



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica

Control del tamaño de nanopartículas de Fe_3O_4 Magnéticas por el método de Co-precipitación

Tesis presentada para obtener el título de:
Licenciatura en Química

Presenta:
Diana Carrasco Sánchez

Asesor:
Dr. Luis Octavio Meza Espinoza
Instituto de Física

Co-Asesora:
M.C. Guadalupe López Olivares
Facultad de Ciencias Químicas

Puebla, Pue

. Julio de 2016





El presente trabajo se realizó en el Instituto de Física- IFUAP

Dedicatoria

A mis padres Verónica Sánchez y Mauricio Carrasco

A hermanos Nancy Carrasco y Erick Carrasco

por su amor y apoyo incondicional.

Agradecimientos

Al terminar esta investigación no queda más que dar las gracias a todas aquellas personas y entidades que hicieron posible este sueño y expresar mi gratitud.

A Dios.

Por darme fortaleza para levantarme después de cada tropiezo que he tenido, por haberme permitido llegar hasta este punto de mi vida y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

A mi Familia.

Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo a través del tiempo. Expreso mi gratitud por el amor que me brindan en cada etapa de mi vida.

A mi director de tesis.

Agradezco al Dr. Octavio Meza por su tiempo, dedicación, apoyo, orientación, consejos, paciencia en la realización de esta tesis y la motivación constante que me ha brindado durante este tiempo y su valiosa amistad.

A mi asesora de tesis.

Mi más sincero agradecimiento a M.C. Guadalupe López Olivares por su aporte y participación en el desarrollo de esta tesis. No cabe duda que su participación ha enriquecido el trabajo realizado.

Al jurado.

A mis profesores que integraron el jurado evaluador: Dr. Ulises Peña Rosas, Dr. Ana Lilia Padilla Velasco por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y por sus valiosas aportaciones que enriquecieron este trabajo. Y en especial a M.C. Lidia Meléndez Balbuena quien además de haber sido mi tutora académica me ha brindado su amistad, apoyo, pero sobre todo, por sus llamadas de atención, que bien me sirvieron para rectificar mis actitudes.

Resumen.

Control del tamaño de nanopartículas de Fe_3O_4 magnéticas por el método de co-precipitación.

En este trabajo se estudió el control de tamaño de nanopartículas de Fe_3O_4 magnéticas por el método de síntesis de co-precipitación. Aplicando como herramienta estadística el diseño de experimentos con el menor número de corridas experimentales para poder cuantificar (con un valor numérico) el efecto de cada uno de los precursores (factores de entrada) que intervienen en la ruta de síntesis (corridas experimentales) para la formación de la magnetita en respuesta al tamaño del nanocrystal. Y también con el fin de conocer sus propiedades ópticas.

Se realizaron nueve síntesis variando las condiciones de cada una de ellas. Las diferentes corridas se realizaron de forma aleatoria para evitar errores sistemáticos. Los precursores a analizar son el polietilenglicol, etilenglicol y tiempo de reacción. Los métodos de caracterización que se emplearon fueron: difracción de rayos x, espectroscopia de ultra-violeta, microscopia electrónica de barrido y potencial zeta.

Se identificó la fase cristalina la cual corresponde a un sistema cristalino cubico con espacio de grupo F d-3 m (227) correspondiente a la formula Fe_3O_4 para todas las muestras. Y a pesar de que todas las muestras tienen la misma posición de picos, se

observa una diferencia en el ancho de cada una de las muestras. Este cambio de ancho en los espectros se relaciona a un cambio de tamaño en el cristal de la magnetita.

Los resultados del análisis estadístico muestran que:

El factor más importante en la reducción del tamaño del nanocristal es el contenido de etilenglicol.

Es decir a mayor cantidad de etilenglicol el tamaño del nanocristal se reduce. Por otro lado el polietilenglicol aumenta el tamaño del nanocristal.

El tamaño del cristal (aglomerado) se incrementa conforme a mayor tiempo de reacción. Sin embargo la interacción tiempo-polietilenglicol reduce el tamaño del aglomerado.

El ban-gap no cambia debido a que la fase cristalina, no se modifica o altera, debido a que el ban-gap (E_g) es independiente de los precursores a analizar de acuerdo al P-valor.

Contenido.

Dedicatoria.

Agradecimientos.

Resumen.

<i>CAPITULO 1.....</i>	<i>10</i>
<i>1.1 Nanopartículas y Nanomateriales.....</i>	<i>10</i>
<i>1.2 Aplicaciones de nanopartículas.....</i>	<i>12</i>
<i>1.3 El hierro y su estado de oxidación.....</i>	<i>13</i>
<i>1.3.1 Nanopartículas de óxidos de hierro.....</i>	<i>14</i>
<i>1.4 Magnetita.....</i>	<i>15</i>
<i>1.4.1 Propiedades de la magnetita.....</i>	<i>17</i>
<i>1.5 Método de síntesis de nanopartículas magnéticas.....</i>	<i>19</i>
<i>1.5.1 Métodos físicos.....</i>	<i>19</i>
<i>1.5.2 Métodos químicos.....</i>	<i>20</i>
<i>1.6 Antecedentes.....</i>	<i>24</i>
<i>1.7 Hipótesis.....</i>	<i>26</i>
<i>1.8 Objetivo general.....</i>	<i>26</i>
<i>1.8.1 Objetivos específicos.....</i>	<i>26</i>
<i>1.9 Justificación.....</i>	<i>27</i>
<i>CAPITULO 2.....</i>	<i>30</i>
<i>2.1 Síntesis de la magnetita.....</i>	<i>30</i>
<i>2.2 Metodología experimental.....</i>	<i>31</i>
<i>2.3 Diagrama de flujo.....</i>	<i>33</i>

CAPITULO 3	35
3.1 <i>Técnicas de caracterización</i>	35
3.2 <i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	35
3.2.1 <i>Para la caracterización por el método de SEM</i>	36
3.3 <i>Potencial Z</i>	37
3.4 <i>Espectroscopia UltraVioleta-visible</i>	39
3.5 <i>Difracción de Rayos-X</i>	42
CAPITULO 4	46
4.1 <i>Diseño de experimentos</i>	46
4.2 <i>Análisis de la Varianza</i>	46
4.3 <i>La revolución en la toma de decisiones estadísticas: el P-valor</i>	48
4.4 <i>Comandos utilizados de Matlab</i>	49
CAPITULO 5	57
5.1 <i>Discusión y resultados</i>	57
5.2 <i>Rayos-X</i>	57
5.3 <i>Potencial zeta Y Microscopia Electrónica de Barrido</i>	69
5.4 <i>Espectroscopia Ultravioleta-Visible</i>	75
CAPITULO 6	
6.1 <i>Conclusiones</i>	78
APÉNDICE 7	80

CAPÍTULO 1.

1.1 Nanopartículas y nanomateriales.

En los últimos años el desarrollo científico y tecnológico ha generado nuevas áreas del conocimiento; la nanociencia y la nanotecnología, ciencia básica y aplicada respectivamente con carácter multidisciplinario, son nuevas herramientas para la investigación, análisis, creación, diseño e innovación de nuevos nanomateriales cuya aplicación y fundamento se encuentran en el orden de los nanómetros. Actualmente los nanomateriales son considerados una nueva clase de materiales ya sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o bien una combinación de estos (nanocompuestos), en donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100nm. En la escala de los nanómetros los materiales presentan propiedades muy diferentes en comparación a las que exhibe un material volumétrico (bulk). Por lo tanto conforme se minimizan las dimensiones de las partículas en el rango de los nanómetros de un material; se modifican sus propiedades físicas, ópticas y electromagnéticas [1].

Por lo tanto los efectos de tamaño son cada vez más importantes y con ello poder entender la relación que existe, entre el tamaño y las propiedades o fenómenos físicos, químicos. Ya que dependiendo de su tamaño los nanomateriales se pueden clasificar en 4 tipos; materiales 0-D, 1-D, 2-D y 3-D como se muestra en la figura 1.1. Los nanomateriales 0-D presenta tres dimensiones que se ubican en el régimen nanométrico y

a esta categoría corresponden las nanopartículas y clúster de átomos. Los nanomateriales 1-D son materiales que presentan una dimensión, y estos tienen una longitud variable, como es el caso de los nanoalambres, nanohilos y nanotubos. Los materiales 2-D son materiales de dos dimensiones con áreas de tamaño indefinido, estos mantienen su espesor en el orden de 1 a 100nm por ejemplo; películas delgadas o multicapas y finalmente están los materiales 3-D que presentan tres dimensiones, como en el caso de los sólidos tridimensionales (povos nanoestructurados) que están formados por unidades nanométricas [2].

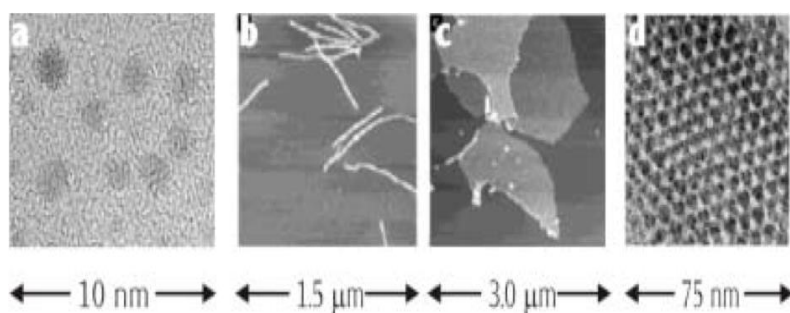


Figura 1.1 Clasificación A) (0-D), nanopartículas de oro B) (1-D) fibras poliméricas C) (2-D) películas poliméricas D) (3-D) superred obtenida por autoensamble de nanopartículas de oro.

A pesar del gran interés por el estudio de los nanomateriales en los últimos años, estos ya existían desde hace varios siglos en civilizaciones antiguas. La cultura egipcia utilizaba nanopartículas de oro como coloides medicinales para conservar la juventud y tener una vida larga y saludable. La civilización china utilizaba nanopartículas metálicas en colorantes inorgánicos. Otro caso histórico fue el “Vaso de Lycurgus” (figura 1.2) que actualmente se encuentra en exhibición en el Museo Británico elaborado por los

romanos el cual contiene nanopartículas; el color del vaso es verde si la luz con la que se observa es reflejada, y cambia a rojo si la luz es transmitida a través de él [3,4].

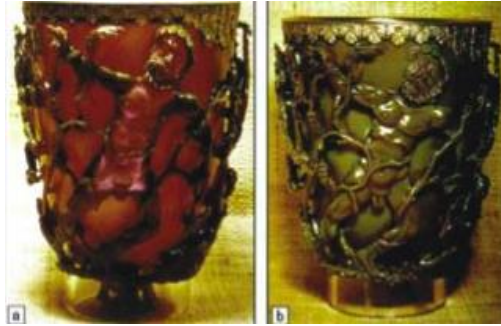


Figura 1.2 Vaso de Lycurgus. Compuesto de vidrio con nanopartículas metálicas.

1.2 Aplicaciones de nanopartículas.

En el área médica: se utilizan gasas para quemaduras creadas por la compañía canadiense Weistmer las cuales contiene nanopartículas de plata. La plata es un bactericida, que en forma de nanopartículas incrementa el área superficial mejorando la eficiencia antibacteriana contra el microbio. También existe un adhesivo dental “Adper Single Bond Plus Adhesive” con nanopartículas de silicio en trabajos de restauración dental y una pasta de dientes con nanohidroxiapatita, material utilizado para la regeneración de hueso.

En el área de deportes: Existen pelotas de golf producidas por Nano Dynamics, que corrigen vibraciones, canalizando la energía recibida del palo de golf y también pelotas de tenis de la marca Wilson que son recubiertas de nanopartículas para alargar su tiempo de vida.

Para uso doméstico: Existen recubrimientos hidrofóbicos como repelentes de mugre, creados por BASF los cuales se emplean en concreto y/o yeso, así como en la industria textil y automotriz. Se utiliza un aditivo a base de nanopartículas para reforzar el efecto hidrofóbico, reduciendo la adhesión del agua con las partículas de tierra al mínimo. Por otra parte Samsung crea lavadoras con nanopartículas de plata incorporadas en la tina, conocidas por su poder bactericida [5-8].

1.3 El hierro y su estado de oxidación.

La magnetita está formada principalmente por hierro, el cual es un metal de transición con características particulares, es considerado uno de los elementos más abundantes en la tierra en forma de óxidos, hidróxidos y oxihidroxidos en minerales, rocas y suelos. Podemos encontrar compuestos de hierro en forma estable en dos estados de oxidación: Fe^{2+} y Fe^{3+} . El estado de oxidación de un átomo en cierto compuesto, es el estado eléctrico del mismo con respecto al número de electrones que ha perdido o ha ganado, expresado como un número entero positivo o negativo, que indica la carga iónica del átomo e igual a su valencia. Entonces, un cambio en el estado de oxidación implica la adición o la eliminación de un electrón de valencia. Los estados de oxidación más comunes del hierro son Fe^{2+} y Fe^{3+} , con configuraciones electrónicas de $[\text{Ar}]3d^6$ y $[\text{Ar}] 3d^5$ respectivamente. Puesto que la configuración electrónica del átomo neutro de Fe es $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$, entonces, la oxidación de Fe^{2+} y Fe^{3+} involucra la pérdida de un

electrón 3d y causa una reducción en la coraza de los electrones s externos, provocando una variación de la densidad electrónica [9].

1.3.1 Nanopartículas de óxidos de hierro.

Las nanopartículas de óxidos de hierro entre ellos la magnetita, han ganado un creciente interés en los campos de la nanociencia y nanotecnología debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas que se obtienen debido al tamaño de partícula, morfología que poseen (esférica, cilíndrica etc.) y forma ingenieril (película, nanocristales, autoensamblados, ferrofluidos etc.)

Otra ventaja de las nanopartículas de óxidos de hierro es su baja toxicidad, por lo cual no queda descartada la idea de introducirlas en algún organismo vivo. En el caso del ion férrico (Fe^{3+}) aunque afecta el sabor del agua y el olor, no es directamente peligroso para la salud de una persona. De hecho el cuerpo necesita un poco de hierro en la dieta como un receptáculo en el sistema de transporte de oxígeno en la sangre. Las nanopartículas de óxidos de hierro como la magnetita, son ampliamente estudiados debido a su bajo costo y fácil obtención. Los óxidos de hierro se encuentran comúnmente en la naturaleza y pueden producirse de manera sintética, estos están compuestos de hierro con oxígeno o un hidróxido. El hierro es más común en el estado de oxidación (III), pero en el compuesto; FeO el hierro se encuentra con un estado de oxidación de (II).

Los óxidos de hierro frecuentemente son observados en corrosión atmosférica, mientras que otros tienden a formarse en condiciones muy específicas, como por ejemplo, alta temperatura, alta fricción o en ambientes acuosos, en los cuales generalmente las condiciones de oxígeno son menores en comparación a los óxidos en exposición atmosférica [10].

1.4 Magnetita.

La magnetita es un material ferrimagnético, no metálico, semiconductor de valencia mixta de la familia de las espinelas cuya fórmula molecular es Fe_3O_4 . Es la única ferrita que presenta comportamiento semimetálico; es decir, tiene carácter semiconductor en lugar de aislante. La principal ventaja en utilizar partículas magnéticas, es precisamente esta propiedad, la cual nos permite manipularlas desde una cierta distancia con un campo magnético el cual no es difícil obtenerlo ni controlarlo aunque esté cubierta o enlazada a otro material, o inmerso en alguna sustancia, ya que esta propiedad magnética se sigue conservando. La magnetita contiene dos iones de hierro diferentes, Fe^{2+} y Fe^{3+} , por lo que podríamos reescribir la fórmula de la magnetita como $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$. La estructura cristalina de la magnetita o espinel se basa en un arreglo FCC (cúbica centrada en las caras) de iones de oxígeno, donde los iones hierro ocupan sitios intersticiales seleccionados como se muestra en la figura 1.3 [11,12]. Aunque la celda unitaria del espinel realmente contiene ocho de estos arreglos FCC, únicamente es necesario analizar una de las subceldas FCC:

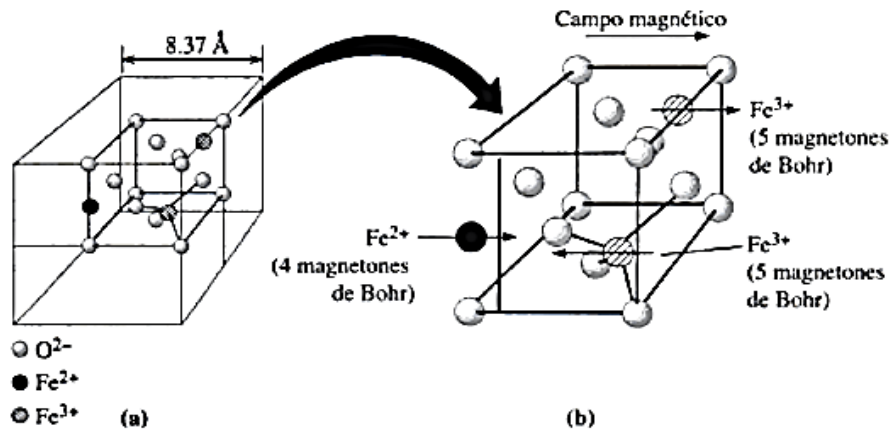


Figura 1.3 (a) Estructura de la magnetita Fe_3O_4 . (b) Subcelda de la magnetita. Los momentos magnéticos de los iones en los sitios octaédricos se alinean con el campo magnético, pero los momentos de los iones en los sitios tetraédricos se oponen al campo. Esta organización iónica produce un momento magnético neto.

