



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS**

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Fe⁰
SOPORTADAS EN ÁCIDO POLIACRÍLICO***

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

**P R E S E N T A:
ING. JOSUÉ ISRAEL ALEMÁN VEGA**

**DIRECTORES:
DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE
DRA. MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ**

MÉXICO, D. F. 2015



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14 BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 24 del mes de Julio del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Síntesis y caracterización de nanopartículas de Fe⁰ soportadas en ácido poliacrílico."

Presentada por el alumno:

ALEMÁN

Apellido paterno

VEGA

Apellido materno

JOSUÉ ISRAEL

Nombre(s)

Con registro:

A	1	3	0	2	5	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Ma. Elena Navarro C.

DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE

[Signature]
DRA. MONICA DE LA LUZ COREA TELLEZ

[Signature]
DR. ARTURO MANZO ROBLEDO

[Signature]
DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

[Signature]
DR. LUIS LARTUNDO ROJAS

[Signature]
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO DE INVESTIGACIÓN

[Signature]
DR. ELIAS RANGEL SALINAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 24 del mes de julio del año 2015, el (la) que suscribe Josué Israel Alemán Vega alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, con número de registro A130255, adscrito(a) a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dra. Ma. Elena de la Luz Navarro Clemente y la Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez y cede los derechos del trabajo titulado Síntesis y caracterización de nanopartículas de Fe⁰ soportadas en ácido poliacrílico, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones ingjiv@hotmail.com, mcoreat@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Josué Israel Alemán Vega



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



DEDICATORIA

A mis padres, a quienes amo, Sabino Alemán Domínguez y Urisa Vega Sánchez por ser el pilar fundamental de mi vida, quienes siempre han estado presentes con sus actos, palabras y consejos.

Mi madre, quien siempre se preocupa por mi bienestar, que me tolera en mis peores momentos y me alienta a seguir, ella que a pesar de mis errores y caídas siempre supo que podía levantarme, la persona que siempre ha estado para mí y para toda mi familia, por quien no reina el caos en el hogar, ni en nuestras vidas, por quien siempre hay delicias qué comer, gracias mamá.

Mi padre, que con su sabiduría y consejos siempre ha alentado mis acciones, mis esperanzas, quien me ha enseñado a superar mis límites y mis capacidades, la gran persona que vive y trabaja para su familia, que no se rinde y que siempre buscó lo mejor para mí, gracias papá.

Gracias a ambos por hacerme la persona que soy en este momento, con mis errores y defectos, les estoy infinitamente agradecido, quiero darles lo mejor así como ustedes me lo han dado, gracias de verdad.

A mi hermana, Urisa Alemán Vega, que siempre buscó cómo ayudarme, con sus vastos conocimientos me orientó y fue una colaboradora recurrente de este trabajo, que se desveló conmigo, que siempre ha tenido fe en mí y en lo que hago, que siempre ha estado para apoyarme en mis más dolorosas caídas, quien me ha enseñado a reírme hasta de mí mismo, gracias hermana por todo.

A mi hermano, David Isaac Alemán Vega, que a pesar de ser el pequeño, nos entendemos perfectamente, que gracias a ti siempre tuve una válvula de escape, que siempre has sido mi compañero de cuarto y risas, gracias por tolerarme, gracias por tus pláticas y por ser un gran amigo para mí.

Sé que ambos serán grandes personas, sé lo inteligentes que son, mucho más que yo, y saben que siempre estaré para ustedes, perdonen la falta de paciencia que a veces les proyecté, nunca estarán solos y saben que son mis hermanos y mis mejores amigos, gracias a ambos y los amo.

A Cintia Geraldine Escalante Islas, mi novia, mi confidente, mi mejor amiga, mi MVZ de cabecera, gracias por tu amor, tu paciencia, tolerancia, consejos, conocimientos y por inspirarme a ser mejor. Gracias a ti que has visto lo peor y lo mejor de mí, y que a pesar de todo has seguido conmigo, que siempre buscaste la manera de tomar mi mano (incluso mi cerebro) para tranquilizarme y hacerme valorar que seguimos vivos y juntos, por enseñarme a ver lo bueno de la vida incluso en los momentos más oscuros. Gracias por tus detalles que siempre me sacan una sonrisa, eres mi alegría andante, gracias amor.

A la familia Escalante Islas a quienes valoro tanto, a quienes quiero agradecer de manera particular. A la señora Clara Margarita Islas Cervantes, por sus consejos, por su confianza, por sus regaños, por las buenas pláticas, por sus chistes, por sus deliciosas comidas, por compartirme su sabiduría y por enseñarme a valorar todo lo que tengo fuera y dentro de mí, muchas gracias señora. Al señor Gerardo Escalante Mejía, un gran ejemplo de vida para mí por sus conocimientos y logros, gracias por recibirme siempre con un abrazo, por la confianza que me ha mostrado y por hacerme participe en su familia, muchas gracias señor. A Karla Gabriela Escalante Islas, mi médico de cabecera, gracias por tu confianza, tus conocimientos, tu profesionalismo y por curarme en incontables ocasiones para lograr levantarme, te admiro y respeto demasiado, muchas gracias Gaby también a



tu esposo Alejandro Hernández Alcázar, por las risas y buenos ratos, las salidas y diversiones, les agradezco mucho por invitarme a todos esos lugares a que hemos ido, por hacerme olvidar todo por un instante, me la paso muy bien con ustedes, gracias a ambos.

Gracias también a Luco y Harry por ser mis fieles compañeros. Luco que siempre alegra mis días al llegar, que me ha enseñado a valorar otros aspectos de la vida que complementan lo que soy, y me ha enseñado a valorar la nobleza y fidelidad de otra manera; y Harry, por ser mi compañero de hombro.

A Dante Esaí González Anota, un amigo invaluable, gracias por ser mi “tutor” en este trayecto de mi vida, gracias por ser uno de mis mejores amigos, por tu apoyo, comprensión, consejos y amplios conocimientos. Juntos compartimos desvelos excesivamente largos, pero siempre fue un placer trabajar hombro con hombro con tu compañía, y a pesar de los malos momentos, siempre se tuvo una solución. También agradezco tu paciencia y tu confianza en mí, porque nunca fuiste egoísta con todo lo que sabes como profesionista, el apoyo siempre será recíproco y sabes que siempre serás bienvenido en mi familia. Gracias hermano, esta tesis terminada fue en gran parte gracias a ti.

A mi amiga Claudia Patricia Rueda Martínez, por apoyarme dentro y fuera sin importar la hora ni el día, porque siempre estuviste presente en las horas desgastantes de laboratorio con tus consejos y trabajo. Gracias por siempre orientarme y ser una de mis mejores amigas, por ser una excelente persona y por todo el apoyo moral que siempre me has dado. Gracias por ser uno de los eslabones principales para terminar esta tesis, siempre contarás conmigo así como yo conté contigo Claus. Gracias de verdad.

Por último, gracias a mi primo Miguel Ángel Alemán Arce, por sus consejos, apoyo moral, y por abrirme la puerta a un círculo de profesionistas que respeto y valoro por sus aportaciones y buenos tratos. Gracias también porque siempre fuiste una gran inspiración para mí, te respeto y admiro, agradezco mucho lo que has hecho por mí, tus contribuciones también se vieron reflejadas en este trabajo final. Gracias Miguel.



AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ma. Elena de la Luz Navarro Clemente, quien me abrió las puertas a la ESIQIE, apoyándome con sus consejos, y orientándome aún en la distancia a través de las grandes personas con quien formó una red de trabajo que valoro y a quienes siempre corresponderé de la misma manera.

A la Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez, por todo su apoyo, paciencia, y la confianza que depositó en mí. Siempre le estaré agradecido por guiar mi trayectoria aún en los momentos difíciles, gracias por siempre inspirarme a dar todo mi potencial. También le agradezco todas las facilidades que me prestó, su laboratorio constituyó una excelente oportunidad de crecimiento para mi carrera. Gracias por todo doctora.

A los doctores que integraron mi jurado de evaluación: Dr. Arturo Manzo Robledo, Dr. Ricardo Macías Salinas, Dr. Luis Lartundo Rojas y al Dr. Octavio Elizalde Solís, por sus valiosos comentarios. Un agradecimiento especial al Dr. Arturo Manzo Robledo, quien me brindó todas las facilidades para trabajar en su laboratorio de electroquímica, agradezco sus consejos, recomendaciones y explicaciones que enriquecieron mis conocimientos y además fueron una parte vital para la culminación de este trabajo. También agradezco de forma especial al Dr. Luis Lartundo Rojas por su apoyo técnico que no sólo se limitó a los análisis de mis resultados, sino que me proporcionó guías y caminos alternativos para buscar las explicaciones que podían fortalecer la defensa de la presente investigación, mi más sincero agradecimiento y respeto.

A la Dra. Tere Isabel Villar Masetto, por orientarme en los momentos difíciles, por siempre tener las palabras adecuadas, por indicarme el camino a seguir con pequeños empujes que generaron muy gratas relaciones. Sé que siempre buscó lo mejor para mí, agradezco su confianza, amistad, y agradezco haber formado parte de su círculo doctora, puede considerar un hecho que contará conmigo siempre, al igual que su esposo, el M. en C. Josué Solís Huitrón.

A la Dra. Ángeles Paz Sandoval por su confianza en mi trabajo, por tenderme la mano cuando lo necesité, por sus conocimientos y sabiduría. Gracias por las facilidades brindadas en el laboratorio 37 del CINVESTAV, donde aprendí y recibí apoyo para la realización de esta tesis. Mi más sincero agradecimiento doctora, la considero una excelente persona.

Al M. en C. Oscar Guadalupe Rojas Valencia, mi compañero de cubículo y amigo, gracias por tus consejos y apoyo, por los buenos ratos, porque de una u otra forma siempre nos apoyamos en muchos aspectos. De verdad gracias Oscar.

A la M. en C. Aurora Amparo Flores Caballero, una excelente persona, una amiga, gracias por todo tu apoyo Aurora, por el tiempo que invertiste en mí de forma incondicional, por desgastarte conmigo para obtener mis mediciones. De verdad te lo agradezco, sabes que siempre será recíproco.

Por último, gracias a todos mis compañeros de laboratorio, en especial al Dr. Ricardo Santillán Pérez, por no escatimar en sus consejos, por tu apoyo desde el momento en que llegué, gracias Ricardo.



ÍNDICE

RESUMEN	13
ABSTRACT	14
INTRODUCCIÓN	15
CAPÍTULO I. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES	16
1.1. NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA	16
1.2. NANOMATERIALES Y SU CLASIFICACIÓN	17
1.3. EFECTOS EN LA LONGITUD DE ESCALA NANOMÉTRICA	18
1.4. LOS EFECTOS DE LAS DIMENSIONES A NANOESCALA EN LAS PROPIEDADES	19
1.5. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	22
1.5.1. PROPORCIÓN DE TAMAÑO, ÁREA Y VOLUMEN	23
1.5.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	24
1.6. NANOPARTÍCULAS DE Fe ⁰ (NZVI)	26
1.6.1. PROPIEDADES	26
1.6.2. SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO	29
1.7. ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	33
1.7.1. POLIELECTROLITOS	33
1.7.2. ÁCIDO POLIACRÍLICO	45
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	47
2.1. MATERIALES	47
2.2. MÉTODOS	47
2.2.1. MÉTODO DE SÍNTESIS DE NZVI	47
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	50
2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	50
2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	50
2.3.3. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)	50
2.3.4. FISISORCIÓN DE N ₂	51
2.3.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	51
2.3.6. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)	51
2.3.7. DISPERSIÓN DE LUZ ELECTROFORÉTICA (ELS)	51
2.3.8. VOLTAMETRÍA CÍCLICA (CV)	52
2.3.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	53
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
3.1. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	54
3.1.1. NZVI SIN RECUBRIMIENTO	54
3.1.2. NZVI CON RECUBRIMIENTO 1%w PAA250K	55
3.1.3. NZVI CON RECUBRIMIENTO 2%w PAA250K	56
3.1.4. NZVI CON RECUBRIMIENTO 3%w PAA250K	57
3.1.5. NZVI CON RECUBRIMIENTO 4%w PAA250K	59
3.1.6. NZVI CON RECUBRIMIENTO 5%w PAA250K	60
3.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE SEM	63
3.2.1. NZVI SIN RECUBRIMIENTO	63
3.2.2. NZVI CON RECUBRIMIENTO 1% p PAA250K	63



3.2.3. NZVI CON RECUBRIMIENTO 2% p PAA250K	64
3.2.4. NZVI CON RECUBRIMIENTO 3% p PAA250K	65
3.2.5. NZVI CON RECUBRIMIENTO 4% p PAA250K	66
3.2.6. NZVI CON RECUBRIMIENTO 5% p PAA250K	67
3.3. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)	68
3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	71
3.5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE XPS	75
3.6. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA MEDIANTE DLS	79
3.7. RESULTADOS DE ESTABILIDAD MEDIANTE ELS	83
3.8. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIANTE CV	89
3.9. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TEM	96
3.9.1. NZVI SIN RECUBRIMIENTO	96
3.9.2. NZVI CON RECUBRIMIENTO 1% p PAA250k	96
3.9.3. NZVI CON RECUBRIMIENTO 2% p PAA250k	97
3.9.4. NZVI CON RECUBRIMIENTO 3% p PAA250k	98
3.9.5. NZVI CON RECUBRIMIENTO 4% p PAA250k	98
3.9.6. NZVI CON RECUBRIMIENTO 5% p PAA250k	99
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	100
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
ANEXO A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	114



