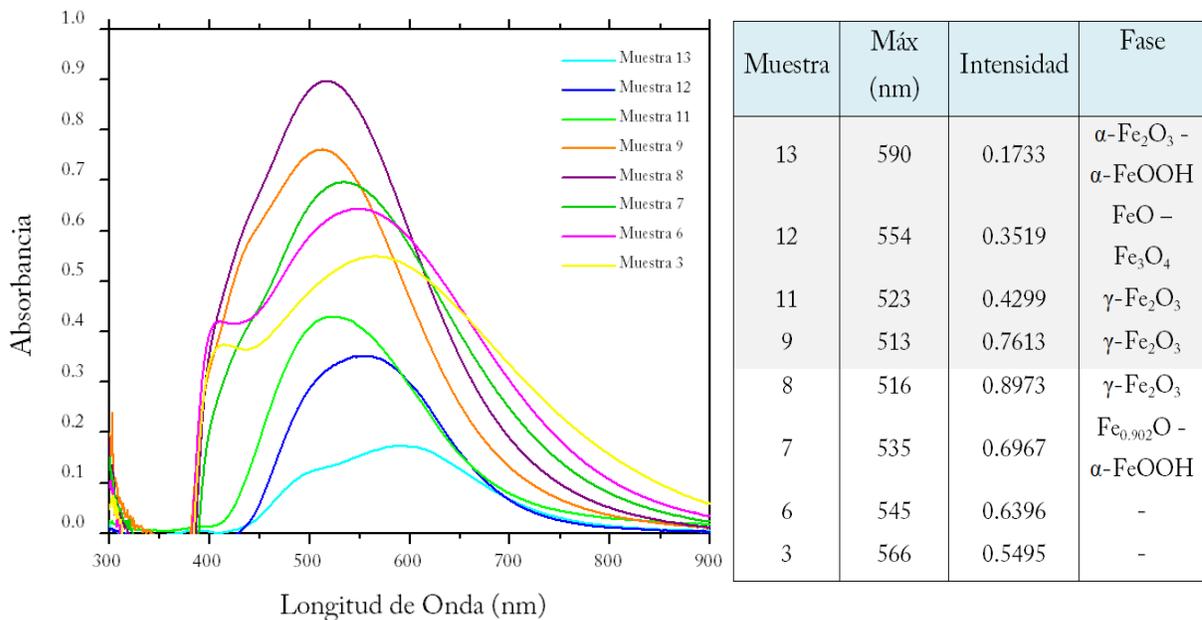


Figura 4.5. Espectros de absorción óptica de las soluciones preparadas a diferente pH. Podemos apreciar muy claramente las diferencias que existen entre cada muestra.

Aunado esto, las bandas presentan dos comportamientos diferentes. En los espectros de las muestras 13, 12, 11 y 9 existe un corrimiento de la banda principal hacia la región ultravioleta seguida de un incremento en su intensidad; mientras que para el resto de las muestras existe un corrimiento hacia el Infrarrojo, seguido de un decremento en la intensidad. En la Figura 4.6 se resume este comportamiento graficando el máximo de absorción y su intensidad para cada valor de pH trabajado.