- 1.-Existen cuatro iones de oxígeno en las posiciones FCC de la subcelda.
- 2.-En cada borde y el centro de la subcelda están presentes sitios octaédricos, mismos que están rodeados por seis iones oxígeno. Un ion Fe^{2+} y un ion Fe^{3+} ocupan los sitios octaédricos.
- 3.-Los sitios tetraédricos tienen índices en la subcelda, de la forma $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$. Un ion Fe^{3+} ocupa uno de los sitios tetraédricos.
- 4.-Cuando se forman los iones Fe^{2+} , se eliminan los dos electrones 4s del hierro, pero todos los electrones 3d se quedan. Debido a que existen 4 electrones no apareados en el nivel 3d del hierro, la fuerza magnética del dipolo Fe^{2+} es cuatro magnetones de Bohr. Sin embargo, cuando se forma Fe^{3+} , los dos electrones 4s y uno de los electrones 3d son retirados. El ion Fe^{3+} tiene 5 electrones no apareados en el nivel 3d y, por lo tanto tiene una fuerza de 5 magnetones de Bohr.

5.-Los iones en los sitios tetraédricos de la magnetita se alinean de forma que sus momentos magnéticos se oponen al campo magnético aplicado, pero los iones de los sitios octaédricos refuerzan el campo. En consecuencia, el ion Fe^{3+} de un sitio tetraédrico neutraliza el ion Fe^{3+} del sitio octaédrico (los iones Fe^{3+} tienen un comportamiento antiferromagnético). Sin embargo, el ion Fe^{2+} del sitio octaédrico no encuentra oposición de ningún otro ion, lo que refuerza el campo magnético. En la magnetita el ion divalente Fe^{2+} puede ser parcial o completamente reemplazado por otro ion divalente. Cuando se reemplazan los iones Fe^{2+} en la estructura de espinel, es posible cambiar el comportamiento magnético [12,13].

1.4.1 Propiedades de la magnetita.

Entre los óxidos de hierro; la hematita, wüstita, maghemita y magnetita son semiconductores. Para que un compuesto sea semiconductor, la característica esencial es que la separación entre la banda de valencia de orbital y la banda de conducción sea menor a 5eV. La conducción eléctrica es debida al movimiento de la carga libre transportadora en el sólido. Se puede dar por los electrones (en la banda de conducción vacía) o en los huecos (vacancias) en la banda de valencia normalmente llena. En un semiconductor tipo *p* el mecanismo de la conducción es principalmente por los huecos y en el tipo *n* están involucrados los electrones. Los electrones móviles son el resultado de la falta de estequiometría o de la presencia de dopantes en la estructura.

Para la magnetita el valor de la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia es pequeño (0.1 eV.), lo que hace que tenga la más baja resistividad de todos los óxidos, su conductividad está entre $10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ por lo que tiene un comportamiento casi metálico [12].

Gran parte de la tecnología de almacenamiento de datos (discos duros de computador, casetes de audio, video y similares) se basan en partículas magnéticas. Los materiales magnéticos como las partículas de óxido de hierro (Fe_3O_4) se utilizan para elaborar exóticas composiciones de imanes líquidos es decir ferrofluidos. Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos suelen subclasificarse en materiales magnéticos suaves o duros.

El hierro de elevada pureza y los aceros al carbono son ejemplos de materiales magnéticamente suaves, ya que se pueden magnetizar, pero cuando se elimina su fuente de magnetización, pierden su comportamiento magnético. Entonces si producimos partículas de óxido de hierro (Fe_3O_4) de un tamaño de 3 a 5nm, se comportan como materiales superparamagnéticos. Estas partículas superparamagnéticas de óxido de hierro se utilizan para formar dispersiones en las fases portadoras acuosas u orgánicas, o para formar “imanes líquidos” o ferrofluidos. En el caso de las partículas superparamagnéticas de óxido de hierro (Fe_3O_4) también pueden recubrirse con diferentes productos químicos y utilizarse para separar moléculas, proteínas y celdas de ADN de otras moléculas [12,13].

1.5 Método de síntesis de nanopartículas magnéticas.

La preparación de nanopartículas magnéticas puede ser clasificada en dos categorías: por subdivisión de los materiales en volumen (métodos físicos) y por crecimiento de nanopartículas a partir de precursores moleculares (métodos químicos). Los primeros incluyen la molienda mecánica, el pulverizado y la evaporación por descarga de arco de metales en volumen, estos producen generalmente nanopartículas grandes y de distribuciones de tamaño anchas. Por el contrario las nanopartículas producidas por procesos químicos son pequeñas con distribuciones de tamaños estrechas.

Las propiedades magnéticas se vuelven fuertemente dependientes del tamaño en el intervalo nanométrico por lo que la monodispersidad se vuelve muy deseable. Por otro lado el comportamiento magnético de las nanopartículas no depende solamente de la composición química y del tamaño, sino además de su modificación cristalina y la presencia de defectos estructurales, por estas razones se decide ahondar por un método químico para llevar a cabo este trabajo. Por tanto la técnica de fabricación, tiene una gran influencia sobre las propiedades, de los materiales obtenidos [14].

1.5.1 Métodos físicos.

Se pueden preparar nanopartículas magnéticas de hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni) por la técnica de condensación de gas inerte, donde el metal es evaporado a temperaturas muy altas ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$) hacia un gas de alta pureza (helio por ejemplo). Al colisionar con el

gas inerte, los átomos metálicos pierden su energía cinética y condensan sobre una punta fría en forma de un polvo ultrafino. Usualmente las nanopartículas sintetizadas de esta forma son amorfas, y presentan cierta cantidad de óxido en su superficie.

1.5.2 Métodos químicos.

Existente diversos metodos quimicos para la preparación y obtención de nanopartículas entre ellos los más comunes son los que se muestran en la tabla 1.1 que dan como resultado nanopartículas magnéticas con diferente estructura cristalina, alterada o idéntica, misma composición química, diferentes recubrimientos superficiales, distintas formas y tamaños, donde las nanopartículas magnéticas pueden llevarse a cabo en condiciones no tan complejas [15-17].

MÉTODOS DE SINTESIS PARA LA FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS			
Método	Descripción	Variables	Ventajas/desventajas uso en nanocompuestos
Subdivisión de materiales masivos	Este método consiste en la división/reducción de tamaño de los metales bases o polvos metálicos, mediante su trituración y molienda en molinos planetarios o de bolas, bajo atmosfera inerte para impedir la oxidación de las partículas generadas.	-Equipo de molienda. -Potencia de molienda. -Tiempo de remolienda.	Ventajas : -Simplicidad y tamaños de partícula entre 7 y 50nm. Desventajas: -Alto gasto de energía que dependerá del tamaño de partícula que se quiera alcanzar. Alta cantidad de defectos incorporados en la estructura cristalina (consecuencia de la deformación plástica).

Descomposición en medio orgánico (Solvothermal)	<p>Consiste en la descomposición de precursores orgánicos de los metales a elevadas temperaturas que se lleva a cabo en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición y en presencia de surfactantes.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Disolvente -Precursor metálicos -Relación precursores/surfactante. 	<p>Ventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Las partículas son muy uniformes. -Las partículas son estables en medio orgánico. Tamaños entre 4 y 30nm. <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Alto uso de disolventes orgánicos (contaminación). Pequeñas cantidades de producto. Nanopartículas protegidas con una capa polimérica que puede no ser compatible con la matriz polimérica en la que se incorporen
Co-precipitación	<p>Este método consiste en la adición de una disolución de sal de Fe^{2+} y otra de Fe^{3+} sobre agua.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Temperatura -pH -Fuerza iónica - 	<p>Ventajas :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Simplicidad, bajo costo, estabilidad y tamaños entre 2 y 15nm <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Gran número de variables. y presencia de agua incompatible con polímeros.
Ablación laser	<p>El metal objetivo (metal puro o aleación) se posiciona en el fondo de un recipiente, se adiciona una solución orgánica y se irradia el metal con un haz de laser produciendo las partículas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Solución orgánica 	<p>Ventajas :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Simplicidad y tamaños de partícula entre 5 y 35nm <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Baja uniformidad en composición química.
Spray pirólisis	<p>Se basa en la descomposición de pequeñas gotas de un aerosol generado por ultrasonidos. El aerosol es transportado por un gas portador al interior de un horno tubular horizontal (200-1000 °C).</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Sal de Fe -Temperatura de termólisis -Velocidad de flujo 	<p>Ventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Alta homogeneidad en composición. Partículas en estado adecuado para su incorporación al polímero. <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -La morfología puede variar (no siempre se obtienen esferas). Tamaños entre 6 y 60nm

Pirólisis laser	<p>Se incide un haz láser a una mezcla de gases entre las que se encuentran los precursores metálicos, generando los núcleos de las partículas que luego son transportadas a un colector.</p>	<p>-Presión y potencia del laser. Concentración del gas precursor. Distancias entre la zona de reacción y el colector. Tiempo de residencia en la zona de reacción.</p>	<p>Ventajas: -Partículas en estado adecuado para su incorporación al polímero Tamaños entre 2 y 9nm. Desventajas: -Alto coste</p>
Deposición electroquímica	<p>Las partículas se obtienen mediante deposición electroquímica en ausencia de electrodos usando un baño alcalino de tartarato.</p>	<p>-Tipo y concentración de baño sin electrodos. -pH. -Temperatura.con sales precursoras. -Tiempo. y voltaje.</p>	<p>Ventajas : -Bajo consumo de energía Desventajas: -Muchas variables -Grandes tamaños de partículas (200nm).</p>
Reducción políol	<p>Consiste en la reducción de sales metálicas en determinadas condiciones. Una vez reducidas, se adiciona sal de Pt o Ag que actúan como agentes nucleantes. Adicionalmente se pueden adicionar estabilizantes, que generan recubrimientos tras el calentamiento a alta temperatura.</p>	<p>-Concentración del nucleante. -Elección de sales metálicas. -Tipo de disolvente para la estabilización de las partículas.</p>	<p>Ventajas : -Bajo costo y simplicidad Desventajas: -Baja uniformidad en geometría y forma de las partículas. -Se obtienen tamaños que varían desde los 10nm a los 500nm.</p>
Descarga en arco (arc-discharge)	<p>Polvo compactado de la aleación o el metal se usa como ánodo; y como cátodo una aguja de carbón. Se introduce H₂ en la cámara del equipo y seguidamente mediante el paso de corriente DC a través del ánodo y el cátodo se evapora el ánodo. Es posible recubrir las nanopartículas con grafito si en lugar de H₂ se introduce etanol.</p>	<p>-Tiempo de descarga -Voltaje de descarga</p>	<p>Ventajas : -Bajo coste -Simplicidad Desventajas: -Dificultad para controlar la composición química de las partículas. Se obtienen tamaños que varían desde los 10nm a los 180nm.</p>

Sol-gel	Procedimiento de síntesis en húmedo que parte de una dispersión coloidal de los precursores, a partir de reacciones de hidrólisis y condensación se obtiene un gel con alto contenido del solvente que tiene que ser eliminado durante una etapa posterior de secado. El polvo obtenido se somete a tratamientos térmicos para cristalización.	-Precursores: Metalalcoídos, sales metálicas. -Concentración de precursores -pH	Ventajas -Simplicidad Desventajas: -Material amorfo que requiere una etapa adicional de tratamiento a altas temperaturas para permitir la cristalización.
Microemulsión	Este método consiste en la dispersión y estabilización con surfactantes de pequeñas gotas de agua de tamaños nanométricos en aceite. Estas gotas de agua actúan como microreactores donde tienen lugar las reacciones de síntesis para la producción de partículas. El tamaño de las partículas viene controlado por el tamaño de las gotas, que a su vez viene controlado por la relación agua/surfactante.	-Sales metálicas (tipo y concentración). -Relación agua/surfactante.	Ventajas : -Se evita la formación de agregados. Desventajas: -Tamaño y morfología poco uniformes. Dificultad de escalado (se requieren grandes volúmenes de aceite para obtener partículas muy pequeñas).
Reducción a alta temperatura	Las partículas se obtienen mediante la reducción a alta temperatura de sales metálicas depositadas sobre un soporte, (generalmente aluminosilicatos) mediante el paso de H ₂ . Una vez generadas las partículas pueden ser recubiertas con una capa protectora de grafito.	-Sales para preparación de precursores. -Soportes de reducción.	Ventajas : -Obtención de nanopartículas protegidas por una capa de grafito. Nanopartículas altamente cristalinas. Desventajas: - Alto consumo de energía. Es necesaria la eliminación de soporte.

Tabla 1.1 Métodos químicos de síntesis para la fabricación de nanopartículas magnéticas.

1.6 Antecedentes.

Existen muchos métodos para la síntesis de óxidos de hierro en el laboratorio, sin embargo éste trabajo se enfoca en la síntesis de magnetita. La síntesis de materiales magnéticos nanoestructurados se ha convertido en un área particularmente importante de la investigación y está atrayendo un creciente interés debido a las potenciales aplicaciones de las ferritas espinelas ; materiales magnéticos avanzados, catalizadores, pigmentos de color, grabación magnética de alta densidad, medios de comunicación, diagnóstico médico, dispositivos de almacenamiento de información, imágenes de resonancia magnética y la tecnología de liberación de fármacos [18, 19]. La magnetita es un candidato ideal para aplicaciones biológicas para la detección en imágenes, y como agente activador para la terapia antitumoral [20, 21]. Para un buen uso biológico las partículas magnéticas deben ser esféricas, con superficies lisas y con distribuciones de tamaño estrechas, alta saturación magnética para proporcionar una señal al máximo al igual que tener una buena dispersión en medios líquidos [22-24]. En antecedentes bibliográficos de varios grupos de trabajos se ha sintetizado magnetita, por distintos métodos ostentosos, donde aún no se reporta que las nanopartículas tengan una buena dispersión por métodos económicos, no tóxicos y más sencillos. En 1989 cabe destacar que el grupo de trabajo de Sugimoto y Matijevic realizó la síntesis de magnetita en diversos métodos de síntesis químicos, sin embargo en la mayoría de estas rutas de síntesis se reportaron nanopartículas de 30nm con una mala cristalización y tamaños similares [25]. En el trabajo de Yu y Yeung en el 2006 sintetizaron partículas magnéticas cubiertas de silicio por microemulsión, pero no se demuestra si se trata de magnetita o

magnetita, con alto grado de aglomerados [26]. Herrera y su equipo en el 2006 realizaron la síntesis de magnetita por el método de co-precipitación en soluciones acuosas a una temperatura de 75°C con un tamaño de magnetita reportado de 9nm, sin embargo, también existe un alto grado de aglomeración [27]. Shufeng reporta muy buenos resultados de magnetita en el 2005, las partículas están dispersas y sus tamaños son muy pequeños, donde el inconveniente es en la técnica de síntesis ya que es complicada [28]. Recientemente, Deng en el 2005 obtuvo microesferas fabricadas con éxito de magnetita utilizando el método de solvotermal, donde utilizó surfactantes como agentes tensioactivos, protectores de diámetro donde la variación de las nanopartículas fue de 200 hasta 800nm [29]. Xiaowei Tenga y Hong Yang en el 2005 estudiaron el efecto de surfactantes en el tamaño del nanocrystal. Sus resultados muestran que al variar la concentración de ácidos oleico y esteárico es posible controlar el tamaño y monodispersidad de la magnetita [30]. Por otro lado Aiguo Yan en el 2008 y colaboradores encontraron que mezclando dos surfactantes (polietilenglicol y sulfato de dodecil de sodio) es posible obtener muestras monodispersas de nanopartículas de magnetita inferior a 100nm. Adicionalmente debido al gran potencial tecnológico de las nanopartículas de magnetita diversos autores de todo el mundo han realizado estudios al respecto. Se han obtenido nanopartículas de diversas maneras, aunque lo ideal es encontrar un método fácil y económico que nos permita obtener partículas pequeñas únicamente con el proceso de síntesis, para ello es necesario seguir trabajando y aportar más ideas a este campo de la ciencia. Sin embargo la gran mayoría de los trabajos se explica el efecto de los precursores de forma cualitativa. En este trabajo cuantificaremos

el efecto de los precursores y el tiempo de reacción por medio un diseño de experimentos. [31].

1.7 Hipótesis.

1. El tamaño de las nanopartículas de magnetita depende de la cantidad de precursores (polietilenglicol, etilenglicol).
2. A mayor tiempo de reacción hay un incremento en el tamaño del nanocrystal.

1.8 Objetivo general.

1. Obtener familias de partículas magnéticas de magnetita de orden nano, menor a 100nm.

1.8.1 Objetivos específicos.

1. Sintetizar tres familias de nanopartículas magnéticas mono dispersas con tamaño proporcional menores a 100nm por el método co-precipitación.
2. Cuantificar el efecto de los precursores y tiempo de reacción en el tamaño del nanocrystal por medio de un diseño de experimentos.
3. Caracterizar el nanocrystal por distintos métodos; Microscopía Electrónica de Barrido, Potencial Z, Espectroscopía Ultra-Violeta, Difracción de Rayos-X.
4. Utilizar como herramienta estadística el diseño de experimentos, para tener un control en respuesta al tamaño del nanocrystal.