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Relación entre el tamaño de una partícula ferromagnética D y el ancho de los dominios magnéticos, d	21
Figura 1.2. Un cluster de 561-átomos cubo-octaédrico cortado de un cristal cúbico centrado en las caras (fcc).....	23
Figura 1.3. Fracción de átomos en la superficie de clusters de un cubo-octaedro de N átomos formados de una sección de un enrejado cúbico centrado en las caras (fcc).....	24
Figura 1.4. Modelo del núcleo y cubierta de las nanopartículas de hierro cero valente.....	28
Figura 1.5. Estructura esquemática de NZVI con las posibles rutas de reacción para la remoción de Hg(II), Ni(II) y H ₂ S.....	28
Figura 2.1. Esquema del sistema empleado para la purificación de disolvente bajo atmósfera inerte en la línea Schlenck.....	48
Figura 2.2. Esquema del sistema de reacción para la síntesis de NZVI desnudas, sin recubrimiento de PAA.....	49
Figura 2.3. Esquema de la celda electroquímica para CV en configuración de tres electrodos.....	52
Figura 3.1. Difractograma de la muestra NZVI sin recubrimiento de PAA250k.....	54
Figura 3.2. Difractograma de la muestra M1 con 1% p PAA250k.....	55
Figura 3.3. Difractograma de la muestra M2 con 2% p PAA250k.....	56
Figura 3.4. Difractograma de la muestra M3 con 3% p PAA250k.....	58
Figura 3.5. Difractograma de la muestra M4 con 4% p PAA250k.....	59
Figura 3.6. Difractograma de la muestra M5 con 5% p PAA250k.....	61
Figura 3.7. Imagen de NZVI sin recubrimiento de PAA250k.....	63
Figura 3.8. Imagen de M1 con PAA250k al 1% p.....	64
Figura 3.9. Imagen de M2 con PAA250k al 2% p.....	65
Figura 3.10. Imagen de M3 con PAA250k al 3% p.....	66
Figura 3.11. Imagen de M4 con PAA250k al 4% p.....	66
Figura 3.12. Imagen de M5 con PAA250k al 5% p.....	67
Figura 3.13. Curvas de magnetización de las nanopartículas obtenidas.....	69
Figura 3.14. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	72
Figura 3.15. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ para la muestra M2 preparada con 2% p PAA250k.....	72
Figura 3.16. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ para la muestra M3 preparada con 3% p PAA250k.....	73
Figura 3.17. Espectro de XPS del nivel Fe2p con sus respectivas deconvoluciones y cuantificación de especies para la muestra M1.....	75
Figura 3.18. Espectro de XPS del nivel O1s con sus respectivas deconvoluciones y cuantificación de especies para la muestra M1.....	77
Figura 3.19. Espectro de XPS del nivel C1s con sus respectivas deconvoluciones y cuantificación de especies para la muestra M1.....	77



Figura 3.20. Posibles tipos de quelantes presentes en la unión del PAA250k con las NZVI.....	78
Figura 3.21. Representación esquemática del recubrimiento de PAA250k sobre la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro.....	78
Figura 3.22. Distribución de tamaños de partícula de las muestras sintetizadas.....	79
Figura 3.23. Potencial ζ en función del pH.....	83
Figura 3.24. Potencial ζ en función de la concentración de electrolito.....	85
Figura 3.25. Movilidad electroforética en función del pH.....	86
Figura 3.26. Potencial ζ y tamaño de partícula (Z-Ave) en función del pH.....	88
Figura 3.27. Voltametría cíclica para una Tinta 2 preparada con M1 1% p PAA250k, realizada en 0.5 M KCl.....	90
Figura 3.28. Voltametría cíclica para una Tinta 1 preparada con M1 1% p PAA250k, realizada en 0.5 M KCl.....	90
Figura 3.29. Voltametría cíclica comparativa respecto a la referencia de electrodo CV sin depósito.	91
Figura 3.30. Voltametría cíclica para una Tinta 2 preparada con M1 1% p PAA250k, realizada en 0.1 M H ₂ SO ₄	92
Figura 3.31. Voltametría cíclica para una Tinta 1 preparada con NZVI desnudas, realizada en 0.1 M H ₂ SO ₄	92
Figura 3.32. Voltametría cíclica para una Tinta 1 preparada con NZVI desnudas, realizada en 0.1 M KCl.....	93
Figura 3.33. Voltametría cíclica con NZVI desnudas preparadas sobre pasta de carbono utilizando medio neutro KCl 0.5 M.....	94
Figura 3.34. Voltametría cíclica comparativa entre la pasta 65/35 y la pasta de carbono de referencia.....	95
Figura 3.35. Imagen de NZVI sin recubrimiento PAA250k.....	96
Figura 3.36. Imagen de M1 con PAA250k al 1% p.....	97
Figura 3.37. Imagen de M2 con PAA250k al 2% p.....	97
Figura 3.38. Imagen de M3 con PAA250k al 3% p.....	98
Figura 3.39. Imagen de M4 con PAA250k al 4% p.....	99
Figura 3.40. Imagen de M5 con PAA250k al 5% p.....	99
Figura A.1. Principio de medición de la técnica de DLS (171).....	117
Figura A.2. Desplazamiento de partículas bajo la influencia de un campo eléctrico (171).....	117
Figura A.3. Principio de medición del potencial ζ de las partículas mediante LDV (171).....	118
Figura A.4. Representación esquemática de una medición de CV (173).....	119



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Factores que influyen en el equilibrio termodinámico durante una reacción química.....	29
Tabla 1.2. Factores que controlan las propiedades de las nanopartículas.....	30
Tabla 1.3. Resumen general de polielectrolitos empleados para la estabilización de NZVI.....	34
Tabla 2.1. Reactivos empleados en la síntesis de las NZVI.....	47
Tabla 2.2. Preparación de tintas de NZVI.....	53
Tabla 2.3. Preparación de pastas de NZVI en carbono.....	53
Tabla 3.1. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en la muestra NZVI sin recubrimiento de PAA250k....	55
Tabla 3.2. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M1 con recubrimiento de PAA250k al 1% w.....	56
Tabla 3.3. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M2 con recubrimiento de PAA250k al 2% w.....	57
Tabla 3.4. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M3 con recubrimiento de PAA250k al 3% w.....	58
Tabla 3.5. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M4 con recubrimiento de PAA250k al 4% w.....	60
Tabla 3.6. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M5 con recubrimiento de PAA250k al 5% w.....	62
Tabla 3.7. Valores de coercitividad (H_c) y magnetización de saturación (M_s) para las muestras obtenidas.....	70
Tabla 3.8. Principales propiedades de la muestra M2 2% w PAA250k.....	73
Tabla 3.9. Principales propiedades de la muestra M3 3% w PAA250k.....	74
Tabla 3.10. Diámetros promedio calculados.....	81



ÍNDICE DE ECUACIONES

(1.1)	21
(1.2)	21
(1.3)	23
(1.4)	32
(1.5)	32
(1.6)	32
(1.7)	32
(1.8)	32
(1.9)	32
(1.10)	32
(1.11)	32
(2.1)	48
(3.1)	81
(3.2)	81
(3.3)	81
(3.4)	81



RESUMEN

Las nanopartículas de Fe⁰ (NZVI) constituyen un importante campo de estudio de nanomateriales aplicados para la remediación de recursos hídricos contaminados. A pesar de sus características potencialmente útiles para aplicaciones medio ambientales, existe un conocimiento limitado sobre las propiedades de las NZVI, en especial, referente a su estructura, composición superficial y comportamiento en medio acuoso.

El propósito de esta investigación fue sintetizar nanopartículas de Fe⁰ a través de una reducción química de FeCl₃·6H₂O con NaBH₄, utilizando un enfoque pre-síntesis para la estabilización de las mismas a partir de ácido poliacrílico de 250000 g/mol (PAA250k). Dicha ruta ofrece ventajas sobre su relativa simplicidad y factibilidad económica que otras técnicas de síntesis no poseen. Sin embargo, a pesar de las buenas propiedades que resultan de este tipo de síntesis, la caracterización completa de las nanopartículas recubiertas con PAA250k por esta ruta de síntesis no se ha ampliado lo suficiente para conocer sus características potenciales y el efecto del polímero sobre la superficie de las mismas; por lo tanto, se llevó a cabo la caracterización de las NZVI mediante las técnicas de: Difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), magnetometría de muestra vibrante (VSM), fisisorción de N₂, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de luz electroforética (ELS), voltametría cíclica (CV) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Así, con lo descrito anteriormente se evidenciarán las características inherentes de las NZVI recubiertas con PAA250k, y a partir de los resultados obtenidos se expondrán los productos de las caracterizaciones realizadas que indicaron buenas propiedades en términos de composición, estabilidad y distribución de tamaños promedio de partícula.



ABSTRACT

The Nano Zero Valent Iron particles (NZVI) are an important field of nanomaterial's study applied to remediation of contaminated water. Despite of their characteristics potentially useful for environmental applications, there is a limited knowledge about NZVI properties, specially, about their structure, surface composition and behavior in aqueous media.

The purpose of this research was synthesize nano zero valent iron particles through a chemical reduction of FeCl₃·6H₂O with NaBH₄, using a pre-synthesis approach for their stabilization with polyacrylic acid of 250000 g/mol (PAA250k). This route offers advantages like its relative simplicity and economic feasibility over the disadvantages of other synthesis techniques. However, although the good properties from this kind of synthesis, the whole characterization of coated nanoparticles with PAA250k by this synthesis has not been extended enough in order to know their potential characteristics and the polymer's effect over their surface; therefore the characterization of NZVI was carried out by the next techniques: X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Vibrant Sample Magnetometry (VSM), Nitrogen Physisorption, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Dynamic Light Scattering (DLS), Electrophoretic Light Scattering (ELS), Cyclic Voltametry (CV) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

As described above it will be exposed the inherent characteristics of NZVI coated with PAA250k, and from the obtained results it will be shown the good properties in terms of composition, stability and average particle size distribution.



INTRODUCCIÓN

Los principales avances en materia de nanotecnología se hicieron presentes desde hace 100 años, donde en 1861 el químico británico Thomas Graham adoptó el término coloide para describir a una solución que contenía partículas de diámetros de 1 a 100 nm en suspensión. Desde esos primeros pasos, la investigación en el ámbito de los nanomateriales se vio estimulada debido al interés tecnológico para lograr aplicaciones concretas. Así, entre las primeras aplicaciones tecnológicas de estos materiales, se encontraron áreas de oportunidad para emplearlas como catalizadores y pigmentos; con el paso del tiempo, se desarrollaron gradualmente nuevas técnicas de fabricación de acuerdo al interés particular en distintas ramas de la ciencia, y además, se comenzó a evidenciar un aumento en la especialización y sofisticación de las técnicas de caracterización para estudiar a los nanomateriales.

A partir de las nuevas técnicas de fabricación desarrolladas, se comenzaron a diversificar distintos métodos de síntesis de nanopartículas con propiedades específicas en función de las aplicaciones para las cuales se crearan. En el caso específico de las nanopartículas metálicas, las propiedades observadas en la escala nanométrica evidenciaban características diferentes a comparación de las identificadas en escalas macroscópicas. Sin embargo, a pesar de los estudios realizados desde hace aproximadamente una década a la actualidad, no han resultado totalmente concluyentes debido a la falta de información completa sobre la estructura, composición y comportamiento de las nanopartículas de Fe⁰ en medio acuoso, haciendo difícil la predicción de resultados que finalmente pudieran conllevar a una estandarización de propiedades para realizar aplicaciones a gran escala.

En la presente investigación, se empleó el método coloidal con NaBH₄ en la reducción de FeCl₃·6H₂O para sintetizar nanopartículas de Fe⁰ estabilizadas con ácido poliacrílico de 250000 g/mol para englobar de forma conjunta los aspectos de estabilidad, composición, movilidad y estructura cristalina en un solo estudio, que permita valorar todas las propiedades de forma conjunta y así tener un panorama global que pocas veces es tratado en las publicaciones referentes en este tipo de material.



CAPÍTULO I. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

En los últimos años, una gran variedad de nanomateriales inorgánicos como nanopartículas, nanocables y nanotubos han sido creados o modificados con la finalidad de obtener propiedades superiores versátiles y con una mayor funcionalidad. La ciencia y tecnología a nanoescala ha estimulado un gran esfuerzo para desarrollar nuevas estrategias en la síntesis de nanomateriales de forma y tamaño controlados (1). Así, la nanotecnología se ha convertido en un área de interés por el potencial intrínseco con que cuenta en la creación de distintas aplicaciones científicas y tecnológicas que ha generado un impacto sin precedentes.

1.1. NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

Desde la primera parte del siglo XX, la nanociencia ha estado presente; sin embargo, fue en 1959 cuando el físico estadounidense Richard Feynman presentó una conferencia ante la American Physical Society en el Instituto Tecnológico de California titulada “There’s Plenty of Room at the Bottom”. En ella, expresó su interés por explorar los beneficios que podría generar involucrarse en la creación de dispositivos y artefactos a escalas muy pequeñas. En esta primera aproximación, fue capaz de vislumbrar algunas técnicas que serían aplicadas a futuro, por ejemplo para la creación de circuitos integrados o la secuenciación de genes mediante la lectura de las moléculas de ADN. Así, muchas de sus predicciones se hicieron realidad, y todos los aspectos que él trató ahora permiten adoptar el término nanotecnología, aunque no lo empleó como tal.

El uso del término “Nanotecnología” surgió en 1974, por Norio Taniguchi, quien dio una plática descriptiva sobre cómo la precisión dimensional de la forma en que fabricamos artículos ha mejorado a lo largo del tiempo. Él estudió los avances en las técnicas de las máquinas a lo largo del periodo de 1940 a 1970, y predijo correctamente que para la última parte de 1980 las técnicas habrían evolucionado a tal grado que permitirían alcanzar precisiones mejores que 100 nm. Así, en 1990, el término nanociencia se definió como el estudio de fenómenos en la escala de 1-100 nm, así como también la manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades difieren significativamente de las observadas a gran escala. La nanotecnología comprende el diseño, caracterización, producción y aplicación de nanoestructuras, dispositivos y sistemas funcionales con al menos una dimensión característica medida en nanómetros. Dichos sistemas y materiales pueden ser construidos para mostrar mejores propiedades físicas, químicas y biológicas, así como también fenómenos y procesos como resultado del tamaño limitado de sus partículas constituyentes (2).

El motivo de este comportamiento interesante y sumamente útil se presenta cuando las propiedades estructurales características se encuentran entre las de un átomo aislado y la de materiales macroscópicos en volumen, es decir, en el intervalo de 10^{-9} m a 10^{-7} m (de 1 a 100 nm), con lo cual el objeto puede mostrar atributos físicos sustancialmente diferentes de los mostrados por cualquiera de sus átomos o el material en volumen (3).