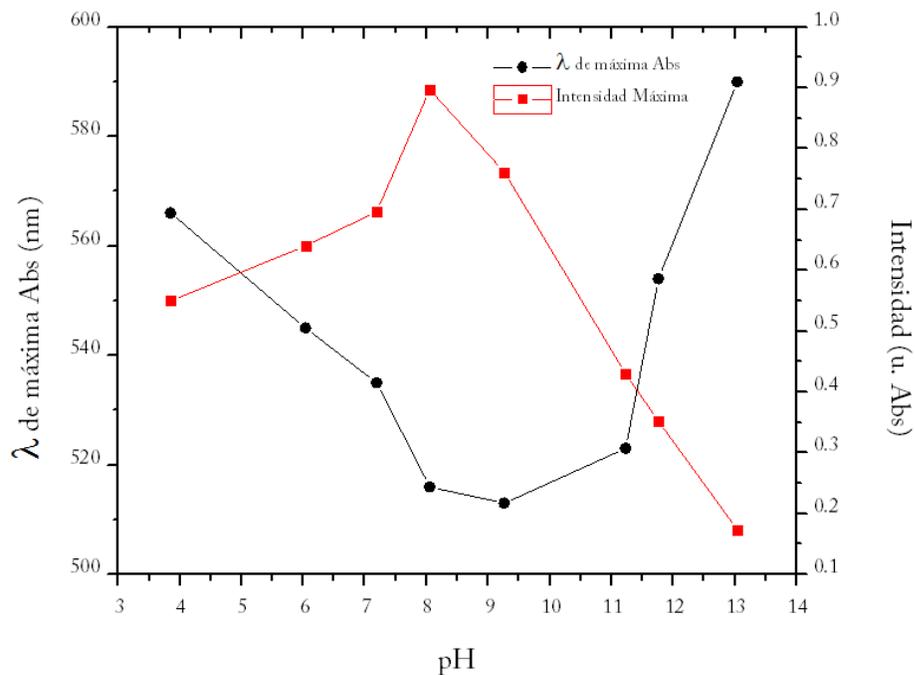


Figura 4.6. Se grafica la Absorción (línea negra) y la Intensidad (línea roja) máximas de los espectros obtenidos de las soluciones coloidales producidas contra el pH final de cada muestra. Podemos apreciar los dos tipos de comportamientos.

Para el régimen de tamaño de las partículas obtenidas, la forma de éstas afecta en gran medida su espectro óptico. Apoyándonos en los trabajos de González & Noguez, et al [40,41] podemos ligar el comportamiento mostrado en la figura anterior con las micrografías HRTEM presentadas en la sección anterior. Los autores encontraron mediante métodos teóricos sobre nanopartículas de plata que existe un corrimiento del máximo de absorción hacia el IR cuando el número de caras de las partículas disminuye; es decir, cuando la partícula pasa de una morfología casi esférica a algún poliedro.

Note en las Figuras 4.2 (muestras 13, 12 y 11) que las nanopartículas producidas son múltiplemente macladas, mientras que las partículas en de las muestras 9, 8 y 7 tienen una morfología más uniforme; llegando a partículas sin forma regular con pocas caras (semejantes a cubos) para las muestras 6 y 3. Por lo tanto, el comportamiento parabólico mostrado en la Figura 4.6 (línea negra) puede ser debido al cambio en la morfología de la partícula según la referencia anterior.

El ancho de la banda de absorción también nos puede aportar información sobre la distribución de las partículas, por lo cual, en la Figura 4.7 se presenta el ancho de banda de las muestras. Este ancho fue medido como Link y El-Sayed [42] proponen. Se asume una banda simétrica y se mide a la mitad de su intensidad; por lo que la anchura es determinada

como dos veces la distancia que hay entre el lado de más baja energía de la banda y la posición de máxima absorción. Este ancho de banda puede ser modificado por debido a diferentes efectos como lo son las diferentes distribuciones de morfología y tamaños de partícula, así como efectos de amortiguamiento causados por compuestos adsorbidos en la superficie de las nanopartículas.

Puede observarse que el ensanchamiento es prácticamente lineal. Comparando con las imágenes TEM de cada una de las muestras, podemos observar que cuando el valor del pH disminuye, la acumulación de nanopartículas aumenta, lo que ensancha cada vez más las bandas de absorción debido a diferentes contribuciones de los aglomerados a mayores longitudes de onda; terminando en largas colas de las bandas de absorción para las muestras 6 y 3, donde partículas de mayor tamaño y con forma indefinida se formaron.

Un corrimiento del espectro de absorción puede ser debido también al cambio en el índice de refracción de la solución coloidal. El índice de refracción de las soluciones fue medido con un refractómetro de Abbe, no encontrando variación en su valor de una muestra a otra ni durante el tiempo de medición espectrofotométrica. Por lo tanto, el efecto de corrimiento hacia el IR cuando el índice de refracción aumenta queda

descartado, atribuyendo los cambios en los espectros de absorción a efectos directos debidos a las nanopartículas inmersas.