1.9 Justificación.

Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material. Esta es una de las principales razones por lo que la nanotecnología, se usa para crear materiales, aparatos, sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas. Actualmente existen diferentes áreas de interés en los últimos años para el estudio de nanomateriales magnéticos como la magnetita para aplicaciones en almacenamiento magnético [31,32], imágenes biomédicas y terapia [33].

Sin embargo en la gran mayoría de los trabajos, se explica el efecto de los precursores de forma cualitativa. En este trabajo cuantificaremos el efecto de los precursores y el tiempo de reacción por medio de un diseño de experimentos para el caso de la magnetita. El diseño de experimentos es una herramienta estadística que cuantifica el efecto de los factores (precursores y tiempo de reacción) en la respuesta del proceso (tamaño del nanocristal). [33,35]

Referencias.

- [1] Booke , R. and Boysen E. *Nanotechnology*. Indiana, Wiley Publishing, Inc (2005).
- [2] Guozhong Cao; "Nanostructures and Nanomaterials, Sintesis, Properties and Applications" Imperial College Press (2004).
- [3] C. Gutierrez-Wing et al, *Applications. Phys. A*, (2001).
- [4] Carlos B.W. Garcia, et al., *J Am. Chemical Society* (2003).
- [5] Borovitskaya, E. y Shur, M. "Quantum Dots", World Scientific (2002).
- [6] Israelachvili, J. N. "Intermolecular and surface forces" Academic Press (1991).
- [7] Wang, Z L ; *Phys. Chem. B*; (1998).
- [8] Ratner, M. y Ratner, D.; "Nanotechnology: a gentle introduction to the next big idea", Prentice Hall (2002).
- [9] Química La Ciencia Central, Novena edición. Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr. Pearson Educacion de Mexico, S.A. de C.V., 2004
- [10] Enver Murad and James H. Johnson *Iron Oxides and Oxihydroxides. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol. 2* Editado por Gary J. Long 1987
- [11] Dominic P.E. Dickson and Frank J. Berry *Mossbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press 1986
- [12] Ana E. Mijovilovich. *Estudio Mössbauer de óxidos d hidróxidos de Fe: Aplicación al estudio de suelos*. Tesis de doctorado. UNBA 1997
- [13] *Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Cuarta edición*. Donald R. Phulé. Thompson Editores S.A. de C.V.
- [14] O'Connor, C. J. y Tang, J.; "Nanostructured magnetic materials", *Magnetism: Molecules to Materials III*, Zhang, J.; Miller, J. S.; Drillon, M.; Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 1-36, (2001).
- [15] Löffler, J. F.; Scherrer, P.; Meier, J. P.; Doudin, B.; Ansermet, J.P.; Wagner, W.; "Random and exchange anisotropy in consolidated nanostructured Fe and Ni: Role of grain size and trace oxides on the magnetic properties", *Physical Review* (1998).
- [16] Prados, C.; Multigner, M. ; Hernando, A.; Sánchez, J. C.; Fernández, A.; Conde, C. F.; Conde, A.; "Dependence of exchange anisotropy and coercivity on the Fe-oxide structure in oxygen-passivated Fe nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, (1999).
- [17] Suslick, K. S.; Fang, M. e Hyeon, T.; "Sonochemical Synthesis of Iron Colloids", *Journal America Chemical Society*, 118 (47), (1996).
- [17] Suslick, K. S.; Fang, M. e Hyeon, T.; "Sonochemical Synthesis of Iron Colloids", *Journal America Chemical Society*, (1996).
- [18] F. Caruso, M. Spasova, A. Susha, M. Giersig, R. A. Caruso, *Chem. Mater.* 2001.

- [19] a) T. Hyeon, *Chem. Commun.* 2003, 8, 927 – 934; b) T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, B. H. Park, *J. Phys. Chem. B*
- [20] a) J. M. Perez, T. O'Loughlin, F. J. Simeone, R. Weissleder, L. Josephson, *J. Am. Chem. Soc.* 2002.
- [21] U. Hefeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski, *Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers*, Plenum, New York, 1997.
- [22] S. H. Gee, Y. K. Hong, D.W. Erickson, M. H. Park, *J. Appl. Phys.* 2003.
- [23] K. Woo, J. Hong, S. Choi, H. Lee, J. Ahn, C. S. Kim, S.W. Lee, *Chem. Mater.* 2004.
- [24] a) Y. Sun, Y. Xia, *Science* 2002, 298, 2176 – 2179; b) Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* 2002, 2, 183 – 186; c) Y. L.Wang, Y. N. Xia, *Nano Lett.* 2004.
- [25] a) T. Sugimoto, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* 1980. ; b) E. Matijević, *Acc. Chem. Res.* 1981. c) T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier, New York, 2001.
- [26] Yu. C.H., Lo C.C.H., Yeung C.M.Y., Tam K. y Tsang S.C. (2006). *Engineering of magnetic particles for biocatalysis and bioseparati -Nanotech*, Vol. 1.
- [27] Herrera A.P., Rodríguez H.L., Torres-Lugo M. y Rinaldi C. (2006).
- [28] Shufeng S., Chunhui L., Xun W., Dapeng Y., Qing P. y Monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles Design, Vol 5, No. 2, 391-393.
- [29] H. Deng, X.L. Li, Q. Peng, X. Wang, J.P. Chen, Y.D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005).
- [30] Xiaowei T. and Hong Yang J., *Jornual of Materials Chemistry* (2004).
- [31] Sun S. H., Murray C. B., Wellr D., L. Folks and Moser A., *Science*, (2000).
- [32] Aiguo Yan, Xiaohe Liu, Guanzhou Qiu, Hongyi Wu, Ran Yi, Ning Zhang, Jing Xua. *Jornual of Alloys and Compounds* 458 (2008)
- [33] Hyeon T. *Chemical Communications* (2003).
- [34] Matijević E. *MRS Bull.* (1989).
- [35] Octavio Meza. *The International Jornual of Advanced Manufacturing* (2013).

CAPÍTULO 2.

2.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas.

La ruta de síntesis que se eligió para llevar a cabo la fabricación de nanopartículas de magnetita fue por el método de co-precipitación por ser uno de los métodos más comunes debido a que los reactivos empleados no son costosos, la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción es baja, es un método fácil, rápido y las condiciones en las que se realizan las reacciones son más viables a favorecer la formación de las nanopartículas de magnetita, teniendo en cuenta que este método es totalmente reproducible [1-3].

Para ello se modificó la ruta de síntesis convencional agregando precursores (etilenglicol y polietilenglicol) para poder entender, como estos intervienen en la formación de las nanopartículas de magnetita [4].

Los tres factores (precursores) analizados fueron: etilenglicol, polietilenglicol (PEG) y el tiempo de reacción. El análisis se realizó mediante un diseño de experimentos mediante cierto número de corridas experimentales (síntesis) a distintas condiciones. Como se muestra en la tabla 2.1. Donde se cuantifica el efecto de estos precursores en la formación de las nanopartículas.

Adicionalmente las diferentes corridas se realizaron de forma aleatoria para evitar los errores sistemáticos.

2.2 Metodología experimental.

La metodología que se llevó a cabo en cada una de las síntesis fue:

- Se pesó 1.39g de cloruro de hierro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (8.569 moles), y se colocó en un vaso de precipitado de 100mL y enseguida se le añadió X mL de etilenglicol ($C_2H_6O_2$) formando una solución transparente, a la cual se le agregó Xg de polietilenglicol ($(C_2H_4O)_n$).
-
- Después la solución se colocó en una parrilla y se sometió a un ligero calentamiento para poder solubilizarla, una vez que la solución se homogenizó y solubilizó se le agregó poco a poco 3.6g de acetato de sodio (C_2H_3COONa) (0.043 moles).
-
- Posteriormente la solución se sometió a 30 minutos de agitación constante con la ayuda de una barra magnética, pasando dicho tiempo la solución se trasladó a un recipiente de teflón que fue introducido a una autoclave de acero inoxidable, la cual se colocó en un horno a una temperatura de 200°C en un determinado X tiempo.
- Finalmente transcurrido el X tiempo correspondiente al orden y número de reacción como se muestra en la tabla 2.1 se retiró la autoclave del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente para poder hacer lavados a la muestra obtenida

con etanol (C₂H₆O) y finalmente se dejó secar la muestra lavada a temperatura ambiente para su posterior caracterización.

En la tabla 2.1 se muestra el orden de reacción de forma aleatoria que se llevo a cabo para evitar errores sistemáticos conforme al número de muestra correspondiente a cada una de las corridas experimentales (síntesis de magnetita) que se realizaron en distintas condiciones. En total son nueve corridas experimentales conforme al método de diseño de experimentos.

Condiciones de las distintas síntesis.			
Orden de reacción para cada muestra	Tiempo. (h)	Etilenglicol. (mL)	Polietilenglicol. (g)
1	20	40	1.0
2	32	20	0.5
5	8	60	1.5
8	32	60	0.5
6	8	20	1.5
7	8	20	0.5
9	8	60	0.5
3	32	60	1.5
4	32	20	1.5

Tabla 2.1 Condiciones de cada una de las síntesis (muestra) de magnetita.

2.3 Diagrama de flujo.

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo de acuerdo a la metodología que se llevó a cabo para cada una de las nueve síntesis en distintas condiciones.



Figura 2.1 Diagrama de flujo para la síntesis de la magnetita.

Referencias:

[1] Löffler, J. F.; Scherrer, P.; Meier, J. P.; Doudin, B.; Ansermet, J.P.; Wagner, W.; “Random and exchange anisotropy in consolidated nanostructured Fe and Ni: Role of grain size and trace oxides on the magnetic properties”, *Physical Review B*, (1998).

[2] Prados, C.; Multigner, M. ; Hernando, A.; Sánchez, J. C.; Fernández, A.; Conde, C. F.; Conde, A.; “Dependence of exchange anisotropy and coercivity on the Fe–oxide structure in oxygen-passivated Fe nanoparticles”, *Journal of Applied Physics*, (1999).

[3] Suslick, K. S.; Fang, M. e Hyeon, T.; “Sonochemical Synthesis of Iron Colloids”, *Journal American Chemical Society* (1996).

[4] Xiaowei T. and Hong Yang J., *Jornual of Materials Chemistry* (2004)

CAPÍTULO 3.

3.1 Técnicas de caracterización.

3.2 Microscopía Electrónica De Barrido.

El principio del sistema SEM consiste en que si se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado, emitiendo una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos. Los componentes principales del microscópico de barrido SEM son: una fuente de energía, porta muestras y un sistema de amplificación como se muestra en la figura 3.1 Este método de caracterización n analizándolas proporciona información acerca de la morfología y tamaño de nuestra muestra analizar con un gran poder de resolución, donde la respuesta del detector nos arroja fotograf

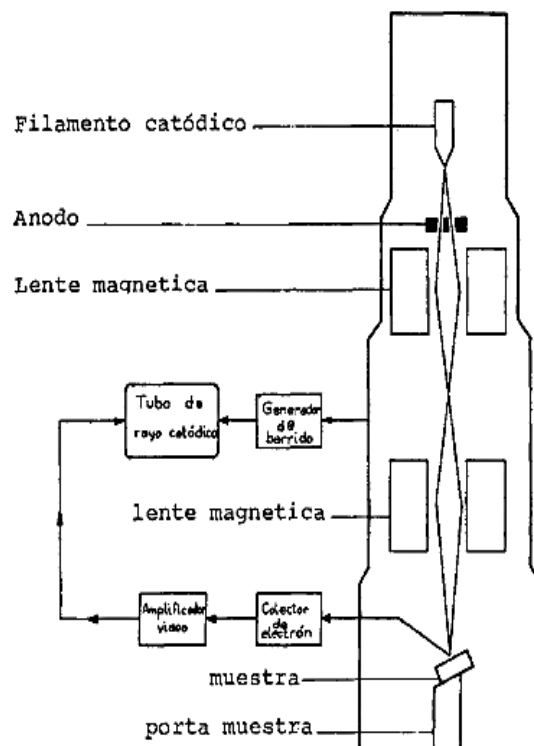


Figura 3.1 Componentes del Microscopio electrónico de barrido.

Una de las características más importantes del SEM es el poder de resolución. El poder de resolución en el microscopio electrónico de barrido (SEM) depende de varios factores, tales como la dimensión del haz de electrones, la difusión del mismo en la muestra antes de la misión de los electrones secundarios, y la corriente estabilizada de la lente. La dimensión del haz puede reducirse de muchas formas. Se pueden emplear filamentos apuntados o usando elevado potencial de Kv. Por ejemplo a potencia de 1 Kv, la resolución es 140nm, mientras que a 30Kv, la resolución les 20nm (200A). Se puede prevenir la difusión del haz de electrones en la muestra, aumentando la potencia de la corriente. Finalmente, la alimentación de corriente debe ser muy estable para conseguir alta resolución [3,4].

3.2.1 Para la caracterización por el método de SEM.

Para la caracterización por el método de SEM la muestra fue colocada con una pipeta pasteur (inyectada con etanol) en una rejilla de cobre, donde posteriormente esta fue introducida al equipo y este se sometió a vacío (evaporación) para poder hacer la medición y obtener las imágenes correspondientes a cada una de las síntesis realizadas. A continuación se tienen las fotografías en imagen (figuras 3.2 y3.3) de las muestras 2 y 7 respectivamente de acuerdo a la tabla 2.1 donde estas presentaron morfologías esféricas e irregulares con diferentes tamaños que fueron determinados mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM).

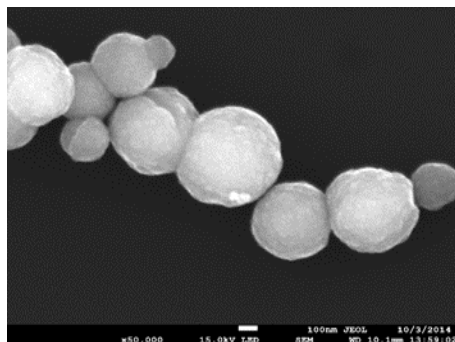


Figura 3.2 Micrografías de tamaño y morfología de la muestra 2 (SEM).

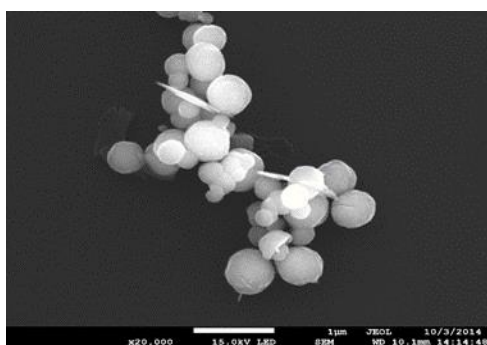


Figura 3.3 Micrografía de tamaño y morfología de la muestra 7 (SEM).

3.3 Potencial Zeta.

El método de caracterización potencial zeta consiste en la dispersión de luz dinámica, la información que nos proporciona es la estimación del tamaño y cantidad de nanopartículas de magnetita. La medición se lleva a cabo mediante una fuente de luz monocromática, que por lo general es un láser el cual es disparado a través de un polarizador en una muestra. La luz dispersada a continuación, pasa a través de un segundo polarizador donde es recogido por un fotomultiplicador y la imagen resultante se

proyecta sobre una pantalla [5]. Esto se conoce como un patrón moteado como se muestra en la figura 3.4.