1.2. NANOMATERIALES Y SU CLASIFICACIÓN

El término nanomateriales engloba todos aquellos materiales desarrollados con al menos una dimensión en la escala nanométrica. Cuando esta longitud es, además, del orden o menor que alguna longitud física crítica, como la longitud de Fermi del electrón, la longitud de un monodominio magnético, etc., aparecen propiedades nuevas que permiten el desarrollo de materiales y dispositivos con funcionalidades y características completamente nuevas. En esta área se incluyen agregados atómicos, clusters, y partículas de hasta 100 nm de diámetro, fibras con diámetros inferiores a 100 nm, láminas delgadas de espesor inferior a 100 nm, nanoporos y materiales compuestos conteniendo alguno de estos elementos. La composición del material puede ser cualquiera, si bien las más importantes son silicatos, carburos, nitruros, óxidos, boruros, seleniuros, telurios, sulfuros, haluros, aleaciones metálicas, intermetálicos, metales, polímeros orgánicos y materiales compuestos.

Una reducción en una dimensión espacial o confinamiento de las partículas o cuasipartículas en una dirección cristalográfica particular dentro de una estructura, generalmente produce cambios en las propiedades físicas del sistema en esa dirección. Así, una clasificación de los materiales y sistemas nanoestructurados esencialmente depende del número de dimensiones que se encuentran en el rango de los nanómetros (4).

En general, los nanomateriales pueden clasificarse en tres grupos:

Sistemas confinados en tres dimensiones. Las nanopartículas y nanoporos exhiben un confinamiento en tres dimensiones. En terminología de semiconductores, estos sistemas son llamados cuasi-ceros dimensionales, porque su estructura no permite el libre desplazamiento de partículas en ninguna dimensión. En cuanto a las nanopartículas, pueden tener un arreglo aleatorio de los átomos o moléculas constitutivos, o de las unidades atómicas individuales o moleculares, ordenándose en estructuras regulares, periódicas cristalinas o amorfas, las cuales pueden no ser necesariamente las mismas que se observan en un sistema más grande. Si es cristalino, cada nanopartícula puede ser un solo cristal o estar compuesto de un número de diferentes regiones cristalinas o granos con diferentes orientaciones cristalográficas, policristalinas, dando un incremento en la presencia de granos asociados en los límites dentro de la nanopartícula. De igual forma, en sistemas de tres dimensiones se deben considerar los conjuntos de nanopartículas consolidadas, por ejemplo, un sólido nanocristalino formado por granos de cristales de dimensiones nanométricas, cada uno en una orientación cristalográfica específica. Cuando el tamaño de grano d del sólido disminuye, la proporción de átomos localizados en las fronteras o cercanos a ellas, a comparación de aquéllos en el interior del grano cristalino, son inversamente proporcionales al tamaño de grano, es decir $1/d$. Esto tiene gran importancia por las implicaciones que se presentan en las propiedades de granos de materiales ultrafinos, los cuales principalmente son controlados por propiedades interfaciales, en lugar de aquellas del material en volumen (1) (5).

Sistemas confinados en dos dimensiones. Los sistemas confinados en dos dimensiones, donde existen dos dimensiones en la escala nanométrica, también llamados cuasi-unidimensionales, incluyen nanocables, nanovarillas, nanofilamentos y nanotubos, donde todos estos pueden ser amorfos, monocristalinos o policristalinos. El término nanoporos se emplea para describir conjuntos de nanocables o nanotubos (5).



Sistemas confinados en una dimensión. Los sistemas confinados en una dimensión, que se caracterizan por tener sólo una dimensión en la escala nanométrica, también llamados sistemas cuasi-bidimensionales, incluyen discos o plaquetas, películas ultrafinas sobre superficies y materiales multicapas. Las películas pueden ser amorfas, monocristalinas o nanocristalinas (1) (5).

1.3. EFECTOS EN LA LONGITUD DE ESCALA NANOMÉTRICA

Las pequeñas longitudes de escala en sistemas nanométricos presentan una influencia directa de la estructura de la energía de enlace y pueden conducir indirectamente a cambios en la estructura atómica asociada. Estos efectos generalmente son denominados de confinamiento cuántico, los cuales propician cambios drásticos comparados con los sistemas a macroescala. Dichos efectos se pueden generalizar en dos grandes grupos, enunciados a continuación:

Cambios en la energía total del sistema. En el modelo del electrón libre, las energías de los estados electrónicos dependen de $1/L^2$ donde L es la dimensión del sistema en una dirección particular; el espaciamiento entre niveles sucesivos de energía varía en la forma $1/L^2$. Este comportamiento viene de la descripción de un sólido como una molécula gigante: cuando el número de átomos en la molécula incrementa, los orbitales moleculares gradualmente se acercan. De este modo, en una longitud de escala nanométrica, las energías y las separaciones energéticas de los estados electrónicos individuales son muy distintas a las observadas en un material en bulto. Cuando el tamaño de un sistema disminuye, las bandas de energía permitidas son más estrechas en comparación de un sólido infinito, cambiando la energía total del sistema e ignorando las consideraciones de entropía, lo que incluso puede llevar a implicaciones importantes en un material, por ejemplo, cambiando su estado energético más estable, viéndose reflejado en una estructura cristalina muy distinta comparando un material en bulto y uno a nanoescala. Otro cambio importante que se observa al reducir el tamaño de un sistema, es sobre la reactividad química, ya que, dado que es una función de la estructura y ocupación de los niveles electrónicos más externos, la interacción entre átomos puede ser más selectiva, a comparación de un sistema macroscópico. También es importante mencionar que las propiedades físicas, tales como las eléctricas, térmicas, ópticas y magnéticas, que dependen del arreglo de los últimos niveles energéticos, pueden ser modificadas drásticamente en sistemas nanométricos (6) (7).

Cambios en la estructura del sistema. Una forma de comprender los cambios observados en sistemas con dimensiones reducidas es considerando la proporción de átomos que están en contacto ya sea con una superficie libre, como en el caso de una nanopartícula aislada, o en una interface interna, como un grano en el límite de un sólido nanocristalino. Tanto la relación de superficie con el volumen (S/V) y la superficie específica (m²/g) de un sistema son inversamente proporcionales al tamaño de partícula y ambos se incrementan drásticamente para partículas menores a 100 nm de diámetro.

Para partículas esféricas aisladas de radio r y densidad ρ, el área por unidad de masa de un material es igual a $\frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho}$. Para partículas esféricas de diámetro de 2 nm de densidades típicas, el área específica puede aproximarse a 500 m²/g. Sin embargo, para partículas en contacto este valor puede ser reducido aproximadamente a la mitad. Este término de gran superficie tiene importantes implicaciones en la energía total del sistema. Esto puede conducir a la estabilización de estructuras



metaestables en sistemas nanométricos, que son diferentes de las estructuras de materiales a mayor volumen, o bien, de forma alternativa, pueden inducir una relajación simple, expansión o contracción, del enrejado cristalino normal el cual a su vez podría alterar otras propiedades del material.

Si un átomo es localizado en una superficie, entonces es evidente que el número de átomos vecinos cercanos es reducido, dando lugar a diferencias en la unión, que conduce al fenómeno conocido de la tensión superficial o energía de superficie, y en la estructura electrónica. En una pequeña nanopartícula aislada, una gran proporción del número total de átomos estará presente ya sea en la superficie libre o cerca de ella. Por ejemplo, en una partícula de 5 nm aproximadamente 30-50% de los átomos están influenciados por la superficie, comparado con un pequeño porcentaje para una partícula de 100 nm (6) (7).

1.4. LOS EFECTOS DE LAS DIMENSIONES A NANOESCALA EN LAS PROPIEDADES

Propiedades intrínsecas de los materiales, como la resistividad, podrían considerarse como independientes del tamaño de una especie química en particular, sin embargo, muchas de las propiedades intrínsecas de la materia en nanoescala no son necesariamente predecibles a partir de las observaciones que se hacen a escalas mayores. Esto ocurre porque se presentan fenómenos totalmente nuevos, tales como el confinamiento por tamaño cuántico, la presencia de procesos de transporte de tipo ondulatorio y la predominancia de efectos interfaciales (6). Así, debido a los fenómenos que se observan en materiales a escala nanométrica, las siguientes propiedades sufren modificaciones sustanciales en dichos sistemas:

Propiedades estructurales. El incremento en el área superficial y la energía libre superficial, con la disminución de tamaño de las partículas, produce cambios en los espaciamentos interatómicos. Este efecto puede ser explicado por el esfuerzo de compresión originado por la presión interna del pequeño radio de curvatura de una nanopartícula. Por el contrario, para semiconductores y óxidos metálicos se tiene evidencia de que el espaciamento interatómico se incrementa conforme decrece el tamaño de la partícula (8).

Propiedades térmicas. El gran incremento en la energía superficial y el cambio en el espaciamento interatómico como función del tamaño de partícula, tienen un marcado efecto sobre las propiedades del material (5). Por ejemplo, el punto de fusión de partículas de oro, el cual es realmente una propiedad termodinámica de volumen, se observa que disminuye rápidamente para tamaños de partículas menores de 10 nm. Existe evidencia de que para nanocristales metálicos embebidos en una matriz continua, el comportamiento observado es el opuesto, es decir, las partículas más pequeñas tienen puntos de fusión más elevados (6).

Propiedades químicas. Los cambios en la estructura como función del tamaño de partículas están intrínsecamente ligados a los cambios en las propiedades electrónicas. El potencial de ionización, energía requerida para remover un electrón, es generalmente mayor para pequeños clusters atómicos que para los materiales en volumen (9). Además, el potencial de ionización exhibe fluctuaciones muy marcadas en función del tamaño del cluster (6).



Las estructuras a nanoescala, como las nanopartículas y las nanocapas, tienen una muy elevada relación de área superficial respecto al volumen, contando con estructuras cristalográficas diferentes a comparación del material en volumen, lo cual puede conducir a una alteración radical en la reactividad química; un ejemplo de esto es en catálisis, donde el empleo de sistemas a nanoescala, permite el incremento en la rapidez, selectividad y eficiencia de reacciones químicas (6). De igual manera, en cristales coloidales, se ha observado una tendencia a la formación de sistemas policristalinos, polimorfos, que consisten en arreglos de nanocristales ordenados, con aplicaciones potencialmente útiles en diversas áreas (10).

Propiedades mecánicas. Muchas propiedades mecánicas, como la dureza, son altamente dependientes de la facilidad de formación o la presencia de defectos dentro del material. Conforme el sistema disminuye de tamaño, la cualidad para soportar estos defectos se vuelve más difícil y como consecuencia las propiedades mecánicas sufren alteración. Un ejemplo de las propiedades observadas en una nanoestructura se presenta en los nanotubos de carbono de pared múltiple o sencilla, que muestran esfuerzos mecánicos elevados al igual que límites elásticos mayores, lo que les confiere una flexibilidad mecánica elevada y un incremento en el límite elástico de deformación. De igual manera, al presentarse una elevada relación de volumen en la interface de materiales nanoestructurados se favorecen los procesos de movimiento en la interface, tales como la plasticidad, ductilidad y esfuerzo a la ruptura. Muchas metales nanoestructurados y cerámicos son superplásticos, lo cual les permite soportar grandes deformaciones sin romperse. Esto surge de la difusión de las fronteras de grano y del deslizamiento, lo cual se incrementa significativamente en materiales granulados muy finos (11) (11).

Propiedades magnéticas. Las nanopartículas magnéticas han sido empleadas en diversas aplicaciones, incluyendo fluidos ferrosos, bioprocesamiento, refrigeración y almacenamiento magnético de gran capacidad. La gran relación de área a volumen con que cuentan las nanopartículas magnéticas, resulta en una proporción sustancial de átomos que tienen acoplamientos magnéticos diferentes a los átomos vecinos, conduciendo a diferentes propiedades magnéticas (12).

Mientras que materiales ferromagnéticos en volumen usualmente forman múltiples dominios magnéticos, las nanopartículas magnéticas generalmente consisten de un solo dominio y exhiben el fenómeno conocido como superparamagnetismo. En este caso la coercitividad magnética total disminuye, generando que la magnetización de varias partículas estén aleatoriamente distribuidas debido a las fluctuaciones térmicas y sólo se alineen en la presencia de un campo magnético aplicado. El tamaño de los dominios d es proporcional a la raíz cuadrada del tamaño del cristal, \sqrt{D} . Por lo tanto, si se disminuye progresivamente el tamaño de la partícula, manteniendo invariable su forma, el tamaño del dominio disminuye gradualmente más que el de la partícula, resultando en una estructura monodominio. A medida que el radio de la partícula disminuye, el ancho de los dominios se reduce proporcionalmente a \sqrt{R} , de manera que el número de dominios en una esfera disminuye como se muestra en la **Figura 1.1**, llegando finalmente a la estructura monodominio por debajo de un radio crítico R_C (13).

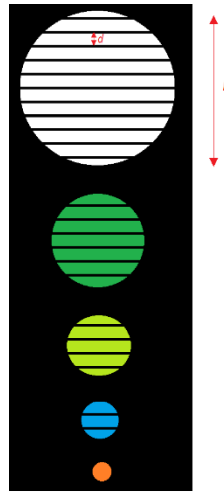


Figura 1.1. Relación entre el tamaño de una partícula ferromagnética D y el ancho de los dominios magnéticos, d .

A partir de los conceptos mencionados anteriormente, la expresión matemática que consiste en una minimización de la energía de paredes y la energía magnetostática en una partícula esférica de radio R , proporciona una expresión para d (13) (14):

$$d = \sqrt{\frac{9\gamma R}{2\pi M_S^2}} \quad (1.1)$$

Donde $\gamma =$ Energía de la pared, $d =$ Ancho del dominio magnético y $M_S =$ Magnetización de saturación. Considerando el radio crítico, $d = 2R_C$, se reemplaza en la ecuación (1.1), se obtiene:

$$R_C = \frac{9\gamma}{8\pi M_S^2} \quad (1.2)$$

Así, el diámetro crítico de monodominio resulta de 14 nm para el hierro.

Propiedades ópticas. Los efectos de la reducción dimensional en la estructura electrónica de nanoclusters pequeños, tienen efectos marcados en las energías de los más altos orbitales moleculares ocupados, esencialmente la banda de valencia, y del orbital molecular más bajo desocupado, es decir, la banda de conducción. La emisión óptica y la adsorción dependen de las transiciones entre estos estados; en particular, los semiconductores y los metales muestran grandes cambios en las propiedades ópticas, como el color, en función del tamaño de partícula (6). La fotoluminiscencia es un fenómeno que se hace presente de la recombinación de los electrones de la banda de conducción con un espacio libre de la banda de valencia donde la energía se libera en forma de un fotón. Aunque todos los semiconductores experimentan procesos de absorción, existe



una gran diferencia del comportamiento del fenómeno de fotoluminiscencia dependiendo del tipo de semiconductor. Sólo los semiconductores de gap de banda directa exhiben fotoluminiscencia en el borde de la banda con alta eficiencia cuántica, dado que el proceso de recombinación conserva la energía y el momentum (10).