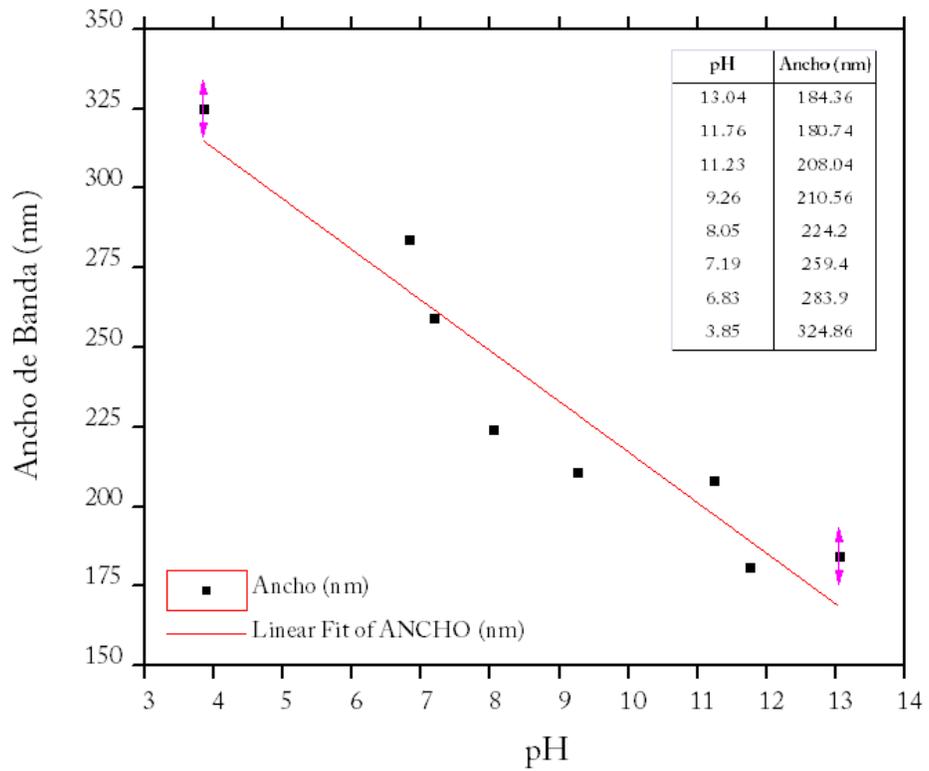


Figura 4.7. Se grafica el ancho de banda de absorción contra el pH de la muestra. Se realizó un ajuste con ayuda del programa Origin.

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas menores a 10 nm de diferentes óxidos de hierro, utilizando ácido tánico como agente reductor y estabilizador, variando el pH de 3 a 13 de las soluciones para observar el efecto en la formación de partículas.

Para valores altos de pH existe una mejor distribución de tamaño de las partículas, aumentando el número de aglomeraciones cuando el pH baja. Aunado a esto, cuando la solución es muy alcalina, las nanopartículas son múltiplemente macladas, volviéndose más redondeadas (tendiendo a ser esféricas) cuando el pH es cercano a valores neutros y perdiendo su forma regular para pH ácido.

Se encontraron diferentes tipos de óxidos de hierro como wustita, hematita, magnetita, maghemita, goethita y lepidocrocita en cada una de las muestras, siendo la muestra 8 (pH=8,05) la de menor dispersión de fases y tamaños. Además, nanopartículas de maghemita fueron encontradas en todas las muestras confirmando resultados obtenidos anteriormente [44,45]. Cabe destacar que la magnetita y la maghemita presentan gran parecido en sus estructuras, por lo que una diferenciación exacta entre una y otra fase no puede ser realizada en con las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

Se observó un fuerte cambio en el espectro de absorción para cada muestra. El máximo en el espectro de absorción presentó un comportamiento parabólico como función del pH de las soluciones y su ancho medio un comportamiento lineal. Estos efectos fueron explicados en términos del cambio en la morfología y tamaño de las partículas cuando el pH varía.

Bibliografía

- [1] Kharlamova, M.V. et al., 2007. Optical properties of nanostructured γ iron oxide. *Doklady Chemistry*, 415(1), págs.176-179.
- [2] Tartaj, P. et al., 2003. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13), pág.R182-R197.
- [3] Tartaj, P. et al., 2005. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291, págs.28-34.
- [4] Laurent, S. et al., 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 108(6), págs.2064-2110.
- [5] Teja, A.S. & Koh, P.-Y., 2009. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55(1-2), págs.22-45.
- [6] Huber, D., 2005. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small*, 1(5), págs.482-501.
- [7] Bansal, V. et al., 2005. Fungus-mediated biosynthesis of silica and titania particles. *Journal of Materials Chemistry*, 15(26), pág.2583.
- [8] Mazumder, B. et al., 2007. Bio-milling technique for the size reduction of chemically synthesized BiMnO₃ nanoplates. *Journal of Materials Chemistry*, 17(37), pág.3910.