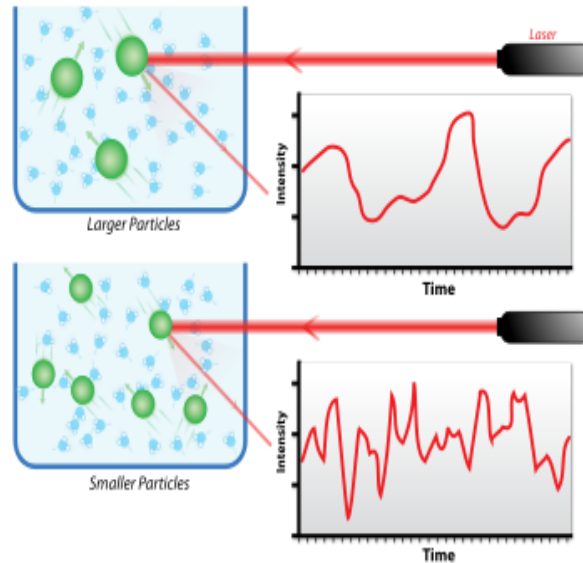
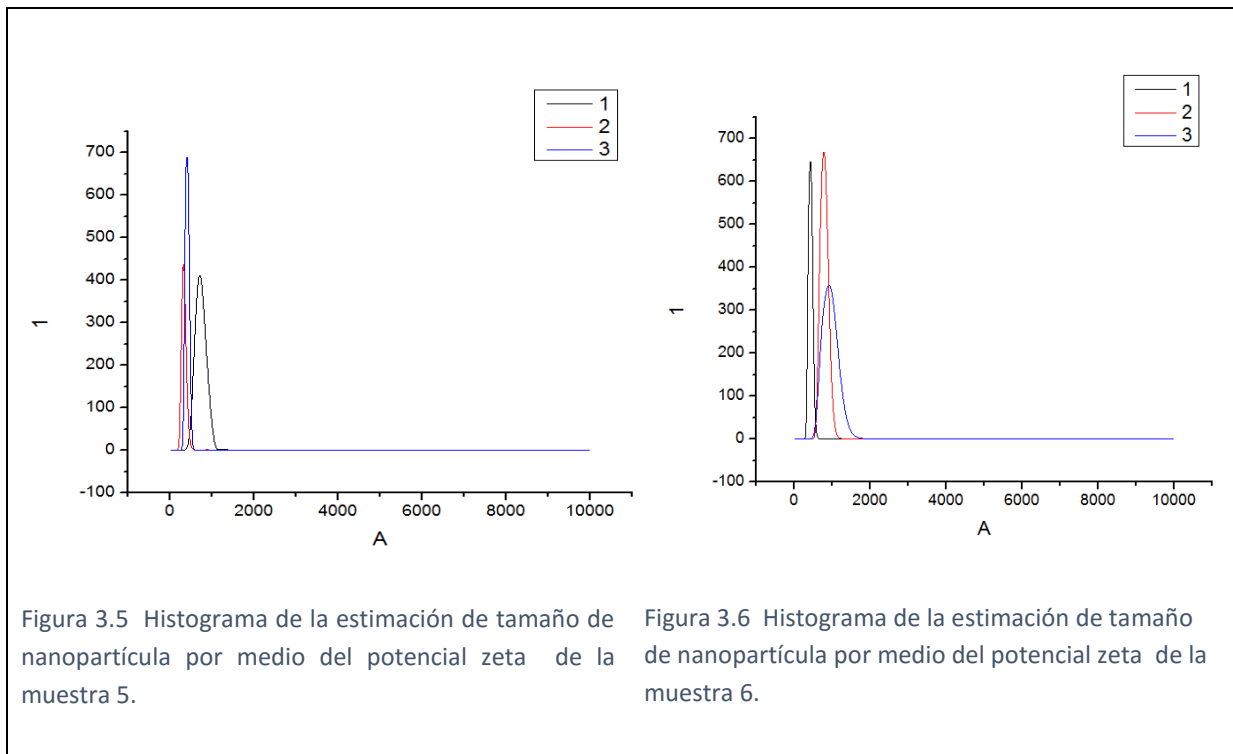


Figura 3.4 Patrón moteado típico. (Dispersión de la luz).

3.3.1 Para la caracterización por el método de Potencial Zeta.

Para determinar el perfil de distribución de tamaño de nanopartículas, la muestra se analizó en suspensión (con etanol) haciéndole pasar un haz de luz dinámica, donde todas las moléculas en solución se ven afectadas con la luz y todas las moléculas difractan la luz en todas las direcciones (también conocido como espectroscopía de correlación fotónica o dispersión de la luz cuasi-elástica). Este proceso se repite a intervalos de tiempo cortos y el conjunto resultante de patrones se analizan por un autocorrelacionador que compara la intensidad de la luz en cada punto en el tiempo, para poder obtener; los histogramas de distribución de tamaño (cantidad) de nanopartículas contenidas en la muestra. (Las

mediciones se realizaron en San Luis Potosí) como se muestra en las figuras 3.5 y 3.6 de la muestra 5 y 6 respectivamente.



3.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible.

Para que la radiación electromagnética incidente, interaccione con la materia tiene que tener una λ del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta ($\approx 1-400\text{nm}$) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas. La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse

con los tipos de enlaces que existen en las especies en estudio. La espectroscopia de absorción molecular es por tanto valiosa para la identificación de los grupos funcionales de una molécula. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopía de absorción ultravioleta y visible para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes. Los espectros electrónicos se representan normalmente como una gráfica de la absorbancia o densidad óptica (figura 3.7). Dos parámetros caracterizan una determinada banda espectral, la posición del máximo, $\lambda_{\text{máx}}$, y su intensidad [6].

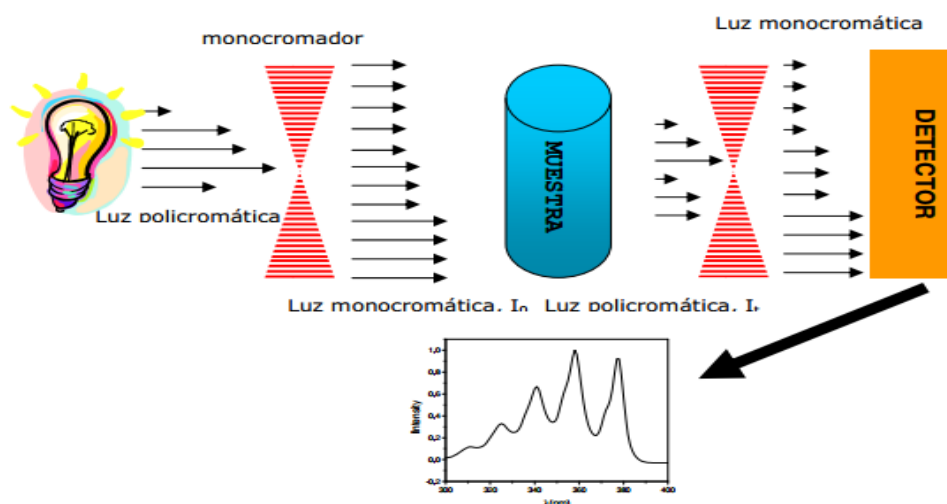


Figura 3.7 Diagrama de función de un espectrofotómetro.

3.4.1 Para la caracterización por el método de Ultravioleta-Visible.

Para la caracterización por este método primero se conecta la fuente de luz la cual emite luz policromática, a través del sistema óptico se irradia la muestra con luz en un intervalo de λ y detectando cuanta de esa luz incidente I_0 , es transmitida, I , por la muestra

a cada λ . Para el caso de cada una de las muestras estas se diluyeron con etanol y enseguida esta solución se pasó a una celda de cuarzo previamente lavada y se colocó en el espectrofotómetro y antes de hacer las (mediciones) corridas, se hace un barrido con otra celda de cuarzo que solo contenía etanol (nuestro blanco) para calibrar el equipo y obtener los espectros de Transmitancia. Para posteriormente calcular otros datos que nos son de gran interés (densidad óptica y coeficiente de absorción-energía) a partir de los datos de Transmitancia contra la longitud de onda como se muestra en la figura 3.8.

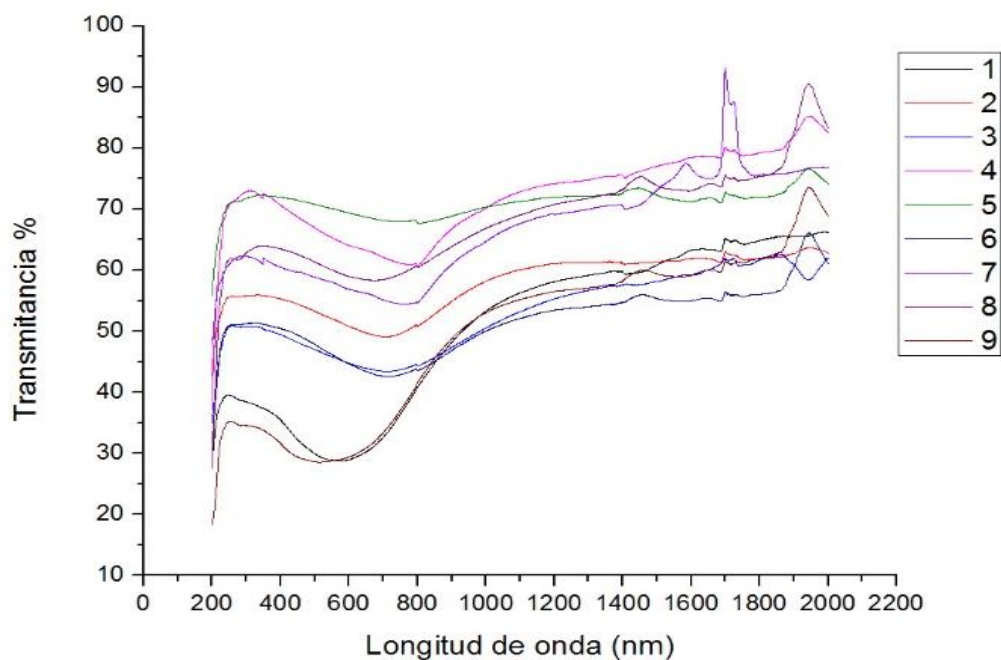


Figura 3.8 Espectro de transmitancia.

3.5 Difracción de Rayos-X.

El fenómeno de difracción de Rayos-X está basado fundamentalmente en la dispersión de éstos, la cual se debe a la repetición periódica que tienen los átomos dentro de la celda unitaria, de un material cristalino [7]. Por lo general la medición se realiza mediante un difractómetro de Rayos-X, que proporciona un perfil de línea de difracción, que representa una huella del material analizado o en estudio, del cual se extrae: la posición del pico en 2θ , su intensidad máxima, el ancho del pico, el área integral. Con tal información es posible conocer la estructura cristalina del material, el tamaño de la celda unitaria, así como características microestructurales. Cuando no se cuenta con una estructura perfecta o ideal, el pico de difracción obtenido muestra un ensanchamiento y en algunos casos su forma puede ser asimétrica. La caracterización microestructura se basa en un análisis muy riguroso de las intensidades del pico, principalmente en el ensanchamiento por efectos de tamaño.

La interacción de los R-X con la materia ocurre mediante dos procesos [7]:

- A) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción). Otros fotones son dispersados con una pequeña pérdida de energía: constituyen la radiación Compton con λ ligeramente mayor que la radiación incidente.
- B) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra. Además la energía

de un fotón de R-X puede arrancar un electrón de las capas internas de un átomo en la muestra. Este átomo puede volver a su estado de mínima energía emitiendo un fotón de R-X con una λ característica de ese elemento: fluorescencia.

3.5.1 Para la caracterización por el método de Rayos-X.

Las muestras se mandaron y fueron caracterizadas en el laboratorio central del IFUAP. En la figura 3.9 se muestran los resultados de la caracterización de rayos-X (DRX) de las distintas muestras de Fe_3O_4 . Donde tomamos los patrones representativos de la magnetita con respecto al difactograma como se observa en la figura 3.9.

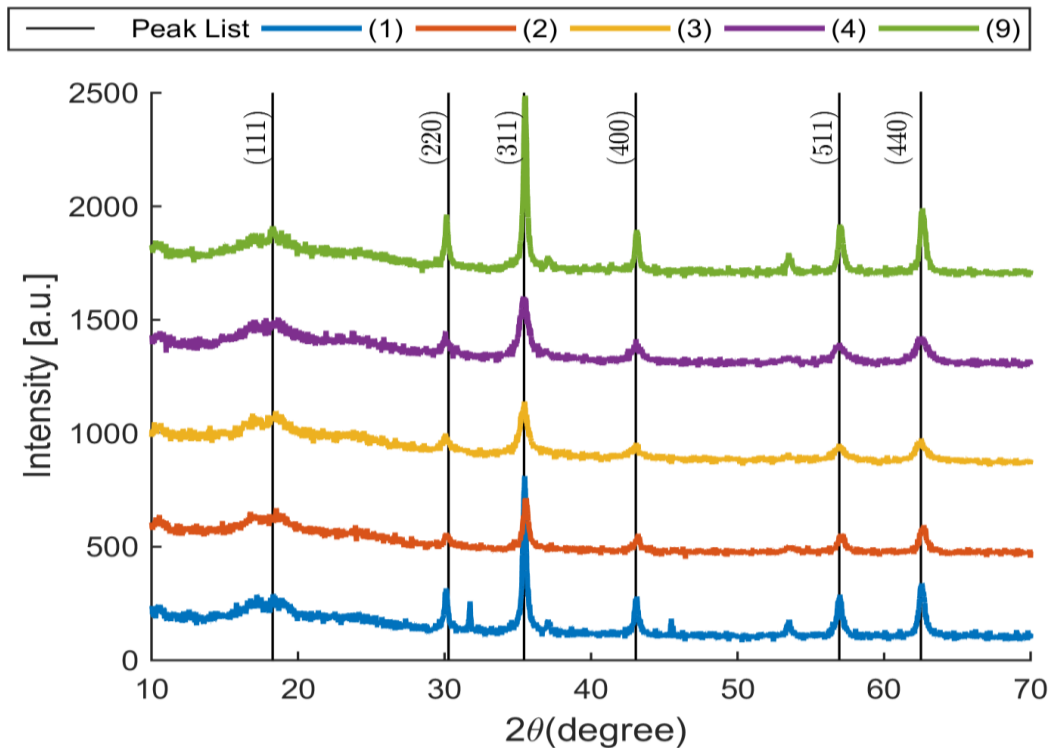


Figura 3.9 Espectro de Difracción de Rayos-X de las distintas muestras de Fe_3O_4 .

También de estos patrones de difracción de rayos-x se calculó el tamaño de partícula que justifica la naturaleza cristalina de la magnetita, la realización de estos cálculos, se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a la ecuación 3.1 [8,9].

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta_B)} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde consideraremos un factor de forma $K= 0.9$, $\lambda= 1.5406$, B es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y θ_B es el ángulo correspondiente con el máximo del pico ($2\theta_B$). Este cálculo se realizó a cada uno de los picos del espectro de difracción de rayos-x, como se muestra en la figura 3.10.

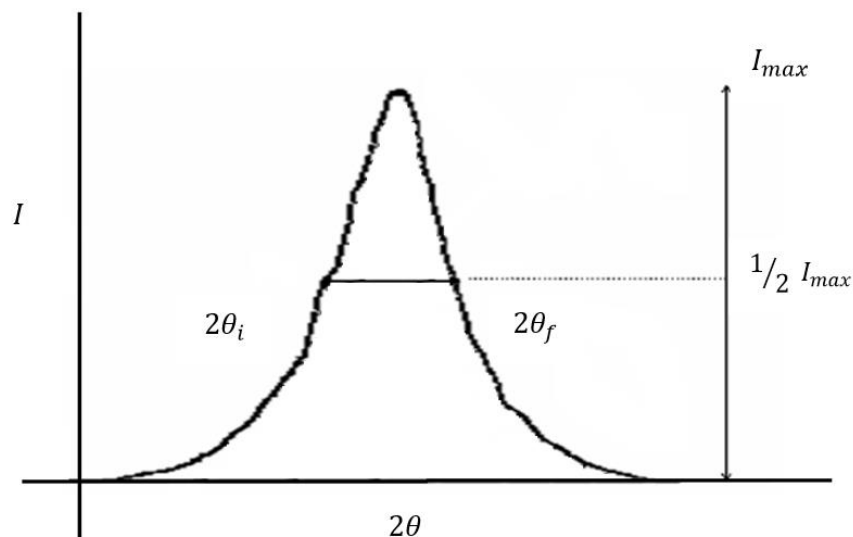


Figura 3.10 Método para calcular el ancho medio.

Referencias

- [1] César Andrés Molina González, Caracterización por medio de microscopia óptica y electrónica de barrido a recubrimientos termoaspersados por la técnica de arco eléctrico depositados sobre sustratos de acero aisi sae 4340. Tesis, Universidad Libre, Facultad De Ingeniería, Programa De Ingeniería Mecánica, Bogotá (2014)
- [2] Veronica Margarita Alamillo Lopez, Título De La Tesis: Remoción De Colorantes Orgánicos Azul Índigo Y Tartrazina, En Solución Acuosa, Empleando Nanopartículas De Hierro Soportadas En Piedra Volcánica De Óxido De Hierro (Tezontle). Universidad Autónoma Del Estado De México, Facultad De Química (2013)
- [3] Fundamentals of transmission electron microscopy. Robert D. Heidenreich. A. Kodak. Data book. no. p -267 cat. 179 7703 (1964).
- [4] Introduction to Scanning Electron Microscopy~ W. C. Nixon 1969 Proceedings of and Annual Scanning Electron Microscopy Symposium, Patrocinado por IIT Research Institute (1969).
- [5] UNAM, Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos, Administración de Manuales y documentos de la Facultad de Química. UNAM (2013)
- [6] Dr. Obdulio López Mayorga. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo de biopolímeros. Departamento de Química Física Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.(2013)
- [7] Ing. Gonzalo Martinez Lozano, Título de la tesis: Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de Compuestos Tipo Hidrotalcita de Cobalto. INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES (2007)
- [8] B.D. Cullity & S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., 2001, p 167-171, ISBN 0-201-61091-4.
- [9] R. Jenkins & R.L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons Inc., 1996, p 89-91, ISBN 0-471-51339-3.

CAPÍTULO 4

4.1 Diseño de experimentos.

El diseño de experimentos es una herramienta estadística que nos ayuda en la planeación del experimento, interpretación de los resultados y optimización de procesos reduciendo el error experimental. Esta técnica surgió por la necesidad de la interpretación de los resultados experimentales sin que el investigador influya debido a sus experiencias previas. Dentro del diseño de experimentos existen diferentes técnicas, en particular nos enfocaremos en el análisis de la varianza.