Los nanocristales semiconductores en la forma de puntos cuánticos muestran un comportamiento similar dependiente del tamaño en la frecuencia e intensidad de emisión de luz, así como también propiedades ópticas no lineales y una ganancia notoria para ciertas energías de emisión y longitudes de onda. Otras propiedades que son afectadas por la reducción dimensional son la fotocatalisis, fotoconductividad, fotoemisión y electroluminiscencia (6).

Propiedades electrónicas. Los cambios que ocurren en las propiedades electrónicas de un sistema, conforme la longitud de escala disminuye, están relacionados principalmente por el incremento de la influencia de la propiedad de onda que poseen los electrones y la escasez de centros dispersos. Conforme el tamaño del sistema disminuye y se hace comparable a la longitud de onda de De Broglie de los electrones, la naturaleza discreta de los estados de energía se hace presente, conduciendo a que en algunos casos, por ejemplo, el de los materiales conductores, pasen a ser aislantes debajo de cierta longitud de escala crítica, efecto que se debe a que las bandas de energía dejan de superponerse (6). En sistemas macroscópicos, el transporte electrónico está determinado ante todo por la dispersión de fonones, impurezas u otros portadores. La trayectoria de cada electrón se parece a un desplazamiento aleatorio, y se dice que el transporte es difusivo. Cuando las dimensiones del sistema son más pequeñas que el camino libre medio del electrón para la dispersión inelástica, los electrones pueden viajar a través de sistemas sin aleatoriedad de fase de sus funciones de onda; de este modo, cuando el sistema es suficientemente pequeño, el transporte de electrones se hace puramente balístico, lo cual es un fenómeno aprovechado para la producción de diferentes tipos de componentes para aplicaciones electrónicas, opto-electrónicas y de procesamiento de información (6) (10).

1.5. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, 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. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas; otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantenerse su forma y tamaño en función del tiempo (15) (16) (17). Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas, las cuales pueden ser formadas por una gran parte de los elementos de la tabla periódica, y pueden ser clasificadas como metálicas, semiconductoras, iónicas, de gases raros o moleculares, dependiendo de sus constituyentes (18).

1.5.1. PROPORCIÓN DE TAMAÑO, ÁREA Y VOLUMEN

Una primera aproximación a la comprensión de las propiedades de las nanopartículas, es mediante la descripción simplista del *Modelo de la gota líquida (LDM)* (19). En este modelo, se ignora la estructura interna del cluster y se representa de forma simple como una esfera de radio R, donde el tamaño de la misma está relacionado al número de átomos N (20). La relación puede ser escrita en términos del radio r_s de Wigner-Seitz. El radio Wigner-Seitz proviene de la física del estado sólido y está definido como el radio de una esfera donde el volumen, v , es igual al volumen ocupado por un átomo en el material en volumen macroscópico. Estrictamente, es el volumen ocupado por valencia electrónica, pero la distinción no aplica para metales monovalentes. Entonces, haciendo que el volumen del material del cluster sea igual a Nv , se tiene:

$$R = N^{1/3} r_s \quad (1.3)$$

El radio Wigner-Seitz usualmente está expresado en unidades atómicas (au). La longitud de las au es el radio de Bohr (1 au=0.05292 nm) (21).

La superficie de un cluster es la característica principal que lo distingue del material en volumen macroscópico. La fracción de átomos que están en la superficie es una medida de cuán distintas pueden ser las propiedades de éstas, comparadas con el material en volumen. Para obtener un estimado, podemos cortar un objeto regular de un arreglo cúbico centrado en las caras (fcc) y contar el número de átomos en la superficie para diferentes tamaños de cluster. (**Figura 1.2**)

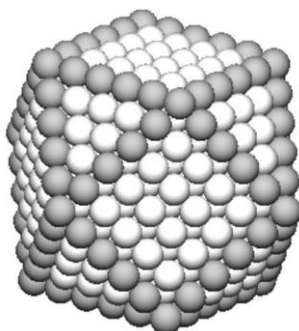


Figura 1.2. Un cluster de 561-átomos cubo-octaédrico cortado de un cristal cúbico centrado en las caras (fcc). Los átomos de frontera están sombreados para visualizar la forma claramente (2).

La fracción de átomos que están en las superficies de los clusters se muestra en la **Figura 1.3**. En $N \approx 300$, la mitad de átomos están en la superficie, y la fracción no cae debajo del 10% hasta $N \approx 80000$. Esto en consecuencia, provoca que gran parte de las propiedades de un determinado material, a escala nanométrica, estén influenciadas por las características de los átomos de la superficie (2).

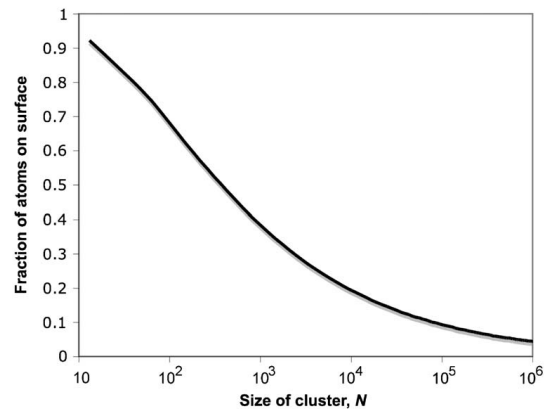


Figura 1.3. Fracción de átomos en la superficie de clusters de un cubo-octaedro de N átomos formados de una sección de un enrejado cúbico centrado en las caras (fcc) (2).

Los clusters representan un estado de la materia que está en un intermedio entre átomos y el estado sólido o líquido, con propiedades que dependen fuertemente del tamaño, forma y material de la partícula, así como también, del entorno. En el nivel más simple, se puede esperar que una propiedad arbitraria, X , de una partícula de tamaño N puede expresarse como: $X = aN + bN^{2/3}$; donde el primer término es la “contribución del material en volumen” que escala con el volumen de la partícula, y el segundo término, una “contribución de superficie”, la cual escala con el área superficial y representa la desviación del comportamiento del material en volumen. Sobre una base por átomo, con $x(N) = X(N)/N$, esto puede ser escrito como: $x(N) = a + bN^{-1/3}$, con convergencia al valor del material en volumen, a , como $N \rightarrow \infty$ (2).

1.5.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Debido a su tamaño subcoloidal y su única estructura molecular y atómica, diversos nanomateriales han mostrado poseer propiedades mecánicas, magnéticas, ópticas, electrónicas, catalíticas y químicas que contribuyen a prometedoras aplicaciones en maquinaria, energía, ópticas, electrónicas y biomédicas. La gran relación de superficie y volumen de los nanomateriales puede generar sorprendentes efectos de tamaño cuántico y superficial. Conforme el tamaño de la partícula disminuye, la proporción de superficie y de superficie cercana a los átomos incrementa, lo cual genera que los átomos superficiales tengan un aumento en la energía superficial. Así que, los átomos superficiales tienen una fuerte tendencia a interactuar, adsorber y reaccionar con otros átomos y moléculas para alcanzar la estabilización superficial (22).

1.5.2.1. MÉTODO DE SÍNTESIS BOTTOM-UP

En este tipo de síntesis, las moléculas o nanopartículas son producidas por síntesis química u otros medios, seguido de un autoensamblaje en estructuras ordenadas mediante interacciones físicas o químicas entre las unidades.



Consisten en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este enfoque es el más popular en la síntesis de nanopartículas. Los más empleados son los que utilizan procedimientos químicos, ya que permiten obtener nanopartículas uniformes y pequeñas (11). Por lo general, estos métodos inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. Los métodos que entran en esta clasificación se mencionan a continuación (23).

- a) **Método coloidal.** Consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en fase continua o dispersante, un líquido, que puede jugar el papel de reductor, estabilizante o ambos. El tamaño, distribución y forma pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes. Se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos (24) (25).
- b) **Reducción fotoquímica y radioquímica.** La reducción fotoquímica, fotólisis, y la radiación química, radiólisis, difieren en el nivel de energía utilizado. La fotólisis está por debajo de los 60 eV y la radiólisis utiliza de 103-104 eV. Tienen ventajas sobre el método de reducción fotoquímica; debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Permiten producir partículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas (26) (27).
- c) **Irradiación por microondas.** Produce nanopartículas con muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología. El calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas (28).
- d) **Utilización de dendrímeros.** Los dendrímeros se emplean como “nanorreactores naturales”. Los dendrímeros de diferentes generaciones con varios grupos funcionales terminales han probado ser moldes adecuados para la síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas (29).
- e) **Síntesis solvotermal.** Técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, se calienta por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión mayor a la atmosférica. Se utilizan diferentes medios líquidos como disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc. Los tiempos de reacción son largos. El objetivo es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reacciones especies muy poco solubles en condiciones habituales (30).
- f) **Método sol-gel.** Proceso químico en fase húmeda utilizado principalmente para la fabricación de nanomateriales, normalmente un óxido metálico. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos. Involucra procesos a baja temperatura, donde la alta pureza y homogeneidad obtenidas en las nanopartículas son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes (31).



1.5.2.2. MÉTODO DE SÍNTESIS TOP-DOWN

Generalmente son métodos de alta energía, en donde el material en bulto o partículas microscópicas son dispersadas en un medio apropiado para la formación de partículas nanométricas, evaporación por plasma, evaporación térmica, ablación láser, etc. (32). Estas rutas de síntesis no son idóneas para la preparación de nanopartículas pequeñas y uniformes, además de que la estabilización de las mismas se dificulta. Involucra comenzar con una pieza grande de material para formar una nanoestructura a partir de él, mediante la remoción de material a través del desgaste por medios mecánicos. Por ejemplo, la litografía FIB, rayo concentrado de iones, emplea el desgaste y es un método representativo de las técnicas de arriba hacia abajo (2).

Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos y volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. Son métodos caros, excepto la molienda. Dentro de la clasificación de los métodos de arriba hacia abajo están (23).

- a) **Producción en fase gaseosa.** Se basa en la condensación de un vapor sobresaturado de un metal sobre partículas preformadas, mismas que pueden acumularse en una trampa de iones, depositarse en superficies o bien colocarse en matrices independientes (33) (34).
- b) **Depósito químico en fase vapor (CVD).** Se refiere a la descomposición de uno o varios compuestos volátiles en el interior de una cámara de vacío, cerca de la superficie de un sólido para formar material en forma de capa delgada o nanopartículas (35).
- c) **Preparación de clusters gaseosos.** Uso de un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados por un gas inerte y después depositados en un óxido monocristalino o un sustrato en condiciones de ultra vacío (36) (37).
- d) **Implantación de iones.** Consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, y también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado (38) (39).
- e) **Molienda.** Empleo de molinos de alta eficiencia. Las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. La molienda enérgica y continua de los materiales puede provocar cambios energéticos en los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no equilibrio, lo que puede causar una disminución de las energías de activación, activando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido, mecano-síntesis (40) (41).

1.6. NANOPARTÍCULAS DE Fe⁰ (NZVI)

1.6.1. PROPIEDADES

El hierro puro presenta tres estructuras cristalinas previas al punto de fundición. A temperatura ambiente, la fase estable es la α -Fe (ferrita, bcc), posteriormente a 912°C presenta una transformación polimórfica a una estructura fcc, presentándose el γ -Fe. Esta última fase persiste



hasta los 1394°C, temperatura al actual la estructura γ -Fe vuelve a ser bcc, en una fase conocida como δ -Fe, que finalmente se funde a 1538°C (42).

Las nanopartículas de hierro cero han probado ser un material de gran efectividad para efectuar la remediación de acuíferos y suelos contaminados. Es un fuerte agente reductor ($E_h = -440\text{ mV}$) con un área superficial específica relativamente grande (43). Las NZVI generalmente se inyectan a los acuíferos subterráneos a remediar en concentraciones que oscilan entre 1.9 g/L hasta 10 g/L (44).

Se han documentado distintos métodos de síntesis de NZVI que incluyen reducción de óxidos de hierro con hidrógeno a alta temperatura (45), evaporación de Fe en presencia de Ar y posterior deposición en sustrato de cobre (46), descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (47), por vaporización láser en fase gaseosa (48) y reducción de sales de hierro disueltas en fase acuosa usando NaBH_4 (49). A partir de los distintos métodos de síntesis, pueden obtenerse nanopartículas de distinto grado de reactividad, sin embargo, ningún método ha sido estandarizado para la preparación de NZVI que garantice su reactividad, a excepción de la patente creada por el equipo de trabajo de Yasuhiko (45).

De los métodos de síntesis mencionados, la reducción con NaBH_4 ofrece ventajas útiles por su rapidez y simplicidad para producir a escala laboratorio (50), y más aún, con ventajas potenciales para producir grandes cantidades para posibles aplicaciones a mayor escala, lo cual constituye uno de los objetivos principales de las tecnologías de NZVI. Además, los métodos de síntesis antes citados aún no logran conjuntarse para crear estándares de producción de nanopartículas, como es el caso del proyecto de la Unión Europea, las líneas piloto NMP.2012.1-4-1 (Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and New Production Technologies) (51); así, para la presente investigación se parte, en principio, de la información reportada con esta ruta de síntesis, la cual ha arrojado resultados diversos que aún no logran unificarse. Por lo tanto, constituye un punto de partida importante, con potencial para unificarse y reproducirse experimentalmente, como es el caso del presente trabajo que se desarrollará en los siguientes capítulos.