- [9] Dickson, D.P.E., 1999. Nanostructured magnetism in living systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(1-3), págs.46-49.
- [10] Bharde, A. et al., 2005. Bacterial Aerobic Synthesis of Nanocrystalline Magnetite. *Journal of the American Chemical Society*, 127(26), págs.9326-9327.
- [11] Shankar, S.S. et al., 2004. Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. *Nature Materials*, 3(7), págs.482-488.
- [12] Shankar, S., 2004. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), págs.496-502.
- [13] Herrera-Becerra, R., Zorrilla, C. & Ascencio, J.A., 2007. Production of Iron Oxide Nanoparticles by a Biosynthesis Method: An Environmentally Friendly Route. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(44), págs.16147-16153.
- [14] Ascencio, J.A. et al., 2004. Synthesis and Structure Determination of Ytterbium Nanoparticles. *Chemistry Letters*, 33(8), págs.1056-1057.
- [15] Ascencio, J.A., Rincon, A.C. & Canizal, G., 2005. Synthesis and Theoretical Analysis of Samarium Nanoparticles: Perspectives in Nuclear Medicine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(18), págs.8806-8812.
- [16] Philip, D., 2010. Honey mediated green synthesis of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(3), págs.1078-1081.
- [17] Wang, Z. & John Wiley & Sons, Inc. 1999. *Characterization of Nanophases Materials*, Weinheim: Wiley-VCH.

- [18] Noguez, C., 2007. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The influence of Shape and Physical Environment. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (10), págs. 3806-3819.
- [19] Neuberger, T. et al., 2005. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293 (1), págs. 483-496.
- [20] Klabunde, K., 2009. *Nanoscale materials in chemistry*, 2nd ed., Hoboken N.J.:Wiley.
- [21] Cornell, R., 2006. *The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2nd ed., Weinheim: Wiley-VCH.
- [22] Mineralogy Database. <http://webmineral.com>.
- [23] Sugunan, A. and Dutta, J., 2004. Nanoparticles for Nanotechnology. *J. of Physics Science and Idea*, 4 No. 1 & 2.
- [24] Huber, D., 2005. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small*, 1(5), págs.482-501.
- [25] Teja, A.S. & Koh, P.-Y., 2009. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55(1-2), págs.22-45.
- [26] M. Mahmoudi, et al. 2010. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*.
- [27] Tartaj, P. et al. 2003. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, R182-R197.

- [28] Poole, Charles; 2003. Introduction to Nanotechnology. John Wiley & Sons.
- [29] Yacamán, M. y Reyes Gasga, J., 1995. Microscopia electrónica: una visión del microcosmos, México: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología; Fondo de Cultura Económica.
- [30] Noguez, C., 2005. Optical Properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Optical Materials*, 27 págs. 1204-1211.
- [31] Bulut E. and Özacar M., 2009. Rapid, Facile Synthesis of Silver Nanostructure Using Hydrolyzable Tannin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (12), págs. 5686–5690.
- [32] Sankar Kalidas Sivaraman et al., 2009. A green protocol for room temperature synthesis of silver nanoparticles in seconds. *Current Science*, Vol. 97, No. 7, págs. 1055-1059.
- [33] Dadosh, Tali.,2009. Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size. *Materials Letters*, Vol. 63, Issue 26, págs. 2236-2238.
- [34] Mühlpfordt, H., 1981. The preparation of colloidal gold particles using tannic acid as an additional reducing agent. *Cellular and Molecular Life Sciences*, Vol. 38, Number 9, págs. 1127-1128.
- [35] Iglesias, J. et al., 2001. On the tannic acid interaction with metallic iron. *Hyperfine Interactions* 134: 109-114.
- [36] Omoike, A., 2008. Synthesis and Characterization of Tannic Acid Functionalized Magnetic Nanoparticles. En R. Nagarajan & T. A. Hatton, eds. *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and*