4.2 Análisis de la Varianza.

La mayoría de los experimentos consisten en el estudio de efectos de una o más variables independientes sobre una o más respuestas. Estas variables que se pueden controlar se les llaman factores. En general el análisis de la varianza se enfoca en determinar el grado de influencia de cada factor en respuesta del sistema, para ello se estima las probabilidades de que cada factor influya.

- Tres de los principales preceptos del diseño de experimentos fueron:
 1. Las corridas o ensayos experimentales deben realizarse de forma aleatoria con el fin de reducir los errores sistemáticos. Cuando se realiza el ensayo mediante esta técnica en general se busca que el sistema se recalibre por cada ensayo.

2. La variación de los factores debe ser de forma factorial. Hay tres formas para optimizar un sistema las cuales son: (a) mediante conocimiento técnico y científico avanzado el proceso (b) modificando un factor a la vez, para con esto encontrar la mejor respuesta del sistema y (c) usar un diseño factorial. El problema de los primeros dos enfoque es que requieren mucho tiempo para su desarrollo, es decir el conocimiento de procesos complicados requiere una curva de aprendizaje de incluso años. Por otro lado el enfoque de un factor a la vez falla, debido a que por lo regular en un proceso real tenemos gran número de factores, y por ende hacer un barrido de cada uno de estos es complicado, adicionalmente este método nos impide el entendimiento de correlaciones entre los factores. Por último el diseño factorial consiste en realizar el menor número de experimentos variando todos los factores a la vez y por medio de herramientas estadísticas interpretar los resultados.

3. Supuesto de normalidad. En tratamiento matemático tradicional considera que la variación de las respuestas y factores sigue una distribución normal. De este modo siempre es importante verificar el supuesto de normalidad para validar el procedimiento matemático de análisis.

Actualmente existe una gran cantidad de paquetes estadísticos para realizar este estudio. En general todos los programas estadísticos utilizan en valor estándar para la toma de decisiones. Este valor es conocido como P-valor.

4.3 La revolución en la toma de decisiones estadísticas: el P-valor.

La idea es conseguir eliminar la posibilidad de que dos investigadores que informen del resultado de un test estadístico, si utilizan dos tamaños diferentes lleguen a resultados distintos con la misma evidencia estadística, lo que no puede ocurrir con el P-valor. De acuerdo con Walpole, Myers, Myersy Ye [1]: “El P-valor se puede ver simplemente como la posibilidad de obtener este conjunto de datos dado que las muestras provienen de la misma distribución, la aproximación del P-valor como ayuda en la toma de decisiones es bastante natural, ya que casi todos los paquetes computacionales que ofrecen el cálculo de prueba de hipótesis dan valores p junto con valores del estadístico de prueba adecuado. Un P-valor es el nivel (de significancia) más bajo donde es significativo el valor observado del estadístico de prueba”.

En pocas palabras, si el P-valor de un factor es menor que 0.05, se considera que este afecta significativamente a la respuesta del sistema con una probabilidad de certeza de 95%. Es decir por cada 100 experimentos se falla 5 veces en la predicción. De este modo entre más pequeño sea le P-valor más certeza tendremos en nuestras predicciones.

En esta tesis nos enfocaremos principalmente en determinar el P-valor y tomar decisiones a partir de este usando el programa Matlab.

4.4 Comandos utilizados de Matlab

Table

Este comando genera una tabla con los factores y respuestas del sistema. Esta tabla es la que se tratara estadísticamente.

Estructura:

```
Tabla=table(arreglo1,arreglo2,...,arregloN,'VariableNames',{'Nombre1','Nombre2',...,'NombreN'});
```

Ejemplo:

```
LastName = {'Smith';'Johnson';'Williams';'Jones';'Brown'};
```

```
Age = [38;43;38;40;49];
```

```
Height = [71;69;64;67;64];
```

```
Weight = [176;163;131;133;119];
```

```
BloodPressure = [124 93; 109 77; 125 83; 117 75; 122 80];
```

```
T = table(Age,Height,Weight,BloodPressure,...  
         'VariableNames',LastName)
```

fitlm

Crea un modelo de regresión lineal. Este comando ajusta los factores a un polinomio de tal manera que simulen a la respuesta del sistema.

Estructura:

```
mdl = fitlm(tbl,modelspec)
```

Donde tbl es una tabla generada mediante el comando table. Modelspec es el modelo esperado. Por ejemplo si en tabla hay variables A, B, C y T, el modelo esperado se puede escribir como alguno de las siguientes formas

Codigo matlab	polinomio
'T ~ A+B'	$T = a_0 + a_1 * A + a_2 * B$
'T ~ A+B+A*B'	$T = a_0 + a_1 * A + a_2 * B + a_3 * A * B$
'T ~ A+B+A^2'	$T = a_0 + a_1 * A + a_2 * B + a_3 * A^2$
'T ~ A+A^2'	$T = a_0 + a_1 * A + a_2 * A^2$
'T ~ A^2'	$T = a_0 + a_1 * A + a_2 * A^2$
'T ~ A*B+A*C+B*C'	$T = a_0 + a_1 * A + a_2 * B + a_3 * A * B + a_4 * A * C + a_5 * B * C$

Ejemplo

%Abrir factores y respuesta, los datos están guardados en un archivo que se llama carmall

load carsmall

%generar tabla para trabajar con esta

tbl = table(Weight,Acceleration,MPG,'VariableNames',{'Weight','Acceleration','MPG'});

% Ajustar a un polinomio

lm = fitlm(tbl,'MPG~Weight+Acceleration+ Weight*Acceleration')

```
lm =

Linear regression model:
    MPG ~ 1 + Weight*Acceleration

Estimated Coefficients:

```

	Estimate	SE	tStat	pValue
(Intercept)	37.191	8.7774	4.2371	5.4622e-05
Weight	-0.0057408	0.0026077	-2.2015	0.030258
Acceleration	0.72612	0.55573	1.3066	0.19468
Weight:Acceleration	-0.00017117	0.00017332	-0.98761	0.32599

```

Number of observations: 94, Error degrees of freedom: 90
Root Mean Squared Error: 4.12
R-squared: 0.746, Adjusted R-Squared 0.737
F-statistic vs. constant model: 88.1, p-value = 1.11e-26

```

En la parte inferior se muestra el P-valor del ajuste. Como el P-valor es menor que 0.05 se dice que por lo menos un factor es significativo en la respuesta. Otro dato importante es la R-Ajustada, la cual representa el porcentaje de ajuste del polinomio ajustado. En este caso el polinomio explica el 73.7% de la variabilidad el proceso.

anova

Calcula el análisis de la varianza del modelo de regresión lineal generada por medio del comando fitlm

Estructura

tbl = anova mdl

mdl es el modelo de regresión lineal

Ejemplo

```
load carsmall
cars = table(MPG,Weight);
cars.Year = ordinal(Model_Year);
mdl = fitlm(cars,'MPG ~ Year + Weight^2');
tbl = anova(mdl)
```

```
tbl =
```

	SumSq	DF	MeanSq	F	pValue
Weight	2050.2	1	2050.2	265.11	1.9885e-28
Year	849.55	2	424.77	54.927	2.9042e-16
Weight^2	76.688	1	76.688	9.9164	0.0022303
Error	688.27	89	7.7334		

Para este ejemplo se muestra los p-valor de cada factor, particularmente todos los p-valores son inferiores de 0.05, por lo cual todos son estadísticamente significativos.

plotResiduals

Grafica de probabilidad normal del modelo de regresión lineal

Estructura

```
plotResiduals mdl, 'probability'
```

mdl es el modelo de regresión lineal.

Ejemplo

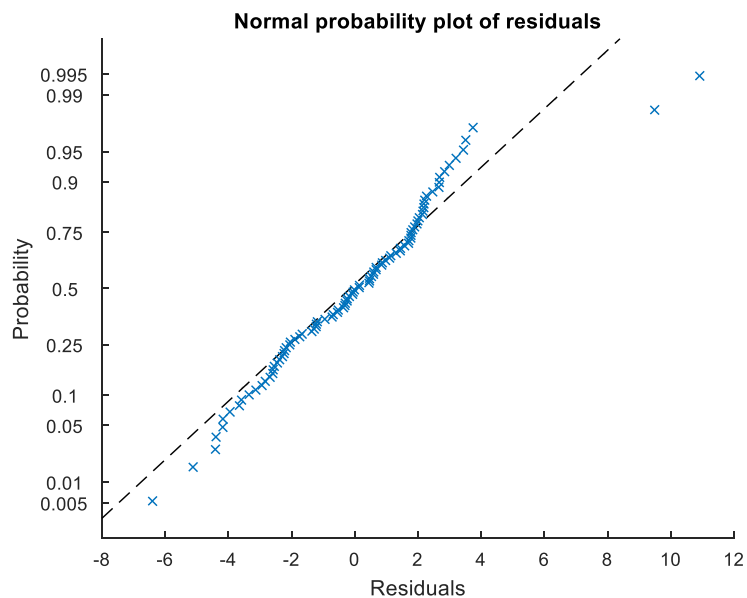
```
load carsmall
```

```
tbl = table(MPG, Weight);
```

```
tbl.Year = ordinal(Model_Year);
```

```
mdl = fitlm(tbl, 'MPG ~ Year + Weight^2');
```

```
plotResiduals(mdl, 'probability')
```



Si la mayoría de los puntos experimentales siguen la línea punteada, se considera que estos cumplen la probabilidad normal.

plotEffects

Trazar efectos principales de cada predictor en el modelo de regresión lineal

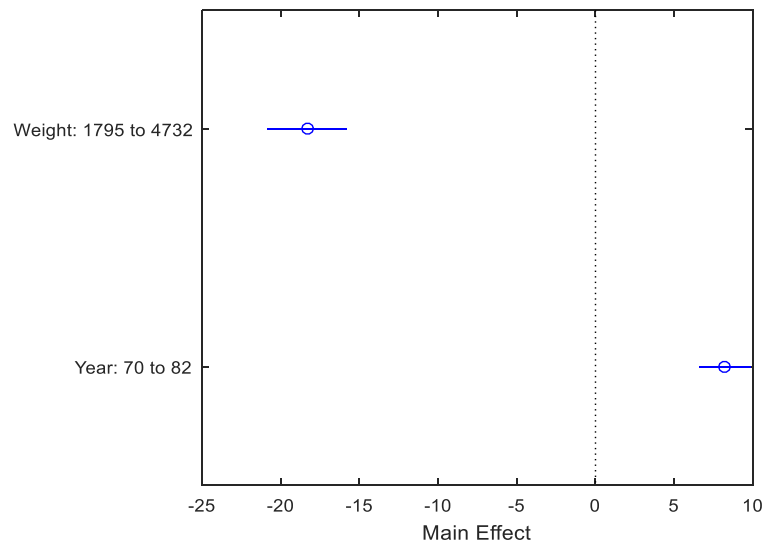
Estructura

```
plotEffects mdl
```

mdl es el modelo de regresión lineal.

Ejemplo

```
load carsmall
tbl = table(MPG,Weight);
tbl.Year = ordinal(Model_Year);
mdl = fitlm(tbl,'MPG ~ Year + Weight^2');
plotEffects(mdl)
```



Las líneas azules representan la variación del factor y el círculo central es el promedio. Cuando el promedio se encuentra en la parte izquierda de la gráfica este factor disminuirá en promedio la respuesta. Por otro lado si se encuentra a la derecha, este factor aumenta la respuesta del sistema. Finalmente si alguna línea azul toca la línea negra punteada, este factor varía tanto como la variación intrínseca del sistema y por ende este valor no es estadísticamente significativo.

plotInteraction

Grafica los efectos de interacción de dos predictores en el modelo de regresión lineal

Estructura

```
plotInteraction mdl, var1, var2)
```

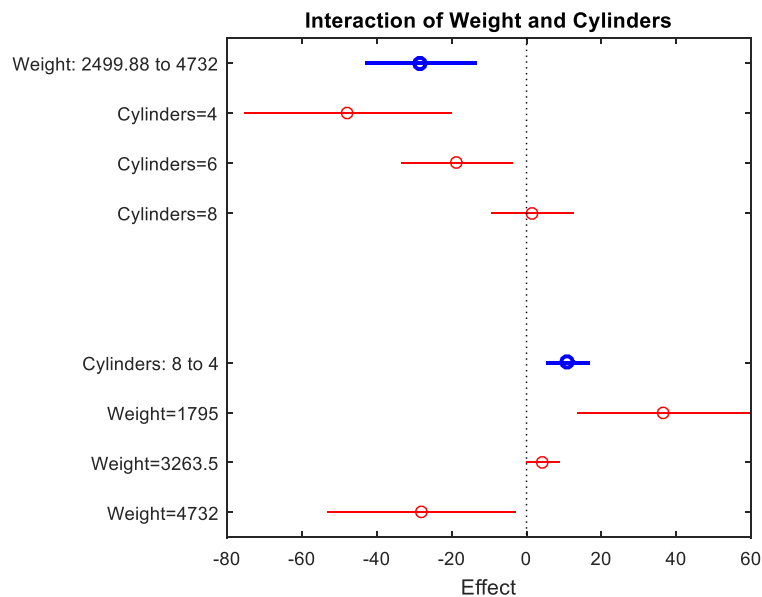
mdl es el modelo de regresión lineal. Va1 y val2 representa los factores que se quieren comparar.

Ejemplo:

```

load carsmall
tbl = table(Weight,MPG,Cylinders);
tbl.Cylinders = ordinal(tbl.Cylinders);
mdl = fitlm(tbl,'MPG ~ Cylinders*Weight + Weight^2');
plotInteraction(mdl,'Weight','Cylinders')

```



Esta gráfica nos da mucha información, por ejemplo si fijamos el peso en 4732 y disminuimos los cilindros de 8 a 4, la combinación de Cylinders*Weight disminuirá la respuesta del sistema. Por otro lado si fijamos el peso en 1795 y disminuimos el número de cilindros causara que aumente la respuesta del sistema. Un ejemplo adicional es que si fijamos el cilindro en 4 y aumentamos el tamaño causara que la respuesta del sistema disminuya.

Referencias

- [1] Walpole,Ronald; Myers, Raymond; Myers, Sharon y Ye, Keying. (2007). Estadística y Probabilidad para Ingeniería y Ciencias.8 va Edición. Pearson. México.
- [2] TELOS. Revista de Estudios Interdisciplinarios en Ciencias Sociales UNIVERSIDAD Rafael Beloso Chacín ISSN 1317-0570 ~ Depósito legal pp: 199702ZU31 Vol. 14 (3): 439 - 446, 2012
- [3] Statistics and Machine Learning Toolbox™ User's Guide, R2016a

CAPÍTULO 5

5.1 Discusión y resultados.

En este capítulo se presentan los resultados estadísticos obtenidos en el trabajo de tesis.

5.2 Rayos-X.

En la figura 5.1 se muestra el espectro de Rayos-X para la muestra número 2. Por medio del programa Match se identificó la fase cristalina como se muestra en la tabla 5.1, la cual corresponde a un sistema cristalino cubico con espacio de grupo $Fd\bar{3}m(227)$ correspondiente a la formula Fe_3O_4 , adicionalmente ninguna otra fase adicional es observada. De acuerdo con los datos obtenidos, el pico principal corresponde al índice de Miller (113) posicionado en $2\theta = 35.39$. Y los picos secundarios son los índices (440), (220) y (511), con interinidades relativas de 45%, 28% y 26% posicionados en $2\theta = 56.88^\circ, 30.05^\circ$ y 56.88° respectivamente. La Figura 5.2 se muestra su celda unitaria identificada en nuestro análisis cristalino.

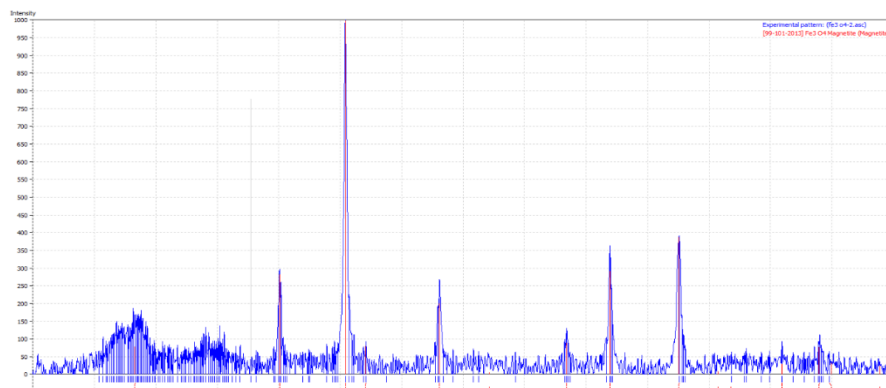


Figura 5.1 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra número 2 de Fe_3O_4 .

Entry # 99-101-2013

Phase classification

Name Magnetite
Mineral Name Magnetite
Formula Fe₃O₄
I/cor 6.05
Sample Name amcsd_03092008
Quality C (calculated)

References

Publication

Bibliography Fjellvag H, Gronvold F, Stolen S, Hauback B C, "On the crystallographic and magnetic structures of nearly stoichiometric iron monoxide Locality: synthetic Sample: T = 298 K", Journal of Solid State Chemistry **124**, 52-57 (1996)

Origin of data

Source of entry

AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database)

Source reference

R.T. Downs, M. Hall-Wallace, "The American Mineralogist Crystal Structure Database", American Mineralogist **88**, 247-250 (2003).