Las NZVI muestran una estructura típica como la de la **Figura 1.4**. El núcleo consiste primordialmente de hierro con valencia cero o hierro metálico, mientras que una mezcla de valencias (Fe^{2+} y Fe^{3+}) oxidadas en la cubierta se forman como resultado de la oxidación del hierro metálico. Generalmente cerca de la interface entre las NZVI y el agua se presenta una incidencia mayor de Fe^{3+} (52). Las aplicaciones de las NZVI se han concentrado especialmente en las propiedades donadoras de electrones que poseen; por un lado, el hierro metálico que actúa como un recurso de electrones ejerciendo un carácter reductor, mientras que la coraza compuesta de óxidos, facilita la sorción de contaminantes mediante interacciones electrostáticas y formación de complejos superficiales (**Figura 1.5**), permitiendo simultáneamente el paso de electrones provenientes del núcleo metálico (53). Bajo condiciones ambientales, el hierro cero valente es muy reactivo en agua y puede servir como un excelente donador de electrones, lo cual hace que sea un material muy versátil para la remediación ambiental (54). Así, la superficie de las NZVI constituye una característica con gran potencial de aprovechamiento dado que la presencia de defectos intrínsecos y desordenados en la superficie de las NZVI, hace que su reactividad aumente, en comparación con los materiales macroscópicos que son pasivados con capas de óxidos (54).

El uso del ZVI como agente remediador en tratamiento de aguas subterráneas comenzó en los inicios de 1990 cuando el hierro granular cero valente fue empleado en sistemas de barreras permeables reactivas (PRB) (55). En una estructura PRB, el agua subterránea fluye pasivamente a

través de un muro mientras los contaminantes son precipitados, adsorbidos o transformados en contacto con la superficie del ZVI (56). Esta tecnología tiene desventajas, ya que una gran cantidad de polvo de hierro es necesario para construir una estructura PRB modesta; de igual forma, los costos asociados para la instalación de estas estructuras son altos, especialmente para acuíferos profundos (22) (57).

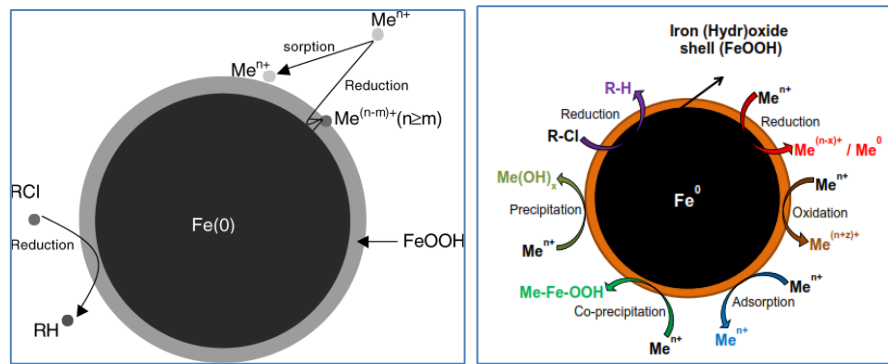


Figura 1.4. Modelo del núcleo y cubierta de las nanopartículas de hierro cero valente. El núcleo consiste principalmente de hierro con valencia cero y provee el poder reductor para las reacciones con contaminantes ambientales. La cubierta se forma por la oxidación del hierro cero, formando óxidos e hidróxidos de hierro. La cubierta provee sitios para la formación de complejos químicos (22) (58).

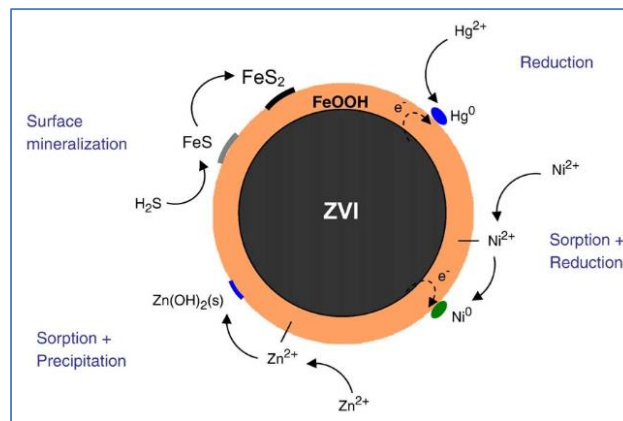


Figura 1.5. Estructura esquemática de NZVI con las posibles rutas de reacción para la remoción de Hg(II), Ni(II) y H₂S (59).

De este modo, en algunos casos las NZVI pueden funcionar como una alternativa a las PRB. Para otros sitios, los procesos de NZVI pueden complementar las PRB, por ejemplo, las PRB pueden usarse para contener la dispersión de contaminantes. Debido a su pequeño tamaño, las NZVI pueden inyectarse directamente en el agua bajo presión o bien, por flujo gravitacional al área contaminada, y bajo ciertas condiciones permanecer en suspensión y fluir a lo largo del agua por periodos extensos de tiempo (22).



En años recientes, las NZVI han cobrado relevancia debido a que la evidencia recabada en distintos estudios corrobora el hecho de que son una herramienta útil en la reducción de contaminantes en agua y suelo. Las NZVI constituyen una tecnología efectiva para la remoción y degradación de contaminantes, como los antibióticos β -lactámico y nitroimidazol (60), colorantes azoderivados (61), compuestos clorados (62), pesticidas clorados (63), organofosfatos (64), nitroaminas (65), nitroaromáticos (62), metales alcalinotérreos (66), metales de transición (67) (68), metales de post-transición (67) (68), metaloides y actinoides (67).

1.6.2. SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO

A través de la ruta de solución química, se realiza un ensamble de átomos individuales para formar nanopartículas. Generalmente proporciona uno de los mejores métodos para la producción de nanopartículas debido a que es un método que propicia las características requeridas en función de (69) (70):

- Mejor homogeneidad en el diseño de los materiales a nivel molecular, que puede conducirse para el caso de suspensiones, a distribuciones monodispersas.
- Menor costo efectivo de producción al escalarse para sintetizar grandes cantidades.
- Puede controlarse el tamaño del aglomerado a través de manipulación de parámetros que determinan la nucleación, crecimiento y coalescencia.
- Facilita la modificación de la superficie de partícula en la fase previa o posterior a la síntesis, para añadir funcionalidad o estabilidad adicional a las nanopartículas.
- Permite el control de tamaño de partícula, distribución de tamaño y morfología, características que se alcanzan cuando se logran las mejores características posibles en el diseño de las condiciones de síntesis.

La síntesis de partículas en solución ocurre por reacción química formando un núcleo estable con subsecuente crecimiento de partícula. Se trabaja con soluciones supersaturadas, generalmente de sales metálicas, donde se involucran agentes de precipitación, reductores y oxidantes (18).

Es importante destacar que la síntesis de distribuciones de nanopartículas monodispersas estables de elevada cristalinidad constituye una labor compleja, ya que independientemente de la aplicación final para las cuales son creadas. Existen muchos factores que afectan el equilibrio químico, y como consecuencia, las propiedades finales de las nanopartículas (71).

En la síntesis química, los principales factores involucrados se presentan en la **Tabla 1.1** (71).

Tabla 1.1. Factores que influyen en el equilibrio termodinámico durante una reacción química

Característica de la reacción	Estado energético	Factores cinéticos
Equilibrio termodinámico del sistema en proceso de crecimiento (70)	Estado inicial (Fuerza del equilibrio)	Supersaturación. Conduce al sistema químico mucho más allá de la configuración del mínimo de energía libre, para la posterior precipitación de las especies.



	Durante la reacción (Aproximación al equilibrio)	Factores cinéticos de nucleación y crecimiento: <ul style="list-style-type: none"> • Velocidades de reacción y transporte de reactivos, se ven afectadas por: Temperatura, pH, agitación, concentración de los reactivos, y del orden en que se agregan a la solución. • Remoción y redistribución de materia.
	Estado final (Equilibrio)	Condensación del núcleo del producto de reacción.

Es importante destacar que al momento de efectuarse la reacción química y la posterior formación de núcleos, el control del tamaño de las partículas se convierte en un factor crítico dado que la energía superficial de las nanopartículas es elevada, lo que provoca su aglomeración y crecimiento no uniforme de las mismas, en función del tiempo, denominado proceso de envejecimiento de partículas en solución (72).

La nucleación ocurre para mantener el equilibrio termodinámico cuando la reacción en solución se vuelve supersaturada con el precursor o los productos de descomposición (70). El crecimiento de partículas pequeñas está dominado por este proceso, mientras las moléculas del precursor reaccionan y condensan. Las partículas se vuelven más grandes a expensas de otras partículas más pequeñas, mediante el proceso de maduración de Ostwald, donde el material es removido y redistribuido entre las partículas (70). En consecuencia, la clave para formar nanopartículas monodispersas es separar la nucleación y crecimiento, es decir, una sola separación de núcleos seguida de un crecimiento lento y estable de los mismos (73) (74).

La **Tabla 1.2** muestra, a modo de resumen (70), los principales factores que inciden directamente en las propiedades de las nanopartículas, con la finalidad de enumerar las variables necesarias a considerar para controlar durante la etapa de síntesis y posterior estabilización, en especial, de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas, como es el caso de este trabajo.

Tabla 1.2. Factores que controlan las propiedades de las nanopartículas

Característica de las partículas	Factores
Morfología (70)	<ul style="list-style-type: none"> • Supersaturación. <ul style="list-style-type: none"> ○ Baja supersaturación. Las partículas son pequeñas, donde su forma depende de la estructura cristalina, composición y energía superficial. ○ Media supersaturación. Mayores partículas dendríticas se forman. ○ Elevada supersaturación. Se forman aglomerados de partículas pequeñas pero compactas. • Estabilidad coloidal. • Velocidades de nucleación y crecimiento.



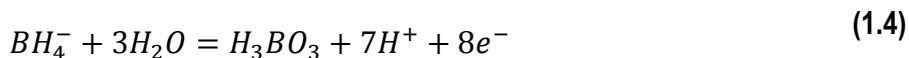
	<ul style="list-style-type: none">• Recristalización.• Tiempos de envejecimiento.
Distribución de tamaño (70) (71)	<ul style="list-style-type: none">• Cuando los núcleos se forman, casi al mismo tiempo dentro de una solución supersaturada, el crecimiento subsecuente de estos núcleos resulta en la formación de partículas con una distribución muy estrecha de tamaños.• La distribución estrecha de tamaños puede ser mantenida mientras haya una continua formación de núcleos y hasta que la aglomeración debida a la maduración de Ostwald ocurra.• El crecimiento en solución es una interface controlada cuando la partícula es pequeña, después de alcanzar un tamaño crítico, esta se vuelve una difusión controlada.• Las nanopartículas forman frecuentemente aglomerados como resultado de las fuerzas atractivas de van der Waals y por la tendencia del sistema a minimizar la energía superficial o interfacial total.• Para aplicaciones donde se requieren dispersiones, pueden emplearse agentes de recubrimiento o estabilización para controlar la morfología y tamaños.
Monodispersidad (70) (73)	<ul style="list-style-type: none">• La aglomeración de partículas puede ocurrir durante cualquiera de las siguientes etapas: síntesis, secado, manipulación y post-procesamiento.• El empleo de surfactantes durante la síntesis de las nanopartículas permite disminuir la interacción interpartícula a través del aumento de fuerzas repulsivas.

Retomando la ruta de síntesis mencionada en la sección 1.6.1. PROPIEDADES, empleada en el presente trabajo, se harán algunas aseveraciones sobre su relevancia y características que favorecen la síntesis de las nanopartículas trabajadas.

En primer lugar, el NaBH₄ es un agente reductor muy eficiente, soluble en agua, y que se usa para medios acuosos y orgánicos. De igual forma, posee algunas ventajas sobre otros agentes reductores como (18):

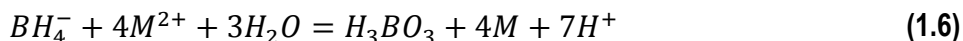
- Tiene un peso equivalente bajo de 4.73 g/mol y 1 mol puede suministrar 8 electrones.
- Cuenta con un alto poder reductor con un potencial de reducción de -1.24 V contra un electrodo estándar de hidrógeno a pH 14, disminuyendo a 0.48 V a pH 0.
- Puede reducir sales metálicas ya sea en medio acuoso o no acuoso, a cualquier pH.
- Se tiene la posibilidad de usar agentes de recubrimiento en este medio reductor, para controlar el tamaño de partículas, así como también para proveer de una superficie cargada en la coraza de las mismas.

La reducción a partir del NaBH₄ puede ser explicada en términos de la transferencia de electrones del borohidruro al ion metálico. Dependiendo del pH del medio, el mecanismo de reducción del borohidruro es diferente. A pH < 9.24, el BO₃³⁻ es más estable comparada con otras formas aniónicas. La reacción de media celda y el potencial de reducción (E) pueden ser escritos como:

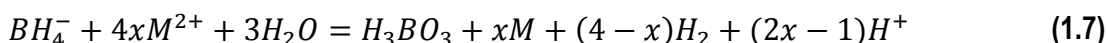


$$E = -0.481 - 0.0517 pH \quad (1.5)$$

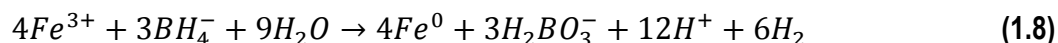
Bajo la condición de pH < 9.42, dependiendo del potencial de reducción, los iones metálicos se reducen al metal en cuestión y se genera gas hidrógeno. La reacción química general de reducción de un ion metálico bivalente por borohidruro puede ser escrita como:



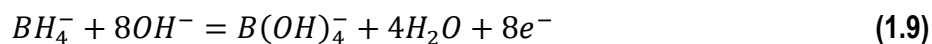
Sin embargo, la reacción en conjunto es una combinación de la reducción e hidrólisis del borohidruro, que depende de las condiciones de reacción, concentración de reactantes, eficiencia del mezclado, y de la cinética de las reacciones. Finalmente, la reacción total puede ser representada como:



Para el caso particular de la ruta de síntesis de NZVI empleando NaBH₄ como agente reductor de cloruro férrico (22), la reacción puede ser escrita:

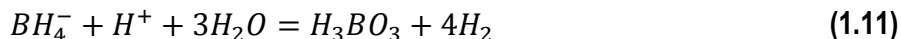


Sin embargo, a pH > 9.42, el B(OH)₄⁻ es más estable, por lo tanto la reacción cambia a:



$$E = -0.413 - 0.0591 pH \quad (1.10)$$

Los iones del borohidruro también experimentan una hidrólisis ácida catalizada de acuerdo a la reacción:



Por último, debe señalarse que en medio ácido o alcalino, los iones del borohidruro liberan los electrones en el medio, cambiando a un compuesto más estable al correspondiente pH. La reducción de iones metálicos al metal en cuestión, se lleva a cabo dependiendo del potencial de reducción (18) (75).