- Functionalization. Washington, DC: American Chemical Society, págs. 90-107.
- [37] Dutta, A. & Dolui, S.K., 2011. Tannic acid assisted one step synthesis route for stable colloidal dispersion of nickel nanostructures. *Applied Surface Science* 257, 6889-6896.
- [38] Gardea-Torresdey, J. L.; Tiemann K.J.; Gómez, G.; Dokken, K.; Tehuacanero, S. and José-Yacamán, M., 1999. Gold nanoparticles obtained by bio-precipitation from gold(III) solutions. *J. Nanoparticle Research* 1: 397-404.
- [39] Canizal, G.; Ascencio, J.A.; Gardea-Torresdey, J. and José-Yacamán, M., 2001. Multiple twinned gold nanorods grown by bio-reduction techniques. *J. Nanoparticle Research* 3: 475-481.
- [40] Gonzáles, A.L. & Noguez, C., 2007. Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles. *J. Comput. Theor. Nanosci.* Vol. 4, No. 2, págs. 231-238.
- [41] González, A.L. et al., 2005. Optical Absorbance of Colloidal Suspensions of Silver Polyhedral Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, págs.17512-17517.
- [42] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, 1999. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem B*; 103, 4212-4217.
- [43] Sosa, I.O., Noguez, C. & Barrera, R.G., 2003. Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (26), págs. 6269-6275.

- [44] Herrera-Becerra, R. et al., 2008. Electron microscopy characterization of biosynthesized iron oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, 91, págs.241-246.
- [45] Herrera-Becerra, R., Rius, J.L. & Zorrilla, C., 2010. Tannin biosynthesis of iron oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, 100(2), págs.453-459.

Anexos

Tablas A

Imagen	Fórmula	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	DistanciaP1	Plano1h
Fig. 3.3	g-FeOOH	0.088	76.308	76.22	2.4779	2.463	2.434	4
Fig. 3.3	a-FeOOH	0.294	76.514	76.22	2.4779	2.463	2.449	-1
Fig. 3.3	a-FeOOH	0.461	75.759	76.22	2.4779	2.463	2.489	0
Fig. 3.3	a-FeOOH	0.75	76.97	76.22	2.4779	2.463	2.245	2
Fig. 3.3	g-FeOOH	0.845	77.065	76.22	2.4779	2.463	2.406	0

Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
-1	0	2.363	-1	-1	1	1	4	5
1	1	2.253	1	-2	1	3	2	1
4	0	2.449	-1	1	1	1	0	1
1	0	2.489	0	4	0	0	0	1
1	-1	2.363	1	-1	-1	2	1	1

Tabla A.1

Imagen	Fórmula	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	DistanciaP1	Plano1h
Fig. 3.4	Fe 0.902 O	0.245	52.765	53.01	2.3612	2.3612	2.395	2
Fig. 3.4	Fe 0.902 O	0.329	53.339	53.01	2.3612	2.3612	2.246	4
Fig. 3.4	g-Fe2O3	0.885	52.125	53.01	2.3612	2.3612	2.641	0
Fig. 3.4	Fe 0.902 O	0.995	52.015	53.01	2.3612	2.3612	2.28	0

Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
-4	3	2.212	-3	-4	3	0	3	4
-4	1	2.212	3	-3	-4	1	1	0
3	1	2.316	0	3	-2	1	0	0
-4	4	2.246	4	-4	1	3	4	4

Tabla A.2

Imagen	Fórmula	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	DistanciaP1	Plano1h
Fig. 3.5	a-FeOOH	0.171	75.759	75.93	2.5593	2.2624	2.449	1
Fig. 3.5	g-Fe2O3	0.437	76.367	75.93	2.5593	2.2624	2.784	2
Fig. 3.5	a-FeOOH	0.584	76.514	75.93	2.5593	2.2624	2.449	1
Fig. 3.5	a-FeOOH	0.734	75.196	75.93	2.5593	2.2624	2.891	0

Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
-1	-1	2.489	0	-4	0	1	0	1
1	-2	1.968	3	-3	0	2	2	3
-1	-1	2.253	-1	2	-1	3	2	1
1	-1	2.19	-1	4	0	4	1	1