Crystallographic data

Space group Fd-3m (227)
Crystal system cubic
Cell parameters a=8.4045 Å
Calc. density 5.18100 g/cm³

Element Oxid.	Atom coordinates				
	x	y	z	Bi	Focc
Fe	0.875	0.875	0.875	1.000000	1.000000
Fe	0.500	0.500	0.500	1.000000	1.000000
O	0.254	0.254	0.254	1.000000	1.000000

Tabla 5.1 Datos obtenidos de acuerdo al programa utilizado "Match".

Datos de difracción de Rayos-X por medio del programa Match de la muestra número 2.

No.	2Theta [θ]	d-spacing [Å]	Int. (%)	F	h	k	l	Mult.
1	18.27	4.8523	7	63.91	1	1	1	8
2	30.05	2.9714	28	169.76	0	2	2	12
3	35.39	2.5341	100	272.73	1	1	3	24
4	37.02	2.4262	8	141.42	2	2	2	8
5	43.01	2.1011	21	309.18	0	0	4	6
6	47.10	1.9281	1	32.97	1	3	3	24
7	53.36	1.7156	10	135.81	2	2	4	24
8	56.88	1.6174	7	210.52	3	3	3	8
9	56.88	1.6174	26	235.95	1	1	5	24
10	62.46	1.4857	45	490.29	0	4	4	12
11	65.67	1.4206	1	39.7	1	3	5	48
12	70.85	1.3289	4	115.06	0	2	6	24
13	73.89	1.2817	10	191.4	3	3	5	24
14	74.88	1.267	4	127.34	2	2	6	24

Tabla 5.2 Datos de difracción de Rayos-X por medio del programa Match de la muestra numero 2.

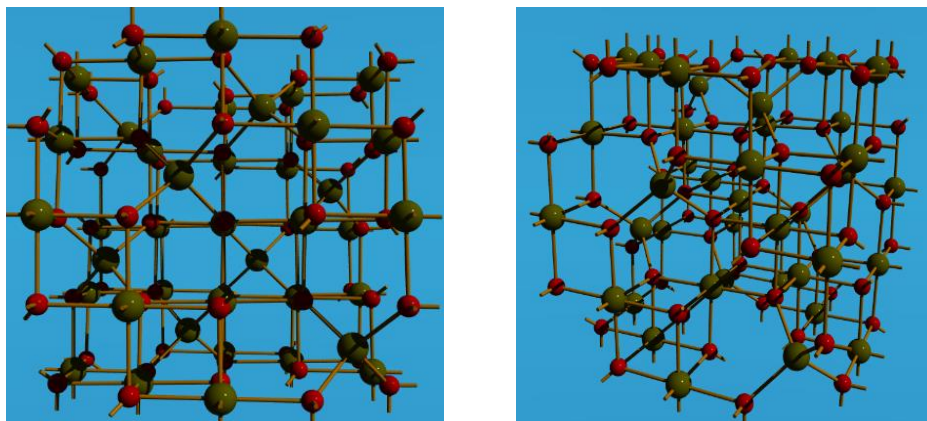


Figura 5.2 Representación de la celda unitaria para el caso de la Fe_3O_4 .

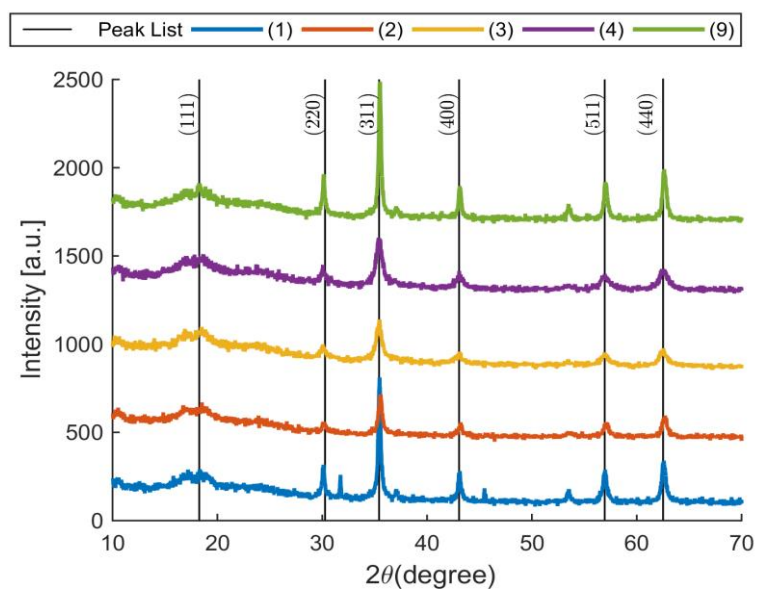


Figura 5.1 Espectro de Difracción de Rayos-X para las muestras 1, 2, 3, 4 y 9 de Fe_3O_4 .

De forma análoga, realizando el análisis para todas las muestras encontramos que todas tienen la misma fase cristalina única como se muestra en la figura 5.3.

Sin embargo, a pesar de que todas las muestras tienen la misma posición de picos, se observa una diferencia en el ancho en los picos por cada una de las muestras. En la figura 5.4 1 y 5.4 2 se muestra el ajuste Lorentziano realizado para todas las muestras en los picos principales (311),(400),(511) y (440), en donde se hace más presente la diferencia entre los anchos de los picos.

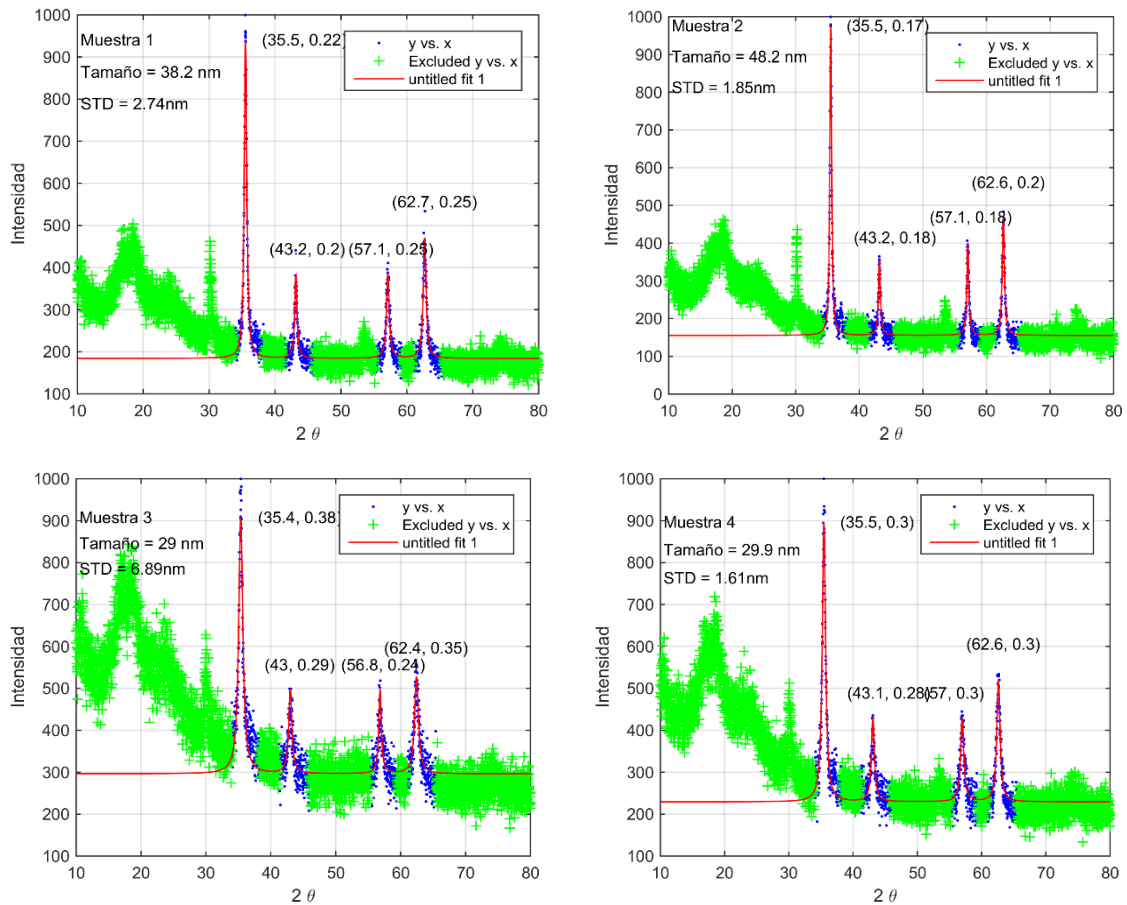


Figura 5.4.1 Ajuste Lorentziano para las muestra 1, 2, 3, y 4 de Fe_3O_4 .

En los paréntesis de observa la posición del pico con su respectivo ancho.

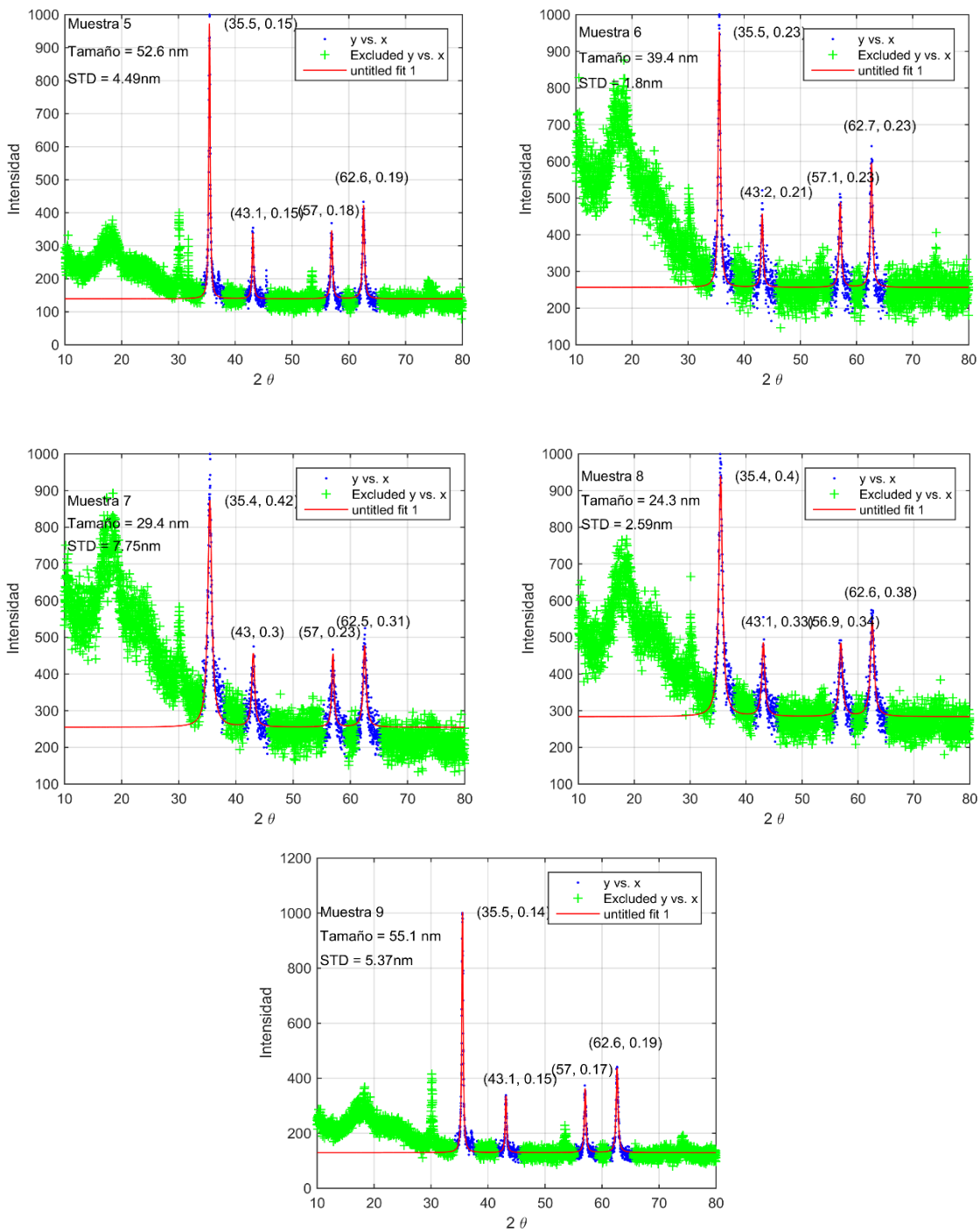


Figura 5.4.2 Ajuste Lorentziano para las muestra 5, 6, 7, 8 y 9 de Fe_3O_4 .

En los paréntesis de observa la posición del pico con su respectivo ancho.

Este cambio de ancho en los espectros se relaciona a un cambio de tamaño de cristalita de la magnetita. Como se menciona anteriormente nosotros podemos estimar este tamaño de cristalita mediante la ecuación de *Scherrer* (ecuación 3.1). Los tamaños de cristalita, se muestran en la figura 4 y tabla A (la tabla se encuentra en el apéndice). Con el fin de estimar cuales factores son los más importantes; que afectan el tamaño de cristalita, nosotros usamos el análisis de la variancia. Para realizar los cálculos estadísticos usamos el Programa de Matlab. El resultado estadístico para explicar la variabilidad del tamaño de cristalita se muestra en la tabla 5.3 y como ecuación de ajuste usamos la siguiente relación.

$$T = Q_0 + Q_1A + Q_2B + Q_3C + Q_4AB + Q_5AC + Q_6BC \quad \text{Ecuación 5.1}$$

	SumSq	DF	MeanSq	F	P value
Bloque	0.003125	1	0.003125	0.00064772	0.97987629
A	6.25695312	1	6.25695312	1.29687901	0.26443398
B	855.428203	1	855.428203	177.30465	1.23E-13
C	25.1163281	1	25.1163281	5.20586268	0.03031503
A:B	29.7413281	1	29.7413281	6.16448668	0.0192952
A:C	16.8925781	1	16.8925781	3.50132557	0.07180348
B:C	85.3144531	1	85.3144531	17.6831313	0.00024188
Error	135.089462	28	4.82462364		

Number of observations: 36, Error degrees of freedom: 28

R-squared: 0.883, Adjusted R-Squared 0.854, p-value = 2.01e-11

Tabla 5.3 Resultado del análisis de la variancia para el tamaño de la cristalita.

....Donde A, B y C son los factores de $A=$ Tiempo, $B=$ Etilengicol y $C=$ Polietilengicol respectivamente. Y donde T es la respuesta del sistema (tamaño de cristalita). Debido a que el R-Ajustado es igual a 0.85, el modelo explica el 85% de la variabilidad en el tamaño. Adicionalmente la tabla 5.3 muestra el P-valor para cada uno de los factores y sus interacciones. Cuando el P-valor es menor que 0.05 podemos afirmar que los factores principales más importantes son: Etilengicol y Polietilengicol, respectivamente. Muestras los efectos combinados más significativos son: Etilengicol- Polietilengicol y Tiempo- Etilengicol, respectivamente. Por otro lado el efecto lineal del tiempo de reacción no es significativo estadísticamente. La grafica de contorno del ajuste polinomial se muestra en la figura 5.5.

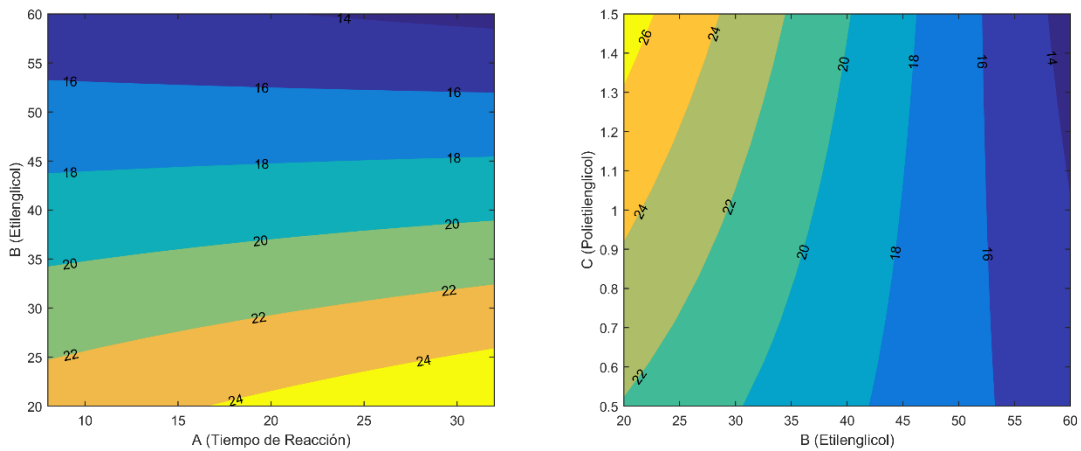


Figura 5.5 Grafica de contorno para el tamaño de cristalita, los números que se encuentran en las isolneas representa el valor numérico del tamaño en nanómetros.