1.7. ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

1.7.1. POLIELECTROLITOS

El principal desafío de las tecnologías desarrolladas a partir de NZVI, es contrarrestar la tendencia de las nanopartículas a formar agregados rápidamente, que conlleva a una subsecuente formación de agregados discretos en escala micrométrica o también grandes agregados en cadena. Este efecto de aglomeración se debe a las fuerzas de van der Waals atractivas interpartícula y a las fuerzas magnéticas (76) (77) (78).

Los efectos de la aglomeración de las nanopartículas desencadenan dos principales desventajas: (a) el área superficial reactiva de las NZVI disminuye, lo que conlleva a una disminución en su reactividad; (b) los aglomerados dificultan y restringen la movilidad de las nanopartículas en medios porosos dependiendo de las características del suelo y acuífero que se presenten (77) (79).

Modificando las NZVI con algún recubrimiento de polielectrolito, permite contrarrestar las fuerzas atractivas interpartícula, inhibiendo su aglomeración y favoreciendo su estabilidad, transporte y reactividad (80) (81) (82).

Los polielectrolitos son cadenas de polímeros individuales con grupos ionizables, donde cada unidad de polímero repetido pertenece a un grupo electrolito. Los polímeros de cadena larga tienen un muy alto peso molecular. Cuando se introducen en solventes polares como el agua, los grupos pertenecientes a los electrolitos pueden disociarse, dejando a las unidades del polímero cargadas positiva o negativamente, aportando sus iones complementarios en la solución (83).

En la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. se presenta un resumen general de los polielectrolitos que se han empleado en la actualidad, para la estabilización de NZVI.



Tabla 1.3. Resumen general de polielectrolitos empleados para la estabilización de NZVI

Polielectrolito	Referencia	Resultados
Ácido poliacrílico (PAA)	(84)	Nanopartículas bimetálicas (Pd ²⁺), se determinó la mejor estabilidad empleando 8% v en un amplio intervalo de pH del PAA (250000 g/mol). Tamaños de 5 a 50 nm. Asignación de enlaces entre PAA y NZVI mediante FTIR, donde se determinó la presencia mayoritaria de quelantes bidentados. Análisis de las especies de óxidos de Fe mediante XPS.
	(80)	Nanopartículas de hierro soportadas en carbón hidrofílico y PAA. Tamaños de 30-100 nm. Área superficial 20-30 m ² /g. Se logra reducir el coeficiente de adhesión de las partículas soportadas en arenas Ottawa y en suelo de alta arcilla.
	(85)	Suspensión acuosa de NZVI en PAA. Agregados de tamaños de 200 nm y >1 µm. Potencial ζ -41.1 mV. Punto isoeléctrico pH~3. Se demuestra el aumento en la deposición de NZVI en agregados bajo la presencia de carbonatos.
	(86)	Se encuentra que las NZVI estabilizadas con PAA (4300-4400 g/mol) tienen una mayor movilidad, pero no se observan efectos benéficos adicionales al incrementar la concentración por encima del 50%. Se reportaron curvas de sedimentación de las muestras, sometidas a experimentos en columnas empacadas.
	(87)	Empleo de 8% v de PAA (250000 g/mol) al 3.5% p. Tamaños finos de partícula. Se observan estructuras cristalinas pobremente ordenadas y amorfas, con abundantes defectos. Se asignan posibles enlaces entre PAA y NZVI mediante FTIR (presencia de quelantes bidentados). Se identificaron especies de óxidos de Fe mediante XPS.
	(88)	Comparación entre PAA (1800 g/mol) y CMC (90000 g/mol). Se determina que las NZVI estabilizadas con PAA son menos estables. Los tamaños de las NZVI con PAA oscilan entre 5-50 nm.
	(89)	Se empleó PAA (1800 g/mol). La estabilidad sólo se corroboró cualitativamente. Se demuestra mediante simulación las características multidimensionales del transporte de las nanopartículas en condiciones de flujo.
	(78)	Las NZVI se obtuvieron en un intervalo de tamaños de 60-80 nm. Área superficial específica de 37.22 m ² /g. Se determina diámetro, potencial ζ aparente (ecuación Smoluchowski) y movilidad electroforética mediante dispersión dinámica de luz. Se empleó PAA de bajo peso molecular (3000 g/mol) y de alto peso molecular (60000 g/mol). Se aplicó un gradiente de potencial para facilitar el transporte de las NZVI estabilizadas.
	(90)	Empleo de polvo de hierro carbonilo disperso en solución de PAA. Se determinó la efectividad en el transporte de las nanopartículas en especial para suelo rico en arcilla. De igual forma se corrobora el incremento en la movilidad de las NZVI al emplear mezclas ternarias de PAA, PSS y arcilla bentonita.



	(67)	Se empleó una suspensión comercial de NZVI estabilizada en PAA, a razón en peso de PAA/NZVI de 1/10. Tamaño promedio de las partículas de 60 nm. Superficie activa de 20 m ² /g. Aplicación directa para la remoción de contaminantes de una mina de lixiviación de uranio. Se muestran espectros Mössbauer de las especies de hierro.
	(91)	Comparación entre la estabilidad de NZVI al emplear CMC, PSS, PAA y PAM con enfoque pre síntesis o post síntesis. Se determinó que las NZVI estabilizadas con CMC resultaron ligeramente mejores que las estabilizadas con PAA. El enfoque de estabilización post síntesis resultó ser el mejor. Análisis de los posibles enlaces entre polielectrolito y NZVI mediante FTIR Análisis de las especies de óxidos de Fe mediante XPS.
Carboximetil celulosa (CMC)	(92)	Aplicación directa en un área contaminada. Se empleó un reactor junto al área contaminada para preparar la suspensión de NZVI en CMC. Se comprueba que las NZVI estabilizadas pueden prepararse fácilmente en el área contaminada para ser inyectadas a baja presión en las zonas deseadas.
	(91)	De los resultados de estabilidad comparativa entre CMC, PSS, PAA y PAM, se determinó la ligeramente mejor estabilidad de las NZVI estabilizadas con CMC a comparación de las estabilizadas con PAA. Mediante FTIR se observa la interacción de la superficie de las NZVI mediante grupos carboxilatos. Análisis de las especies de óxidos de Fe mediante XPS.
	(93)	Se empleó CMC al 0.2% p de 90000 g/mol, 250000 g/mol y 700000 g/mol. Se observaron partículas dispersas para 700000 g/mol y 250000 g/mol. Tamaños de las NZVI entre 2.4-2.8 nm. Para la CMC de 90000 g/mol se obtuvieron estrechas distribuciones de tamaño de partícula. Presentaron un análisis teórico del tipo de interacciones entre polielectrolito y nanopartícula, fundamentado con los experimentos de sedimentación presentados y la eficiencia de remoción de tricloroetileno. Se determinó que el principal mecanismo involucrado en la estabilidad mediante CMC es la interacción electrostática. Las mejores eficiencias de remoción se observaron con las NZVI estabilizadas en CMC.
	(94)	Se sintetizaron nanopartículas Fe-Pd. Para la estabilización se empleó CMC al 0.2% p y 0.8% p. Se obtuvieron tamaños de 14.1 nm. La estabilización de las NZVI fue mejor a comparación de las partículas desnudas. Mediante FTIR se observaron las posibles formaciones de complejos entre las nanopartículas y CMC. Se determinó para este trabajo que el principal mecanismo de interacción entre CMC y nanopartícula fue a través de quelantes monodentados.
	(95)	Se empleó CMC de 90000 g/mol y 700000 g/mol. Se realizaron experimentos de movilidad electroforética en distintos medios (columnas de arena), corroborándose la potencial aplicación de las NZVI en medios reales, donde pudo observarse que las nanopartículas pueden permanecer movilizadas por al menos 4 meses, manteniéndose el polielectrolito adsorbido en las NZVI. La mayor adsorción de polielectrolito se tuvo en los pesos moleculares altos. Se encontró además que la CMC resultó ser el estabilizante menos efectivo para muestras recién preparadas. La CMC resultó ser la menos efectiva en experimentos de transporte.



(88)	Comparación de estabilidad entre NZVI con PAA y CMC. Las NZVI con CMC resultan en una distribución monodispersa de 6 nm, con un mayor potencial superficial.
(87)	Se empleó una concentración de 2% p de CMC de 90000 g/mol. Se observaron partículas finas de 1-3 nm en agregados mayores de 40-100 nm. Se observó una estructura cristalina de las NZVI mayoritariamente amorfa para la CMC. Se analizaron las especies de óxidos de Fe mediante XPS, y los posibles enlaces entre NZVI y CMC mediante FTIR, donde además se observó que la CMC provee de estabilización mediante impedimento estérico.
(96)	Se empleó 0.2% p de CMC (90000 g/mol). Se determinó que la CMC estabilizó a las NZVI a través de una acelerada nucleación durante la síntesis, formando una capa cargada negativamente entorno a las nanopartículas, mediante los grupos -COO ⁻ , que tienen una fuerte afinidad con los metales. Se obtuvieron tamaños de aproximadamente 4.3 nm. Estudiaron el efecto de la temperatura, determinando que una temperatura baja favorece el proceso cinético de estabilización durante la nucleación, beneficiando la formación de clusters grandes y estables. Se determinó el efecto del pH durante la síntesis, en la interacción entre BH ₄ ⁻ y CMC-Fe ²⁺ .
(97)	Se obtuvieron partículas de 18.1 nm, estabilizadas con CMC de 90000 g/mol. Se realizaron experimentos de transporte en medios porosos utilizando cuatro tipos de columnas. Se obtuvo potencial ζ de -55.8 mV, atribuyéndose a la repulsión electrostérica. Se concluyó que la distancia a la que pueden transportarse las NZVI puede incrementarse manipulando la presión de inyección o el flujo inyectado.
(98)	Se empleó 1% p de CMC (90000 g/mol). Se obtuvieron partículas de 13.7 nm. Los resultados determinaron que las NZVI estabilizadas con CMC incrementaron la remoción de perclorato 3.3 veces más que las partículas sin estabilizar, además se encontró que la temperatura es crítica para la remoción. No se observó mejoría al emplear metales catalizadores adicionales.
(99)	Se sintetizaron nanopartículas Fe-Pd estabilizadas con CMC (90000 g/mol y 250000 g/mol). Se aprovechó el H ₂ generado durante la síntesis como recurso de electrones para degradar más tricloroetileno. Determinaron el mecanismo de reacción involucrando NZVI, CMC y tricloroetileno. De igual forma determinaron la relación molar de CMC ideal para no inhibir la reactividad de las nanopartículas.
(100)	Se sintetizaron nanopartículas Fe-Pd con distintas concentraciones de CMC (0.05, 0.1, 0.2 y 0.4% p). Se obtuvieron tamaños de partícula de 98.5 nm. Se determinó a partir del método BET, un área superficial específica de 12.83 m ² /g. En este estudio no observaron cambios significativos en la remoción de las especies cloradas usando nanopartículas estabilizadas y sin estabilizar con CMC.
(101)	En los resultados de esta investigación se sintetizaron partículas de Fe-Pd estabilizadas en 0.8% p de CMC (90000 g/mol). Se obtuvieron resultados de XPS de las partículas sintetizadas antes y después de las reacciones, identificando las fases correspondientes a los óxidos de Fe. Los tamaños de partícula fueron de 30 nm. La eficiencia de remoción de para-nitroclorobenceno fue mejor con las nanopartículas estabilizadas.
(102)	Se empleó CMC de 90000 g/mol. En este estudio también se evaluó el empleo de cuatro tipos de surfactantes. Se sintetizaron nanopartículas de Fe-Pd, para incrementar la eficiencia de remoción de tricloroetileno.
(103)	Se empleó 0.2% p de CMC (90000 g/mol) para sintetizar nanopartículas Fe-Pd. La eficiencia de remoción de lindano y atrazina se incrementó bajo condiciones anaeróbicas. Se determinó que la presencia de Pd (hasta 0.8% durante la síntesis) incrementa la eficiencia de reducción de pesticidas clorados. La CMC inhibió la oxidación de pesticidas clorados bajo condiciones aerobias.



Poliaspartato (PAP)	(95)	Se empleó PAP de 2500 g/mol y de 10000 g/mol. Se observó una desorción baja de polielectrolito (menor al 30%) aún después de 4 meses, para los pesos moleculares altos. El PAP, en este estudio, exhibió la mayor desorción de polielectrolito después de los experimentos.
	(104)	Se empleó PAP de 2500 g/mol y de 10000 g/mol. Se mostró una representación esquemática de las fuerzas actuando en las nanopartículas estabilizadas con polielectrolito, misma que se corroboró mediante las isotermas de adsorción (BET) con un área de 15 m ² /g, así como con experimentos de movilidad electroforética. De igual forma se corroboró el crecimiento del radio hidrodinámico al emplear los polielectrolitos para la estabilización. En este estudio se tomó el modelo conceptual de la teoría de la partícula suave de Onshima. Se encontró que el PAP de 2500 y 10000 g/mol fueron los mejores para la estabilización de las nanopartículas, al igual que el PSS de 70000 g/mol.
	(105)	Se empleó PAP de 2500 y 10000 g/mol, para estabilizar nanopartículas comerciales de Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ . Los experimentos de remoción de tricloroetileno se realizaron con partículas lavadas, sin exceso de polielectrolito. Se determinó la influencia del polielectrolito adsorbido, encontrándose que la remoción de tricloroetileno depende de la masa adsorbida, del espesor de la capa y del tipo de monómero del electrolito. Para una efectiva remoción, se encontró que debe aplicarse 2 g/L de nanopartículas en el medio contaminado.
	(106)	Se emplearon nanopartículas comerciales de Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ . Se empleó PAP de 2500 g/mol. Se siguieron dos protocolos para estabilizar las nanopartículas con PAP. El contenido de Fe ⁰ se analizó por digestión ácida y evolución de H ₂ . Los tamaños de partícula oscilaron los 29 nm. Se aplicó la teoría de partícula suave de Ohshima para determinar la capa de polielectrolito adsorbida. La estabilización de las partículas se aplicó post síntesis. Se modeló la movilidad de las nanopartículas usando un análisis de regresión cuantificando la contribución de cada parámetro relevante en los modelos empleados.
	(107)	Se utilizó PAP de 3000 g/mol. La suspensión de nanopartículas en PAP se obtuvo de forma comercial. Las partículas tuvieron tamaños de 66 nm y un potencial ζ de -38.6 mV. Los experimentos de movilidad permitieron explicar el esquema presentado por los autores que representa las interacciones entre el polielectrolito en la partícula y un colector de superficie. Se concluye parcialmente que polielectrolitos de alto peso molecular incrementan la movilidad de las NZVI.
	(108)	Se empleó una solución comercial de nanopartículas de Fe en PAP de 3000 g/mol. La solución fue modificada con surfactante (ácido dodecibenceno sulfónico, SDBS) y con dos polímeros en bloque (PMAA ₄₈ -PMMA ₁₇ -PSS ₆₅₀ y PMAA ₄₂ -PMAA ₂₆ -PSS ₄₆₂). Los potenciales ζ fueron de: -29.6 mV para la solución de nanopartículas, -42.3 mV para PMAA ₄₈ -PMMA ₁₇ -PSS ₆₅₀ , -47.6 mV para PMAA ₄₂ -PMAA ₂₆ -PSS ₄₆₂ y de -38.25 mV para el SDBS. Los tamaños de partícula oscilaron los 146 nm, incrementándose a 200 nm con la aplicación de los polímeros. Los mejores resultados que evaluaron la movilidad de las nanopartículas en columnas saturadas fueron obtenidos con el recubrimiento de los polímeros en bloque.