Tabla A.3

Imagen	Fórmula	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	DistanciaP1	Plano1h
Fig. 3.10	g-Fe2O3	0.008	72.452	72.46	2.1355	2.3219	2.088	-4
Fig. 3.10	Fe3 O4	0.008	72.452	72.46	2.1355	2.3219	2.532	-3
Fig. 3.10	g-FeOOH	0.633	71.827	72.46	2.1355	2.3219	2.434	4
Fig. 3.10	a-FeOOH	0.757	73.217	72.46	2.1355	2.3219	1.802	-2
Fig. 3.10	Fe 0.902 O	0.761	73.221	72.46	2.1355	2.3219	2.04	-6
Fig. 3.10	g-FeOOH	0.789	73.249	72.46	2.1355	2.3219	2.363	-1
Fig. 3.10	b-FeOHH	0.895	71.565	72.46	2.1355	2.3219	2.483	3
Fig. 3.10	g-Fe2O3	0.895	71.565	72.46	2.1355	2.3219	2.088	0
Fig. 3.10	a-FeOOH	0.952	71.508	72.46	2.1355	2.3219	2.01	-1

Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
0	0	2.518	-1	-3	1	0	1	3
1	1	2.1	0	4	0	1	0	3
1	0	2.103	5	-1	0	0	0	1
1	-1	1.802	-2	1	1	1	2	0
0	2	2.355	-1	-5	2	1	1	3
-1	1	2.085	-3	1	1	1	1	2
3	0	2.356	-2	4	0	0	0	1
4	0	2.641	0	1	-3	1	0	0
3	-1	2.527	1	0	-1	3	2	3

Tabla A.4

Imagen	Fórmula	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	Dist. Exp. P3	DistanciaP1	Plano1h	Plano1k
Fig. 3.11	Fe O	0	90	90	2.0652	2.0644	2.1053	2.628	-2	2
Fig. 3.11		0.014	25.574	25.56				2.516	0	0
Fig. 3.11	g-Fe2O3	0	90	90	2.0652	2.0644	2.1053	2.411	-2	-2
Fig. 3.11		0.72	24.84	25.56				2.232	3	-2
Fig. 3.11	g-Fe2O3	0	90	90	2.0652	2.0644	2.1053	2.088	0	0
Fig. 3.11		0.317	25.877	25.56				2.026	-4	1

Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
0	2.516	0	0	6	1	1	0
6	2.269	-1	1	6	1	1	0
2	2.232	3	-2	1	1	4	5
1	2.026	4	-1	0	1	4	5
4	2.026	-4	1	0	1	4	0
0	1.822	-4	1	2	1	4	0

Tabla A.5

Imagen	Fórmula	Plano	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	dist. Exp. P3	DistanciaP1
Fig. 3.16	Fe 0.902 O	1	1.82	56.31	58.13	2.4885	2.9729	2.7537	2.53
Fig. 3.16	Fe 0.902 O	2	1.565	71.565	70	2.4885	2.9729	2.7537	3.041
Fig. 3.16	Fe 0.902 O	1	1.151	56.979	58.13	2.4885	2.9729	2.7537	2.355
Fig. 3.16	Fe 0.902 O	2	0.375	69.625	70	2.4885	2.9729	2.7537	2.75
Fig. 3.16	g-Fe2O3	1	1.4	59.53	58.13	2.4885	2.9729	2.7537	2.232
Fig. 3.16	g-Fe2O3	2	1.417	68.583	70	2.4885	2.9729	2.7537	2.641

Plano1h	Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
-1	5	0	3.041	3	3	0	0	0	1
3	3	0	2.885	-2	4	0	0	0	1
5	-2	-1	2.75	3	2	-3	2	3	4
3	2	-3	2.633	-2	4	-2	2	3	4
-1	3	-2	2.641	-3	1	0	1	3	4
-3	1	0	2.411	-2	-2	2	1	3	4

Tabla A.6

Imagen	Fórmula	Plano	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	dist. Exp. P3	DistanciaP1
Fig. 3.17	b-FeOHH	1	1.165	61.395	60.23	2.1945	2.3612	2.2524	2.294
Fig. 3.17	b-FeOHH	2	0.859	64.359	63.5	2.1945	2.3612	2.2524	2.548
Fig. 3.17	g-FeOOH	1	0.754	59.476	60.23	2.1945	2.3612	2.2524	2.363
Fig. 3.17	g-FeOOH	2	0.95	62.55	63.5	2.1945	2.3612	2.2524	2.473