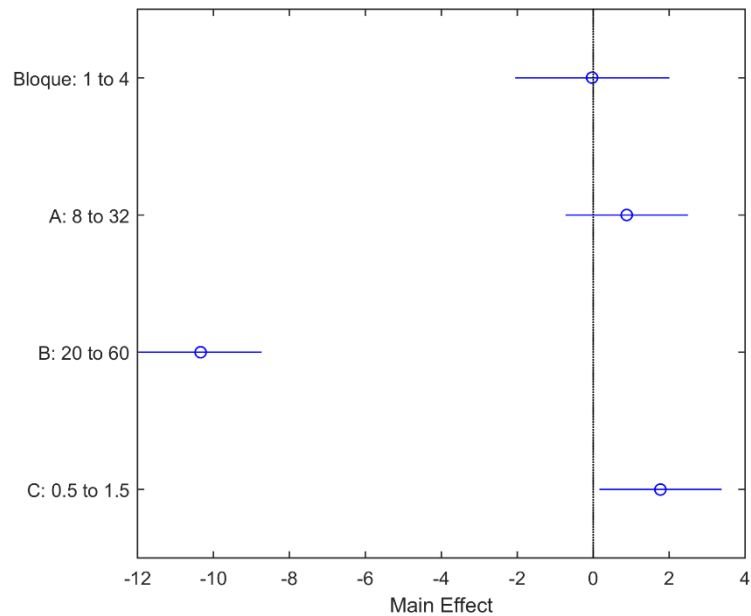


Figura 5.6 Gráfica de efectos principales, para el tamaño de cristalita.

Otra forma alternativa de visualizar los resultados de análisis de la varianza es por medio de la gráfica de efectos. En la figura 6 se muestra la gráfica de efectos principales para el caso del tamaño de cristalita. Cuando la línea negra toca a la alguna de las líneas azules, se dice que ese efecto principal es comparable al error experimental, por lo cual no se puede afirmar que tenga un efecto significativo en la respuesta. Adicionalmente cuando algún efecto principal se encuentra en el cuadrante negativo del eje x (a la izquierda), se dice que ese efecto reduce el valor numérico de la respuesta, por el contrario valores positivos (a la derecha), aumentaran el valor numérico de la respuesta. De este modo, el efecto de los bloques (en nuestra caso los bloques representan el efecto de medir el ancho y grosor en los 4 picos principales del espectro de difracción) no es significativo, es decir, el cálculo del tamaño de cristalita es independiente del pico

experimental usado en el espectro de difracción. Por otro lado se observa que el tiempo de reacción aumenta el tamaño de cristalita, lo cual es de esperar, sin embargo debido a que toca la línea de error se considera que no hay evidencia estadística que sustente el efecto individual del tiempo de reacción. Los efectos principales significativos de acuerdo a la figura 5.6 son: etilenglicol y polietilenglicol. Cuando el etilenglicol aumenta, se reduce el tamaño de cristalita y cuando el polietilenglicol aumenta, aumenta el tamaño de cristalita. Esto también es de esperar debido a que un aumento del etilenglicol causara que en la reacción química un mayor volumen y por ende se disminuirá la posibilidad de nucleación de las semillas de magnetitas, provocando un tamaño menor. Por otro lado, el polietilenglicol disminuirá el volumen efectivo en la reacción, causando que las semillas de magnetita se encuentren más cercas una de las otras.

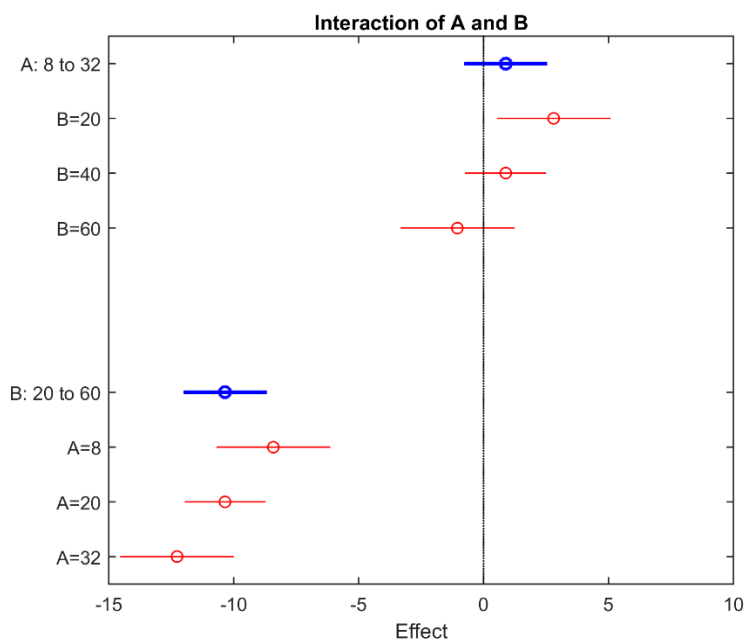


Figura 5.7 Efectos combinados en el tamaño de cristalita. A es el tiempo de reacción y B es el etilenglicol.

De forma análoga, podemos analizar los efectos combinados, por medio de la gráfica de efectos combinados. En la figura 5.7 se muestra el efecto combinado de Tiempo-Etilenglicol, el lado izquierdo de la gráfica representa por ejemplo si fijamos un tiempo de 8 horas y aumentamos el contenido de Etilenglicol causara un decremento en el tamaño de cristalita.

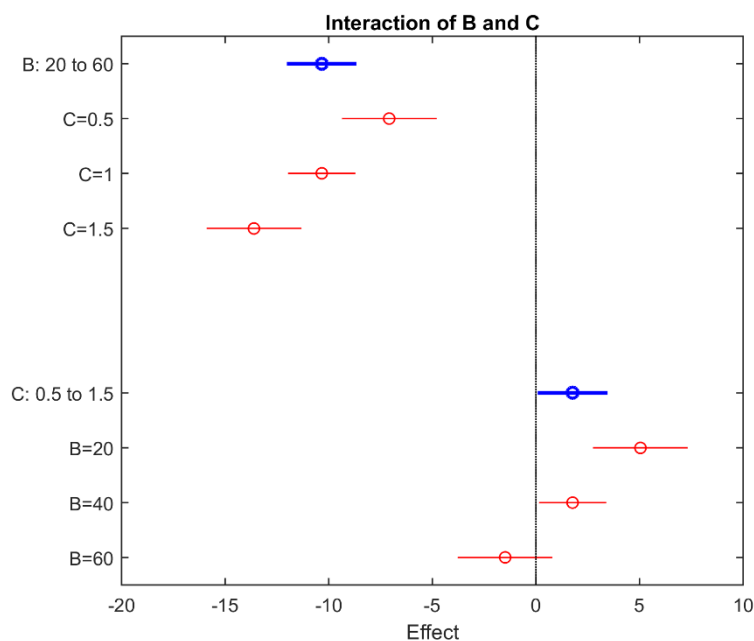


Figura 5.8 : Efectos combinados en el tamaño de cristalita. B es Etilenglicol y C es Polietilenglicol.

En la figura 5.8 se muestra el efecto combinado de Etilenglicol- Polietilenglicol. Algunas de las interpretaciones más interesantes de este resultado son:

- a) Si fijamos el Polietilenglicol y aumentamos en Etilenglicol causa un decremento del tamaño.
- b) Si fijamos el Etilenglicol en 20 mililitros y aumentamos el Polietilenglicol, causara un aumento del tamaño de cristalita.

- c) Si fijamos el Etilenglicol en 60 mililitros y aumentamos el Polietilenglicol, causara un decremento del tamaño de cristalita.

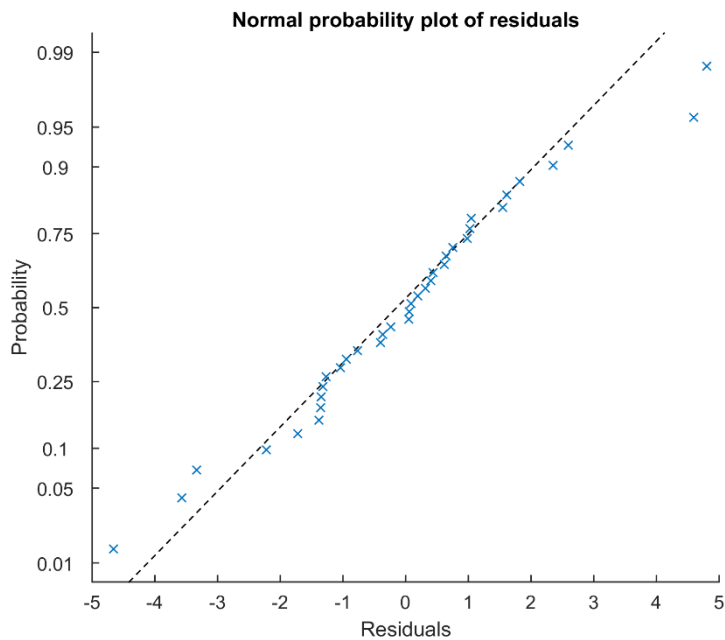


Figura 5.9: Grafica de probabilidad normal para el tamaño de cristalita

Por último es importante verificar la condición de normalidad para nuestro análisis. En la figura 5.9, se muestra la gráfica de probabilidad normal de los residuales, se puede observar que se cumple la distribución normal ya que los datos experimentales siguen la línea punteada.

Usando estos resultados nosotros podemos afirmar con un **95%** de certeza que:

- Los factores más importantes son el Etilenglicol y Polietilenglicol
- Un aumento de Etilenglicol, disminuye el tamaño del cristalita.
- Un aumento de Etilenglicol, incrementa el tamaño del cristalita.

- El tiempo de reacción solo es importante cuando se combina su efecto con el Etilengicol

5.3. Potencial Zeta Y Microscopia Electrónica De Barrido

De acuerdo al método de caracterización y análisis de potencial zeta se puede ver que el tamaño del nanocrystal es mucho mayor, con respecto a los datos obtenidos por el método de caracterización y análisis de difracción de Rayos-X (tabla 7.7.1 Y 7.1.2 del apéndice). Esto se debe a que existen aglomerados de partículas nanométricas. En la figura 5.10 se tienen las fotografías en imágenes de las muestras 2 y 7 respectivamente donde presentan morfologías esféricas las cuales fueron determinadas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM).

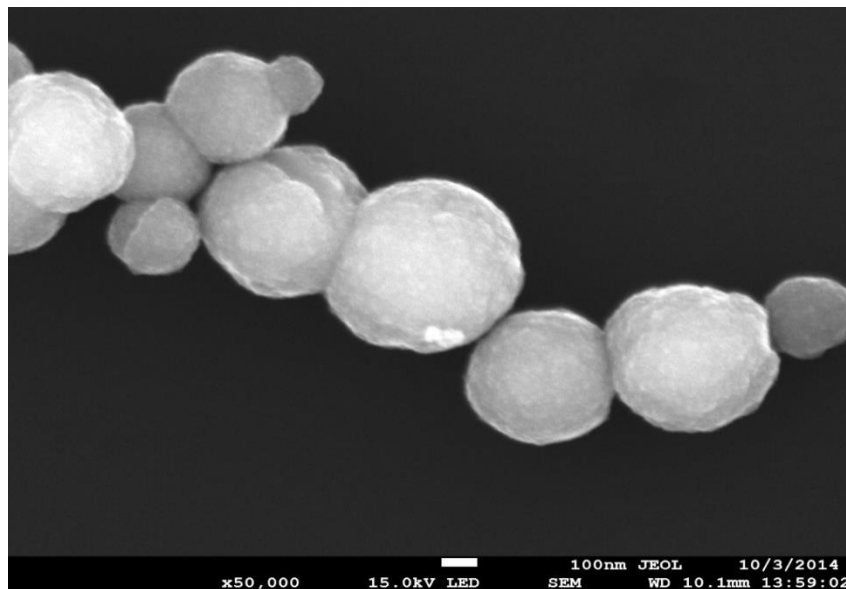


Figura 5.10 Micrografías de tamaño y morfología de la muestra 2 (SEM)

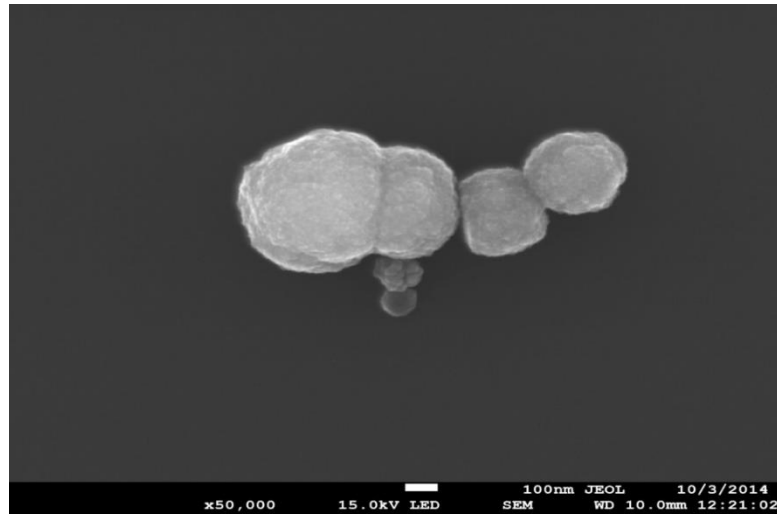


Figura 5.11 Micrografía de tamaño y morfología de la muestra 9 (SEM)

Una técnica alternativa de medir el tamaño de partícula es mediante la técnica de potencial Z, la cual es más económica comparada con las imágenes SEM ya que no requiere del uso de un equipo tan sofisticado y en general tampoco requiere una rejilla de cobre como sustrato. En la figura 5.12 se tiene una estimación por Potencial Z del tamaño del aglomerado y cantidad de partículas de magnetita que se tienen en la muestra número 2. Para el análisis de tamaño y con el fin de estimar cuales factores son los más importantes; que afectan el tamaño del nanocrystal, nuevamente utilizamos el análisis de la variancia,

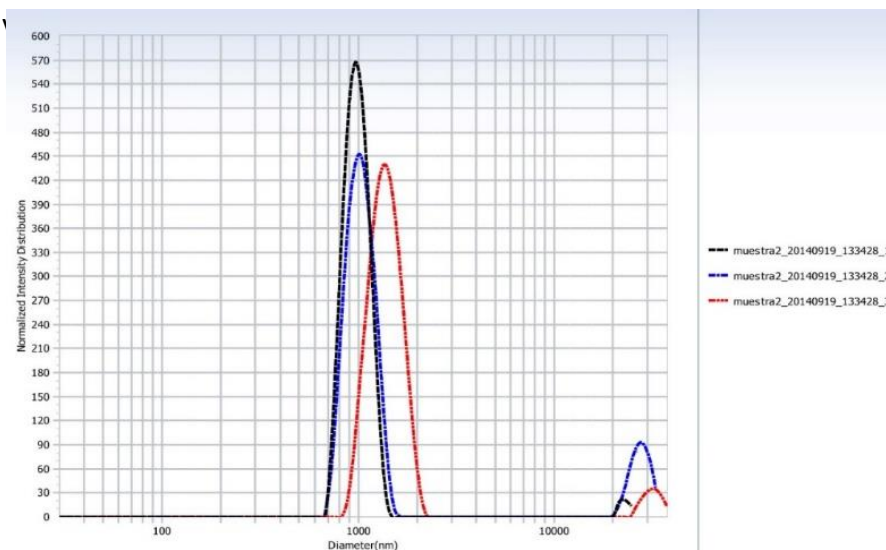


Figura 5.12 Estimación de tamaño y cantidad de nanopartículas, para el caso de la muestra 2

	SumSq	DF	MeanSq	F	p value
A	363883.627	1	363883.627	6.69206803	0.01761865
B	5069.22667	1	5069.22667	0.09322654	0.7632697
C	12033.2817	1	12033.2817	0.22130026	0.64314058
A:B	506167.215	1	506167.215	9.30876024	0.00630669
A:C	2417064.54	1	2417064.54	44.4514651	1.72E-06
B:C	1372051.44	1	1372051.44	25.2329616	6.52E-05
Error	1087507.26	20	54375.3628		

Number of observations: 27, Error degrees of freedom: 20

R-squared: 0.811, Adjusted R-Squared 0.755, p-value = 2.59e-06

Tabla 5.4 Resultado del análisis de la varianza para el tamaño de aglomerado.

El resultado implica que efecto principal del etilenglicol y el polietilenglicol no son estadísticamente significativos. Por otro lado el tiempo de reacción si afecta el tamaño de aglomerad. Adicionalmente se observa que el efecto combinado afecta el tamaño del aglomerado. En la figura 5.13, se muestra las gráficas de contorno del cálculo del aglomerado. Con el fin de tener un mejor entendimiento de los parámetros de síntesis graficamos los efectos combinados, ver figura 5.14. Estas graficas nos revelan mucha información en las que destacan:

1. Un aumento en el tiempo de reacción disminuirá el tamaño del aglomerado.
2. Si fijamos el tiempo de reacción a 32 horas y aumentamos el etilenglicol provocará una reducción en promedio de 319 nanómetros.
3. Si fijamos el tiempo de reacción a 8 horas y aumentamos el etilenglicol provocará un aumento promedio de 261 nanómetros.
4. Si fijamos en polietilenglicol en 1.5 gramos y el tiempo de reacción provocará una reducción en promedio de 881 nanómetros.
5. Si fijamos en polietilenglicol en 0.5 gramos y el tiempo de reacción provocará un aumento en promedio de 388 nanómetros.
6. Si fijamos el tiempo de reacción en 38 horas y aumentamos el polietilenglicol causará una disminución en promedio de 680 nanómetros.
7. Si fijamos el tiempo de reacción en 8 horas y aumentamos el polietilenglicol causará un aumento en promedio de 590 nanómetros.
8. Si fijamos el polietilenglicol en 0.5 gramos y aumentamos el etilenglicol provocará una reducción en promedio de 507 nanómetros.
9. Si fijamos el polietilenglicol en 0.5 gramos y aumentamos el etilenglicol provocará un aumento en promedio de 450 nanómetros.