	(109)	Se empleó una suspensión comercial de NZVI en PAP (2-4% p). Los autores emplearon un espectro Micro-Raman para identificar las fases de Fe presentes. De igual forma, avalaron la estructura cristalina mediante XRD con refinamiento de Rietveld. Los polvos tuvieron un área superficial específica de 23 m ² /g y 57 m ² /g. Obtuvieron micrografías SEM y TEM de las nanopartículas. Las nanopartículas sin recubrimiento tuvieron una eficiencia menor de remoción del colorante naranja ácido 7. También determinaron los efectos de exponer las nanopartículas sin recubrir sobre la eficiencia de remoción.
Sulfonato de sodio de poliestireno (PSS)	(95)	Se empleó PSS de 70000 g/mol y 1000000 g/mol. Se determinó una desorción baja de polielectrolito aún después de 4 meses, en el intervalo de 4-6%. El PSS exhibió la más baja velocidad de desorción a lo largo de los 4 meses del experimento realizado.
	(104)	En este estudio se determinó que la mejor estabilidad fue proporcionada por el PSS de 70000 g/mol, al igual que el PAP de 2500 y 10000 g/mol. Se concluyó a partir de los análisis que la masa adsorbida de polielectrolito y el espesor de la capa del mismo, son indispensables para predecir la estabilidad de nanopartículas recubiertas con polielectrolito.
	(106)	Se utilizaron nanopartículas comerciales Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ . El PSS empleado fue de 70000 g/mol. Se emplearon dos protocolos distintos para obtener diferentes características del polielectrolito adsorbido en las nanopartículas. Los tamaños de partícula oscilaron los 54 nm. Se aplicó la teoría de partícula suave de Ohshima para determinar la capa de polielectrolito adsorbida. La estabilización de las partículas se aplicó post síntesis. Se modeló la movilidad de las nanopartículas usando un análisis de regresión cuantificando la contribución de cada parámetro relevante en los modelos empleados.
	(91)	Se empleó PSS (70000 g/mol), donde dicho estudio determinó la ligeramente mejor estabilidad de las NZVI estabilizadas con CMC a comparación de las estabilizadas con PAA. Mediante FTIR se observa la interacción de la superficie de las NZVI, donde se observó la atenuación del enlace S=O, determinándose que la interacción con los hidróxidos de Fe en la superficie podía ser mediante puentes de hidrógeno. Análisis de las especies de óxidos de Fe mediante XPS. La estabilidad de las nanopartículas probadas con PSS fue intermedia, entre la del PAA y PAM.
	(90)	Empleo de polvo de hierro carbonilo disperso en solución de PAA. Se determinó la efectividad en el transporte de las nanopartículas en especial para suelo rico en arcilla. De igual forma se corrobora el incremento en la movilidad de las NZVI al emplear mezclas ternarias de PAA (polianion de coordinación de bajo peso molecular), PSS (polianion de bajo grado de coordinación de alto peso molecular) y arcilla bentonita.
	(110)	Se emplearon nanopartículas comerciales de Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ , con tamaños de 5-40 nm (promedio de 20 nm). Se empleó PSS de 70000 g/mol para modificar la superficie de las nanopartículas. Se determinó cómo la aglomeración y



		sedimentación se incrementan conforme aumenta el contenido de Fe ⁰ y el tamaño de partícula. También concluyeron que el contenido de Fe ⁰ y la distribución de tamaños de partícula son factores importantes que afectan la movilidad en medios porosos.
	(111)	Se emplearon nanopartículas comerciales, con un área superficial específica de 4.9 m ² /g. Para la estabilización, se empleó PSS de 70000 g/mol. Se emplearon concentraciones de electrolito de 0.02 a 1.2 mg/mL. Como el IEP se alcanzó a pH=3, se determinó que todos los polielectrolitos probados incrementaban la repulsión electrostática, favorable para aplicarse en cualquier condición de agua subterránea. Se concluyó que el PSS proporciona la suficiente estabilidad para prevenir la adhesión de las nanopartículas en sílica o en superficies recubiertas con ácido húmico.
Poliacrilamida (PAM)	(91)	De la PAM (5x10 ⁶ g/mol) se analizaron las vibraciones de los grupos amida. Se observó que los grupos amida del polielectrolito están involucrados en las interacciones por puente de hidrógeno en la superficie de las partículas, como una base a través de los grupos C=O o bien como un ácido a través de los grupos NH ₂ . Se presentaron las especies de óxidos de Fe mediante XPS. De igual forma se determinó que para un polímero neutro como el PAN, la estabilización estérica por sí misma no mejoró la estabilidad coloidal del sistema, resultando en la estabilidad más baja de los polímeros empleados.
	(112)	Se redujo FeCl ₃ con amoníaco, para posteriormente ser enlazado a PAM. La solución se preparó para ser directamente aplicada en la adsorción de arsenato de agua. Se concluyó la buena eficiencia de remoción del adsorbente creado por los autores, para ser aplicado en agua de desechos.
	(113)	Se sintetizaron nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , con tamaños de 50-200 nm. Se agregó durante la síntesis, ácido polimetacrílico, combinado con un emulsificador molecular, para obtener una solución dispersa de fluido magnético.
Polivinilpirrolidona (PVP)	(93)	Para la estabilización, se empleó PVP al 1% p de 360000 g/mol y 40000 g/mol. Se determinó que el principal mecanismo involucrado en la estabilización con PVP, es el impedimento estérico. Se obtuvieron partículas con diámetros promedio de 87.3, 74.5 y 63.1 nm.
	(114)	Se empleó PVP de 58000 g/mol. Se utilizó un enfoque pre-síntesis. Los tamaños de partícula oscilaron los 10-40 nm. El área superficial específica fue de 36.90 m ² /g. Los autores presentaron espectros de XPS para atribuir estados de oxidación de las nanopartículas. Las partículas tuvieron buena eficiencia de remoción de tetraciclina (50-300 mg/L), determinando que la mejor remoción se presenta en pH ácido y neutro, así como también incrementando la temperatura.
	(115)	Se empleó PVP de 58000 g/mol, utilizando la ruta de reducción mediante KBH ₄ . Las nanopartículas se analizaron mediante SEM (tamaño de partícula 256 nm). Se determinó que la estabilidad fue propiciada por la repulsión electrostática o bien por el impedimento estérico. Se tiene una interacción débil entre los enlaces de coordinación formados entre los iones Fe ²⁺ y el grupo carbonilo del PVP. El área superficial específica por BET fue de 5.44 m ² /g. No se requirió protección con nitrógeno durante la síntesis, debido al uso de PVP. La dosis óptima de NZVI para la decoloración fue de 2 g/L.



Ácido polivinil-alcohol-co-vinil acetato-co-itaconico (PV3A)	(86)	Se encuentra que el PV3A promueve una mejora en la eficiencia de transporte de NZVI en experimentos de columnas de arena, determinando que el PV3A tiene el mejor desempeño.
	(24)	Sintetizaron partículas a partir de la reducción de FeCl ₃ con NaBH ₄ . Durante la síntesis se tuvo acoplado un espectrómetro acústico. Se empleó de 5-10% p de PV3A (4300-4400 g/mol). El tamaño de partícula fue de 15.5 nm. Se identificaron las fases de Fe presentes mediante XPS. De igual forma se analizó el potencial ζ de las partículas recubiertas y sin recubrir. Se determinó que los grupos carboxilatos son los responsables de unir a las partículas con el polielectrolito, mientras que los grupos hidroxilos se distribuyen en el medio, funcionando como estabilizante. De igual forma se evaluó la remoción de tricloroetileno.
Ácido maleico-olefina (OMA)	(116)	Se empleó OMA DE 16000 g/mol. Se analizó el efecto del polímero libre, determinando que se tenía aproximadamente un 3% p no adsorbido a las nanopartículas. Se obtuvieron tamaños de 253 nm. También se analizó la importancia de la capa de polielectrolito adsorbida, comparando OMA con PSS, polielectrolito con menor grado de sorción. En esta investigación se analizaron diversos experimentos de movilidad para conocer el grado de deposición de las NZVI a lo largo de distintos medios. Se concluyó que un exceso de polímero, no adsorbido, puede incrementar la aglomeración y subsecuente deposición de las NZVI al inyectarse en medios porosos.
	(117)	Se utilizaron nanopartículas comerciales de Fe ⁰ , modificadas con OMA (16000 g/mol, polielectrolito débil, provee de repulsión electrostérica). La dispersión contenía 3% p de polímero sin adsorber. Se trabajó en un flujo de nanopartículas en 2-D, para evaluar el transporte de masa y la actividad superficial. Se determinó que para lograr un transporte efectivo de las nanopartículas al medio deseado, es recomendado trabajar a concentraciones de 3-15 g/L de nanopartículas.
	(118)	Se emplearon nanopartículas de Fe ⁰ comerciales, con tamaños 5-70 nm. Emplearon OMA de 16000 g/mol como agente estabilizante. Se estudiaron las interacciones microbianas con el hierro. Se determinó que las NZVI recubiertas propiciaron la participación de las bacterias dehalococoides en el proceso de eliminación de tricloroetileno.
Triblock (PMAA ₄₂ -PMMA ₂₆ -PSS ₄₆₂)	(108)	Comparativo de nanopartículas estabilizadas con SDBS y con dos polímeros en bloque (PMAA ₄₈ -PMMA ₁₇ -PSS ₆₅₀ y PMAA ₄₂ -PMAA ₂₆ -PSS ₄₆₂). Los mejores resultados que evaluaron la movilidad de las nanopartículas en columnas saturadas fueron obtenidos con el recubrimiento de los polímeros en bloque. La eficiencia de remoción de tricloroetileno disminuyó para el PMAA ₂₆ -PSS ₄₆₂ por un factor de 4.
	(119)	El polímero (56100 g/mol) se sintetizó mediante ATRP, para estabilizar nanopartículas comerciales Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ . El polímero cubrió la función de estabilizar el sistema coloidal con la suficiente anfifilicidad para anclarse a las nanopartículas, principalmente a través de los grupos carboxílicos. Se elaboraron curvas de sedimentación utilizando dispersiones de 0.08% p de partículas. También se caracterizó mediante DLS los distintos tamaños de las partículas recubiertas de polímero. Las emulsiones preparadas con este polímero permanecieron estables por seis meses.



Triblock (PMAA ₄₈ -PMMA ₁₇ -PSS ₆₅₀)	(107)	Para este estudio, se sintetizó el copolímero mediante polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP). Las nanopartículas recubiertas tuvieron tamaños de 212 nm y un potencial ζ de -50 mV. Se concluye parcialmente que polielectrolitos de alto peso molecular incrementan la movilidad de las NZVI, haciendo énfasis en que la elección del polielectrolito depende de la geoquímica específica del sitio a aplicar la tecnología y también de la movilidad deseada.
	(108)	Comparativo de nanopartículas estabilizadas con SDBS y con dos polímeros en bloque (PMAA ₄₈ -PMMA ₁₇ -PSS ₆₅₀ y PMAA ₄₂ -PMAA ₂₆ -PSS ₄₆₂). Los mejores resultados que evaluaron la movilidad de las nanopartículas en columnas saturadas fueron obtenidos con el recubrimiento de los polímeros en bloque. La eficiencia de remoción de tricloroetileno disminuyó para PMAA ₄₈ -PMMA ₁₇ -PSS ₆₅₀ en un factor de 9.
	(119)	El polímero (75600 g/mol) se sintetizó mediante ATRP. Se elaboraron curvas de sedimentación utilizando dispersiones de 0.08% p de partículas. También se caracterizó mediante DLS los distintos tamaños de las partículas recubiertas de polímero.
Triblock (PMAA ₁₅ -PBMA ₄₃ -PSS ₈₁₁)	(111)	Se emplearon nanopartículas comerciales con área superficial específica de 4.9 m ² /g. Se sintetizó el polímero en bloque por el método ATR. Como el IEP se alcanzó a pH=3, se determinó que todos los polielectrolitos probados incrementaban la repulsión electrostática, favorable para aplicarse en cualquier condición de agua subterránea. El polímero PMAA ₁₅ -PBMA ₄₃ -PSS ₈₁₁ en conjunto incrementó en mayor grado la masa adsorbida en las nanopartículas, determinando que el PSS se puede extender en mayor medida en la superficie de las mismas. Se encontró que el polímero PMAA ₁₅ -PBMA ₄₃ -PSS ₈₁₁ proporciona una fuerte repulsión en las partículas para prevenir la adhesión de las nanopartículas a las superficies recubiertas con ácido húmico.
Goma guar	(93)	Se sintetizaron nanopartículas Fe-Pd, estabilizándolas con un enfoque pre-síntesis. Se empleó 0.05% p de goma guar. Los tamaños de partícula fueron de 63.1 nm. Las partículas sin estabilizar tuvieron un tamaño de 100.7 nm. Los experimentos de movilidad electroforética mostraron que la goma guar es un estabilizador neutral (impedimento estérico para impedir la aglomeración). El único grupo funcional presente en este estabilizador fueron los grupos hidroxilo. Las interacciones entre goma guar/Fe ²⁺ son más débiles comparadas con las de CMC-Fe ²⁺ . La goma guar proporcionó el mayor tiempo de estabilidad (48 horas). Se obtuvieron las curvas de sedimentación, mostrando que la mejor estabilidad la proporcionó la goma guar, sin embargo, proporcionó la menor remoción de tricloroetileno, al igual que el PVP de 40000 g/mol.
	(120)	Se emplearon nanopartículas comerciales. Se emplearon cinco concentraciones distintas de polímero. En esta publicación los autores explican ampliamente los grupos funcionales involucrados en la estabilización de las nanopartículas. A partir de los experimentos de movilidad, se determina la buena capacidad de la goma guar de adsorberse en las nanopartículas. Los tamaños de partícula oscilaron de los 300-200 nm conforme se incrementó la concentración de goma guar. De igual forma se determinaron los perfiles de agregación, donde se determinó que la goma guar previene la aglomeración a través de estabilización estérica.
	(121)	Se emplearon nanopartículas comerciales (estabilizadas por el fabricante en PAP de 2000-3000 g/mol). Se