Plano1h	Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
-3	0	1	2.548	1	-2	1	1	2	3
1	-2	1	2.356	4	-2	0	1	2	3
1	-1	1	2.473	-3	0	1	1	4	3
-3	0	1	2.434	-4	1	0	1	4	3

Tabla A.7

Imagen	Fórmula	Plano	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	dist. Exp. P3	DistanciaP1
Fig. 3.18	a-FeOOH	1	0.966	66.506	65.54	2.9962	2.9729	2.757	2.527
Fig. 3.18	a-FeOOH	2	0.133	56.747	56.88	2.9962	2.9729	2.757	2.527
Fig. 3.18	g-FeOOH	1	1.473	67.013	65.54	2.9962	2.9729	2.757	2.434
Fig. 3.18	g-FeOOH	2	0.888	55.992	56.88	2.9962	2.9729	2.757	2.406

Plano1h	Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
-1	0	1	2.527	1	0	1	0	1	0
1	0	1	2.304	2	0	0	0	1	0
-4	1	0	2.406	0	1	-1	1	4	4
0	1	-1	2.192	4	0	-1	1	4	4

Tabla A.8

Imagen	Fórmula	Cn	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	Dist. Exp. P3	DistanciaP1
Fig. 3.25	Fe3 O4	1	0	45	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.1
Fig. 3.25	Fe3 O4	2	0	45	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.969
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	1	1.848	46.848	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.121
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	2	1.848	46.848	45	2.1945	3.1035	2.1945	3.578
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	1	0.868	45.868	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.246
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	2	0.868	45.868	45	2.1945	3.1035	2.1945	3.225
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	1	1.686	46.686	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.212
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	2	1.686	46.686	45	2.1945	3.1035	2.1945	3.225
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	1	1.508	46.508	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.15
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	2	1.508	46.508	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.959
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	1	0.521	45.521	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.246
Fig. 3.25	Fe 0.902 O	2	0.521	45.521	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.885
Fig. 3.25	g-Fe2O3	1	0	45	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.088
Fig. 3.25	g-Fe2O3	2	0	45	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.953
Fig. 3.25	g-Fe2O3	1	1.686	46.686	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.026
Fig. 3.25	g-Fe2O3	2	1.686	46.686	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.953
Fig. 3.25	a-FeOOH	1	0.236	45.236	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.449
Fig. 3.25	a-FeOOH	2	0.236	45.236	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.891
Fig. 3.25	g-FeOOH	1	1.099	43.901	45	2.1945	3.1035	2.1945	2.085
Fig. 3.25	g-FeOOH	2	1.099	43.901	45	2.1945	3.1035	2.1945	3.294

Plano1h	Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
0	0	4	2.969	0	2	2	1	0	0
0	2	2	2.1	0	0	4	1	0	0
0	1	6	3.578	0	3	2	1	0	0
0	3	2	2.121	0	1	6	1	0	0
4	-4	1	3.225	4	0	0	0	1	4
4	0	0	2.246	4	4	-1	0	1	4
-3	3	4	3.225	0	0	4	1	1	0
0	0	4	2.212	-3	3	4	1	1	0
0	6	0	2.959	-3	3	1	1	0	3
-3	3	1	2.15	0	6	0	1	0	3
-1	-4	4	2.885	-2	0	4	4	1	2
-2	0	4	2.246	-1	-4	4	4	1	2
4	0	0	2.953	2	0	2	0	1	0
2	0	2	2.088	0	0	4	0	1	0
0	-1	4	2.953	-2	0	2	1	4	1
-2	0	2	2.026	0	-1	4	1	4	1
1	-1	-1	2.891	0	1	-1	2	1	1
0	1	-1	2.449	1	-1	-1	2	1	1
3	-1	-1	3.294	2	-1	0	1	2	1
2	-1	0	2.085	3	-1	-1	1	2	1