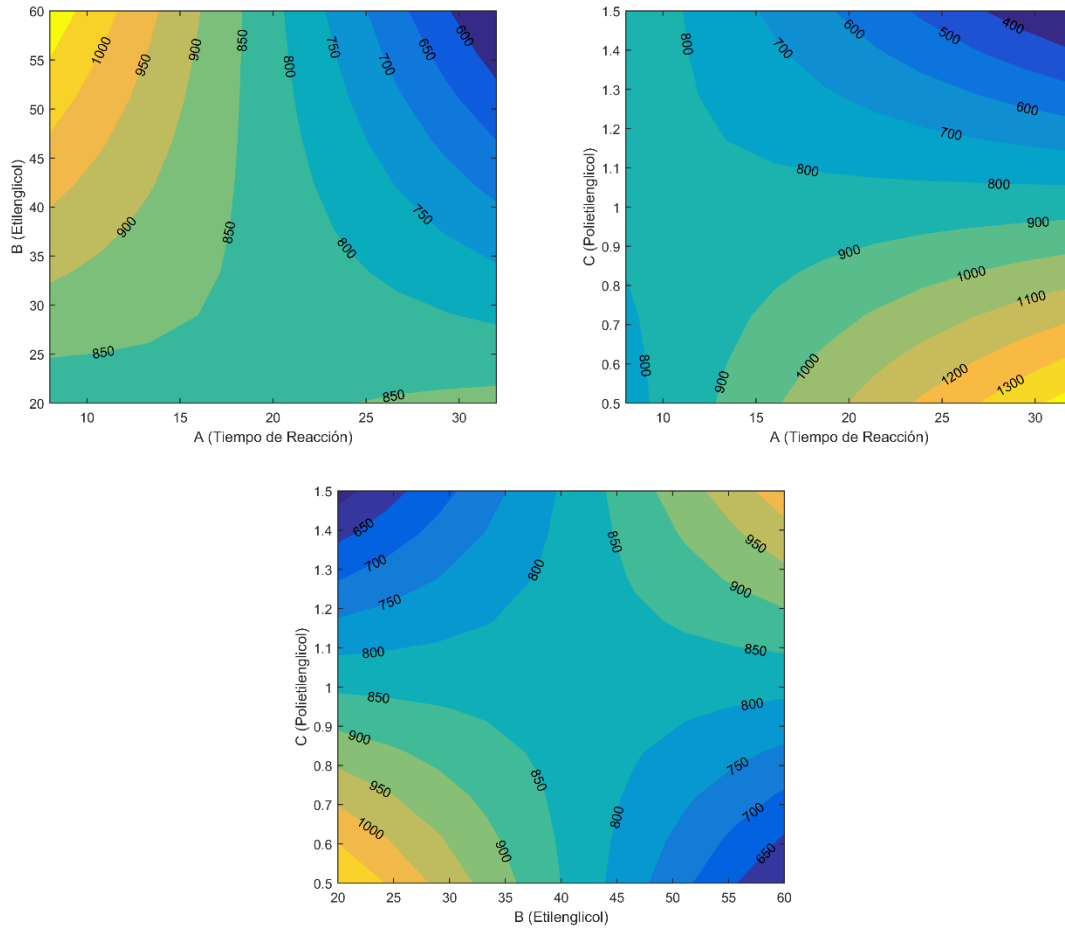


Figura 5.13 Graficas de contorno para el tamaño de aglomerado, el valor numérico que se encuentra sobre las isolneas representa el tamaño de aglomerado en nm.

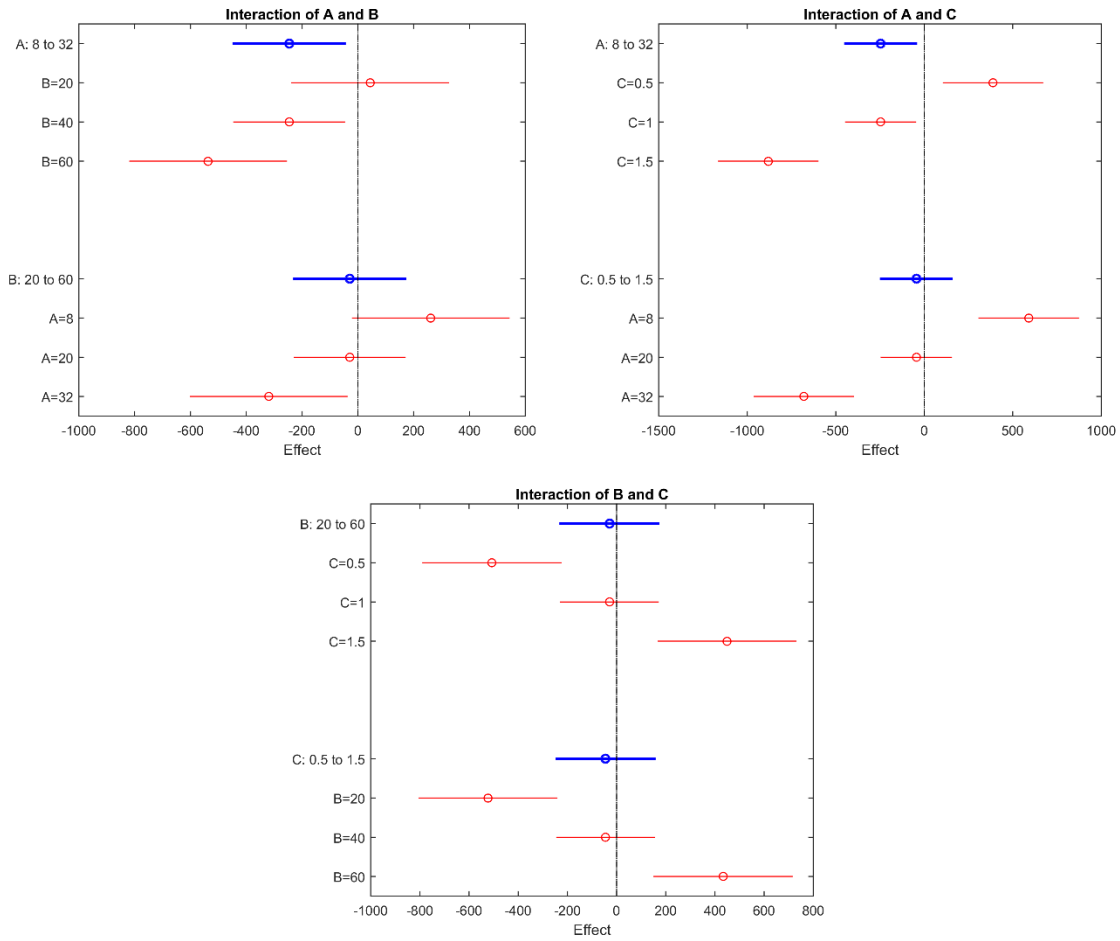


Figura 5.14 Efectos combinados para el tamaño de aglomerado.

Por último es importante verificar la condición de normalidad para nuestro análisis. En la figura 5.15 se muestra la gráfica de probabilidad normal de los residuales, se puede observar que se cumple la distribución normal ya que los datos experimentales siguen la línea punteada.

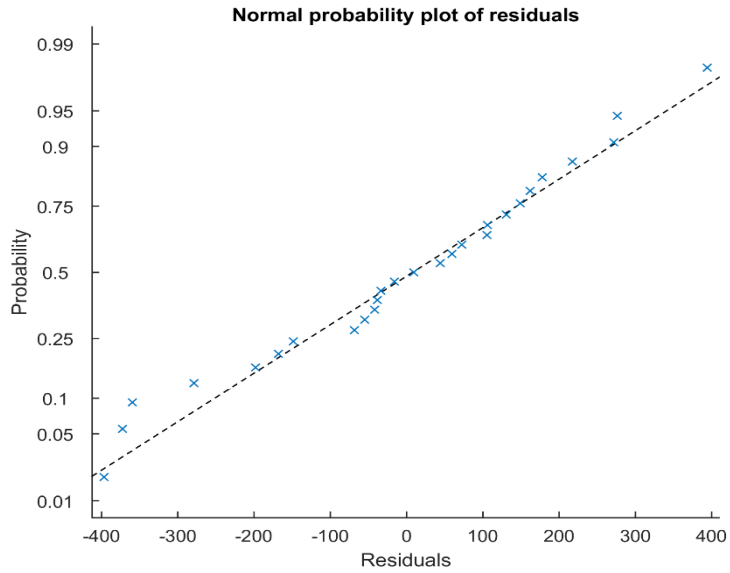


Figura 14: Grafica de probabilidad normal para el tamaño del aglomerado.

5.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Con el fin de conocer el efecto de los precursores sobre las propiedades ópticas de la magnetita medimos la banda prohibida mediante técnicas ópticas. Con los datos obtenidos del espectro de absorvancia podemos calcular el banda prohibida óptico (figura

5.16)

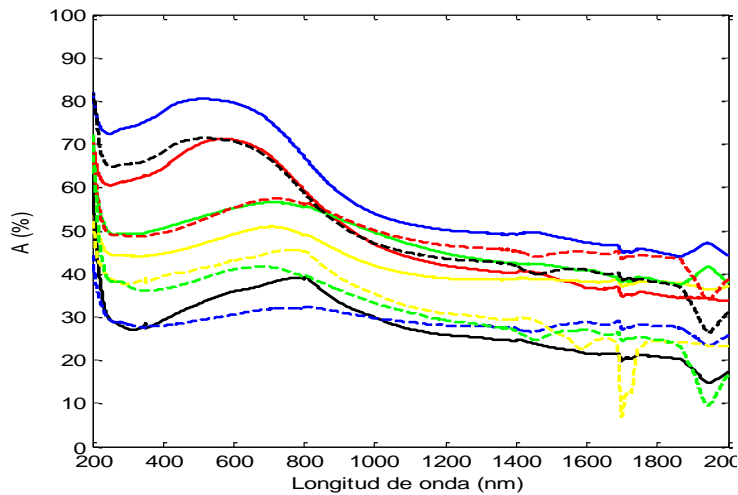


Figura 5.16: Absorbancia de todas las muestras

El band gap óptico de las nanopartículas de magnetita fue calculado mediante el modelo de Tauc que se puede describir por la ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad \text{Ecuación 5.2}$$

En esta expresión A es una constante de proporcionalidad, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el band gap óptico; $m = 2$ que es un valor característico para semiconductores que presentan transiciones desde la banda de valencia a la banda de conducción de tipo indirecto. Para determinar el band gap mediante este método, se grafica $\alpha h\nu$ contra $h\nu$, nos representa la región de comportamiento lineal para los semiconductores de banda indirecta, siendo el valor de la brecha de energía E_g el punto de intersección de la parte lineal del gráfico obtenido con el eje de las energías del fotón incidente. El ancho de la brecha de energía óptica, E_g determinado a partir del modelo Tauc, fue de alrededor de 2.3 ± 0.4 eV.

Una vez que obtenemos los datos de la brecha energética (E_g), los analizamos por el método de la varianza (ver tabla C del apéndice). Empleando el mismo procedimiento y comandos con el programa Matlab como se muestra en la tabla 5.5.

	SumSq	DF	MeanSq	F	p value
A	0.0023216	1	0.0023216	0.01115651	0.92551972
B	0.20152989	1	0.20152989	0.96845636	0.42881776
C	0.07853558	1	0.07853558	0.37740448	0.60157004
A:B	0.31484949	1	0.31484949	1.51301621	0.34373127
A:C	0.04185021	1	0.04185021	0.20111213	6.98E-01
B:C	0.05806783	1	0.05806783	0.27904625	6.50E-01
Error	0.41618786	2	0.20809393		

Number of observations: 9, Error degrees of freedom: 2

R-squared: 0.626, Adjusted R-Squared -0.495, p-value = 0.754

Tabla 5.5 Resultado del análisis de la varianza para el tamaño la banda prohibida.

Conforme a los datos que obtuvimos mediante el diseño de experimentos podemos concluir que:

- El band gap es independiente de los precursores y el tiempo de reacción. Ya que la fase cristalina no se modifica.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

En este trabajo se estudió el control de tamaño de la cristalita por el método de co-precipitación. Aplicando como herramienta estadística el Diseño de experimentos para poder cuantificar el efecto de cada uno de los precursores (etilenglicol, polietilenglicol y tiempo de reacción) para la formación de la cristalita. Y con el fin de conocer sus propiedades ópticas. Se realizaron 9 síntesis variando las condiciones de cada una de ellas. Las diferentes corridas se realizaron de forma aleatoria para evitar errores sistemáticos. Los métodos de caracterización que se emplearon fueron: Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Ultra-Violeta, Microscopia Electrónica de Barrido y Potencial Zeta.

De acuerdo al análisis estadístico de los datos mediante el diseño de experimentos (P-valor) podemos decir que:

- Se identificó la fase cristalina la cual corresponde a un sistema cristalino cúbico con espacio de grupo $Fd-3m(227)$ correspondiente a la fórmula Fe_3O_4 para todas las muestras.
- A pesar de que todas las muestras tienen la misma posición de picos, se observa una diferencia en el ancho de cada una de las muestras. Este cambio de ancho en los espectros se relaciona a un cambio de tamaño cristalita en la magnetita.
- Un aumento de Etilenglicol, disminuye el tamaño del cristalita.
- Un aumento de Polietilenglicol, incrementa el tamaño del cristalita.

- El tamaño de la cristalita (aglomerado) incrementa conforme a mayor tiempo de reacción.
- Las imágenes SEM muestran que las partículas sintetizadas son aglomerados de cristales más pequeños.
- Es posible controlar el tamaño del aglomerado variando los tres factores analizados.
- La banda prohibida (E_g) está alrededor de $2.3 \pm 0.4 \text{ eV}$. La banda prohibida no cambia debido a que la fase cristalina no se modifica o altera, porque el E_g es independiente de los precursores a analizar de acuerdo al P-valor.

7.1 APÉNDICE.

Tabla 7.1.1 Resumen de datos experimental para el cálculo del tamaño de cristalita. El bloque representa la estimación del tamaño en alguno de los picos principales del espectro de difracción.

Bloque	Tiempo (hr)	Etilenglicol (mL)	Polietilenglicol (g)	Tamaño (nm)
1	20	40	1	19
2	20	40	1	21.05
3	20	40	1	17.9
4	20	40	1	18.45
1	32	20	0.5	25.05
2	32	20	0.5	23.65
3	32	20	0.5	24.65
4	32	20	0.5	23.05
1	8	60	1.5	11
2	8	60	1.5	14.65
3	8	60	1.5	19.15
4	8	60	1.5	13.2
1	32	60	0.5	13.75

2	32	60	0.5	15.45
3	32	60	0.5	15.2
4	32	60	0.5	15.4
1	8	20	1.5	28.6
2	8	20	1.5	27.85
3	8	20	1.5	24.85
4	8	20	1.5	24
1	8	20	0.5	18.4
2	8	20	0.5	20.5
3	8	20	0.5	19.8
4	8	20	0.5	20.05
1	8	60	0.5	9.95
2	8	60	0.5	14.2
3	8	60	0.5	19.4
4	8	60	0.5	15.2
1	32	60	1.5	10.35
2	32	60	1.5	13.05
3	32	60	1.5	13.1

4	32	60	1.5	12.1
1	32	20	1.5	30.2
2	32	20	1.5	29.15
3	32	20	1.5	26.55
4	32	20	1.5	24.25

Tabla 7.1.2 Resumen de datos experimental para el cálculo del tamaño del aglomerado

Tiempo (hr)	Etilenglicol (mL)	Polietilenglicol (g)	Tamaño (nm)
20	40	1	468
20	40	1	455
20	40	1	431
32	20	0.5	1164
32	20	0.5	1401
32	20	0.5	1719

8	60	1.5	1546.9
8	60	1.5	1833
8	60	1.5	1793
32	60	0.5	806.9
32	60	0.5	750.9
32	60	0.5	704.7
8	20	1.5	1147.5
8	20	1.5	727
8	20	1.5	708
8	20	0.5	566
8	20	0.5	895
8	20	0.5	1158
8	60	0.5	556.5
8	60	0.5	531.3
8	60	0.5	509.1
32	60	1.5	389
32	60	1.5	410
32	60	1.5	488

32	20	1.5	357.6
32	20	1.5	434
32	20	1.5	391

Tabla 7.1.3 Resumen de datos experimental para el cálculo de la banda privada.

Orden de Reacción	Tiempo (hr)	Etilenglicol (mL)	Polietilenglicol (g)	Eg (eV)
1	20	40	1.0	1.8
2	32	20	0.5	2.2
5	8	60	1.5	2.2
8	32	60	0.5	3.0
6	8	20	1.5	2.6
7	8	20	0.5	2.3
9	8	60	0.5	2.5
3	32	60	1.5	2.6
4	32	20	1.5	1.9