Tabla A.9

Imagen	Fórmula	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	DistanciaP1	Plano1h
Fig. 3.30	g-Fe2O3	0.071	77.079	77.15	2.3172	2.4885	2.641	3
Fig. 3.30	g-FeOOH	0.085	77.065	77.15	2.3172	2.4885	2.406	0
Fig. 3.30	a-FeOOH	0.18	76.97	77.15	2.3172	2.4885	2.489	0
Fig. 3.30	Fe 0.902 O	0.54	77.69	77.15	2.3172	2.4885	2.246	4
Fig. 3.30	a-FeOOH	0.636	76.514	77.15	2.3172	2.4885	2.449	-1

Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
0	-1	2.953	0	2	-2	1	3	3
-1	1	2.363	-1	1	1	2	1	1
4	0	2.245	-2	1	0	0	0	1
-4	1	2.633	4	2	-2	1	2	4
1	1	2.253	1	-2	1	3	2	1

Tabla A.10

Imagen	Fórmula	Cn	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	Dist. Exp. P3	DistanciaP1
Fig. 3.31	Fe 0.902 O	1	1.949	56.979	55.03	2.5933	2.439	2.4703	2.75
Fig. 3.31	Fe 0.902 O	2	2.076	53.396	51.32	2.5933	2.439	2.4703	2.355
Fig. 3.31	g-Fe2O3	1	1.07	53.96	55.03	2.5933	2.439	2.4703	2.953
Fig. 3.31	g-Fe2O3	2	1.647	49.673	51.32	2.5933	2.439	2.4703	2.316
Fig. 3.31	g-FeOOH	1	1.378	53.652	55.03	2.5933	2.439	2.4703	2.087
Fig. 3.31	g-FeOOH	2	1.19	50.13	51.32	2.5933	2.439	2.4703	2.473

Plano1h	Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
-3	-2	3	2.355	-5	2	1	2	3	4
-5	2	1	2.633	-2	4	-2	2	3	4
-2	2	0	2.316	-3	0	2	2	2	3
-3	0	2	2.784	-1	-2	2	2	2	3
6	0	0	2.473	3	0	1	0	1	0
3	0	1	2.983	-1	0	1	0	1	0

Tabla A.11

Imagen	Fórmula	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	DistanciaP1	Plano1h
Fig. 3.37	Fe 0.902 O	0	90	90	2.757	2.757	2.58	0
Fig. 3.37	Fe 0.902 O	0	90	90	2.757	2.757	2.885	-4
Fig. 3.37	g-Fe2O3	0	90	90	2.757	2.757	2.953	2
Fig. 3.37	Fe 0.902 O	0	90	90	2.757	2.757	2.885	-4
Fig. 3.37	a-FeOOH	0	90	90	2.757	2.757	2.304	2
Fig. 3.37	Fe3 O4	0	90	90	2.757	2.757	2.969	-2

Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
5	0	2.53	-5	0	1	1	0	5
2	0	2.58	0	0	5	1	2	0
-2	0	2.784	-2	-2	1	1	1	4
2	0	2.633	2	4	-2	1	2	5
0	0	2.891	0	-1	1	0	1	1
2	0	2.532	1	1	-3	3	3	2

Tabla A.12

Imagen	Fórmula	Cn	DeltaAngulo	Angulo Calc.	Angulo Exp.	Dist. Exp. P1	Dist. Exp. P2	Dist. Exp. P3	DistanciaP1
Fig. 3.38	Fe 0.902 O	1	1.614	54.736	56.35	2.6083	3.1361	3.003	2.483
Fig. 3.38	Fe 0.902 O	2	1.411	64.761	63.35	2.6083	3.1361	3.003	3.225
Fig. 3.38	g-Fe2O3	1	1.614	54.736	56.35	2.6083	3.1361	3.003	3.409
Fig. 3.38	g-Fe2O3	2	1.411	64.761	63.35	2.6083	3.1361	3.003	2.953

Plano1h	Plano1k	Plano1l	DistanciaP2	Plano2h	Plano2k	Plano2l	EjeZonaX	EjeZonaY	EjeZonaZ
3	-3	3	3.225	0	0	4	1	1	0
0	0	4	2.75	-3	3	2	1	1	0
1	-1	-2	2.953	2	-2	0	1	1	0
2	-2	0	2.518	1	-1	3	1	1	0

Tabla A.13

Tablas B

Tablas de difracción de los óxidos de hierro estudiados en este trabajo.