		emplearon 154 mg/L de nanopartículas y 0.5 g/L de goma guar (1-3000 kDa). Se realizaron mediciones de tamaño de partícula (DLS) y de movilidad electroforética. De igual forma se evaluó la eficiencia en el transporte a través de una columna saturada, evaluando la velocidad del fluido, fuerza iónica y composición iónica. Los tamaños de partícula oscilaron los 162 nm.
Goma xantana	(122)	En este estudio se emplearon nanopartículas comerciales, con tamaños promedio de 40 nm. Se realizaron mediciones reológicas de viscosidad de la goma xantana (fluido no newtoniano). Se realizaron mediciones de potencial ζ , observándose que la goma xantana proporciona carga negativa en un amplio rango de pH, gracias a los grupos carbonilos de la misma. Se concluyó la posible co-adsorción de la goma xantana sobre el polímero de las nanopartículas comerciales (polimaleico). Se realizaron curvas de sedimentación, encontrándose que la goma xantana reduce significativamente la sedimentación, usando una concentración de 6 g/L.
	(123)	Se emplearon nanopartículas comerciales (30-100 nm) que posteriormente se emplearon para sintetizar nanopartículas Fe-Pd. Se determinó la concentración óptima de surfactante (SDBS) para evaluar la remoción de bifenilos policlorados. Se caracterizó mediante XRD y TEM. La estabilidad se evaluó de forma visual. Se determinó que la adición del surfactante no afecta la estabilidad de las nanopartículas con goma xantana.
	(124)	Los autores emplearon nanopartículas de hierro comerciales (70 nm). Se empleó goma xantana de 5×10^6 g/mol. Los experimentos consistieron sólo en análisis de movilidad y transporte a lo largo de columnas saturadas de sílica, empleando una elevada concentración de nanopartículas (20 g/L). La goma xantana mejoró notablemente la dispersión, previniendo la aglomeración.
Acetato de celulosa	(125)	Se sintetizaron nanopartículas bimetalicas mediante dos rutas distintas, donde en la primera ruta se utilizó estabilización post-síntesis. El acetato de celulosa usado fue de 50000 g/mol, al 12% p. Los tamaños de partícula estabilizados fueron de 3-30 nm. Se evaluó la remoción de tricloroetileno, encontrándose que las nanopartículas estabilizadas alcanzaban el equilibrio rápidamente (15 minutos). La mejor remoción se alcanzó con las nanopartículas estabilizadas post-síntesis.
Almidón	(126)	Se empleó 0.2% p y 0.8% p de almidón para estabilizar las suspensiones. A través de espectros UV-vis se analizaron las interacciones de los grupos hidroxilos del almidón y las nanopartículas. Tamaños de partícula de aproximadamente 1 μ m.
	(127)	Estudio que examinó la química superficial de las nanopartículas, las cuales tuvieron 24.4 m ² /g de área superficial (con nula histéresis mediante análisis BET), así como la corrosión sobre las mismas. Se empleó un sistema denominado Electrodo de Disco Rotatorio (RDE), para evaluar la corrosión. Se caracterizaron a las nanopartículas mediante SEM, TEM y XRD. De igual forma se realizaron análisis TGA. Se concluyó que el análisis de corrosión electroquímico no provee de una imagen cuantitativa de la velocidad de corrosión del hierro a nanoescala.
Proteínas de soja	(86)	Se empleó proteína de soja con 40% de proteína y 20% de grasas. Se reportaron curvas de sedimentación de las muestras. La estabilidad de las nanopartículas en las proteínas de soja disminuyó al incrementar la concentración por encima del 30%.
Quitano	(128)	Se sintetizaron nanopartículas de Fe-Pd, preparando los complejos con el quitano mediante co precipitación. Se obtuvieron los espectros FTIR para identificar los grupos funcionales presentes del quitano. De igual forma, se obtuvieron resultados de XPS para identificar los elementos presentes en las nanopartículas Fe-Pd. Los autores



		determinaron que los grupos OH y NH ₂ forman enlaces entre el quitosano y las nanopartículas. Se evaluaron las muestras en la remoción de percloroetileno.
	(129)	Se sintetizaron nanopartículas Fe-Pd. Se utilizó quitosano para estabilizar a las nanopartículas pre-síntesis. Posteriormente se prepararon muestras Pd-Fe/silica. El área superficial específica por el método BET resultó en 367 m ² /g, 117 m ² /g y 23 m ² /g para 1% Pd-Fe, 1% Pd-Fe/silica y 1% Pd-Fe/quitosano respectivamente. Se caracterizó mediante XRD, TEM y SEM. Se evaluó la eficiencia de remoción de triclorobenceno, determinándose la mejor eficiencia de remoción en las nanopartículas Pd-Fe en quitosano, a comparación de las sintetizadas con sílica.



Los polielectrolitos interactúan con las NZVI ya sea mediante fisorción, dirigida por fuerzas electrostáticas o de dispersión, o bien, a través de una quimisorción superficial efectuada por enlaces covalentes (95) (84).

Debido a que las cadenas de los polielectrolitos son flexibles, pueden adsorberse a las NZVI en distintos puntos por cadena, resultando en altas energías de adsorción y una lenta desorción (95).

Como se ha mencionado en puntos anteriores, las NZVI, debido a su tamaño, cuentan con grandes energías libres superficiales por lo cual, en medio acuoso, tienden a agregarse. Por esta razón, es de suma importancia incrementar la estabilidad de las suspensiones de nanopartículas para minimizar la aglomeración de las mismas y evitar pérdidas en reactividad (126).

Para ello, los recubrimientos con polielectrolitos pueden prevenir con éxito la aglomeración mediante el incremento de las fuerzas repulsivas entre partículas individuales, donde además, en algunos casos, se forma una red tipo gel entre las partículas (84) (122).

La carga superficial es un importante indicador de la reactividad y estabilidad de las NZVI (130); la carga superficial influencia la afinidad entre iones cargados positiva o negativamente en solución, las interacciones entre partículas, la estabilidad y la movilidad en medios porosos y también las condiciones del ambiente. Si dos partículas tienen la misma carga superficial en un medio acuoso, las fuerzas repulsivas previenen de la aglomeración, manteniéndolas separadas. Así, si las partículas tienen una carga negativa, significa que son capaces de adsorber iones cargados positivamente, por lo cual el uso de polielectrolitos permite favorecer la carga superficial deseada para la aplicación que se busca, por ejemplo, para la remoción de contaminantes en agua. Con esto, el potencial superficial y la carga superficial, se presentan como características esenciales para predecir las reacciones superficiales, la formación de complejos superficiales y la transferencia de iones sobre las NZVI (131).

Hablando en términos de estabilidad coloidal de NZVI en soluciones, es común emplear la teoría DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), la cual establece que las fuerzas de repulsión estérica y las fuerzas de la doble capa electrostática (EDL) se oponen a las fuerzas de atracción de van der Waals y a las fuerzas magnéticas. Como estas fuerzas actúan sobre distancias distintas, y su suma, que predice dónde puede suceder la agregación o no, es dependiente de la distancia entre partículas. Las fuerzas de la EDL se incrementan cuando la superficie cargada de una nanopartícula atrae iones opuestos del fluido circundante. Así, esta denominada nube o doble capa de iones cargados alrededor de una partícula desarrollan una fuerza eléctrica repulsiva hacia partículas cargadas de forma similar. Con esto, los polielectrolitos, con sus unidades iónicas poliméricas, incrementan la carga alrededor de una nanopartícula, y también, la fuerza repulsiva. Adicionalmente a este fenómeno, la repulsión estérica puede incrementarse debido a la interacción del recubrimiento del polielectrolito con el de otra partícula, o bien con una superficie, con su correspondiente penalización termodinámica (104) (87). Comúnmente, el efecto combinado de la EDL y la fuerza estérica se conoce como repulsión electrostérica (104) (95).



En adición al efecto estabilizante que propician los polielectrolitos sobre las NZVI, la presencia de los mismos durante el proceso de síntesis, precipitación, puede afectar la nucleación de partícula y en consecuencia, el tamaño de partícula. Cuando las nanopartículas son precipitadas en solución acuosa, se forman inicialmente pequeños cristales los cuales actúan como núcleos para su posterior crecimiento. Los polielectrolitos actúan en esta fase como mediadores de una nucleación numerosa y más rápida con un crecimiento de partícula lento, lo que conlleva a diámetros de partícula más numerosos y pequeños (132).

Finalmente, un aspecto vital en la estabilización de nanopartículas es la fase en que los polielectrolitos son empleados. La estabilización post-síntesis, resulta en diámetros de partícula más pequeños, sin embargo, al estabilizar las NZVI pre-síntesis, es decir, adicionando los polielectrolitos previo a efectuar la reducción de los precursores metálicos, se obtienen suspensiones coloidales de nanopartículas mucho más estables (91). Es importante enfatizar que la estabilización electrostática es menos efectiva debido a que es muy sensible a la fuerza iónica del medio y a la composición; en el caso de la estabilización estérica con polielectrolitos, se obtienen sistemas que permanecen dispersados incluso cuando las condiciones del medio generan una reducción drástica del potencial zeta, ζ . De igual forma, la estabilización estérica es efectiva cuando se presentan altas o bajas concentraciones de sólidos (120).

1.7.2. ÁCIDO POLIACRÍLICO

Teniendo presente la aplicación directa de las NZVI en la remediación de acuíferos y suelos, la dispersión de las partículas coloidales se ve afectada por el tamaño y composición de partícula, pH, fuerza iónica, composición del agua, composición del suelo y también, en aplicaciones reales, la velocidad de inyección (133).

Como se mencionó anteriormente, la agregación de partículas puede ser reducida modificando la superficie de las NZVI mediante polielectrolitos. Los polielectrolitos aniónicos adsorbidos, como el ácido poliacrílico (PAA) empleado en la presente investigación, imparten una superficie de carga negativa en las NZVI y proveen una doble capa de repulsiones electrostáticas y repulsiones electrostéricas para contrarrestar las fuerzas magnéticas atractivas y las fuerzas de van der Waals (80). El interés de emplear este agente estabilizante radica en que las fuerzas de repulsión dificultan la deposición de las NZVI sobre los materiales de acuíferos cargados negativamente (24), que son los predominantes en aplicaciones subsuperficiales de remediación, con lo cual se promueve la movilidad de las NZVI en las áreas contaminadas (85) (80) (79). También es importante señalar que, como se mencionó, el enfoque pre-síntesis permite mejorar la reactividad de las nanopartículas, así como también incrementar el área superficial de las mismas (58).

Otro aspecto útil del empleo del PAA, es que la carga negativa impartida por el mismo sobre la superficie de las nanopartículas propicia la adsorción de iones cargados positivamente en solución, como es el caso de especies catiónicas, por ejemplo Ag⁺, Cu²⁺; al presentarse este proceso de adsorción de especies catiónicas, en el medio aplicado se produce una biodegradación y disolución de óxidos de carbono que en conjunto genera una reducción del pH, lo cual a su vez conlleva a una



modificación de la carga superficial de las nanopartículas, haciéndola más positiva, lo que finalmente genera que las NZVI sean atraídas a iones cargados negativamente, fosfatos, oxianiones metálicos, arsenato (131) (55). En resumen, los procesos que se efectúan en la superficie de las NZVI en aplicaciones reales donde se busca inyectar a las nanopartículas directamente en el sitio contaminado, pueden ver comprometidos su eficiencia de remoción de contaminantes al disminuir su estabilidad, esto provoca que, en caso de no contar con un recubrimiento superficial que imparta estabilización estérica, las partículas comiencen a aglomerarse, para depositarse en el suelo de los acuíferos, disminuyendo además la profundidad máxima a la cual pueden inyectarse. Por lo tanto, es deseable y sumamente importante que las nanopartículas permanezcan estables en un amplio intervalo de pH durante el proceso de remoción de contaminantes en medio acuoso, para que a pesar de las condiciones del medio, su eficiencia de remoción sea prolongada aún cuando el pH fluctúe como resultado de los procesos de adsorción en la superficie de las NZVI (24).

En el agua, las NZVI pueden exhibir un comportamiento del tipo metálico o propiedades de coordinación de ligandos dependiendo de la química de la solución. A bajo pH ($\text{pH}_{\text{zpc}} \cong 8$), los óxidos de hierro están positivamente cargados y también ligandos aniónicos de atracción, como es el caso de especies ambientales clave, sulfatos y fosfatos. Cuando el pH de la solución está por encima del punto isoelectrónico, el óxido de la superficie se vuelve negativamente cargado y puede formar complejos superficiales con cationes, es decir, con iones metálicos. De igual manera, las NZVI actúan como un efectivo donador de electrones; así, debido al potencial de reducción estándar (E°) de -0.44 V , que es inferior al de distintos metales, por ejemplo Pb, Cd, Ni, Cr, así como al de compuestos orgánicos, por ejemplo hidrocarburos clorados, es posible reducirlos mediante las NZVI (22).

Con este antecedente, y siguiendo la pauta de los esfuerzos que se realizan en países desarrollados, a partir de líneas de trabajo (NMP.2012.1-4-1), que pretenden crear estándares mediante el completo conocimiento de las propiedades tanto físicas y químicas de los nanomateriales, con el objetivo de unificar esfuerzos para materializar en aplicaciones reales que resuelvan problemáticas vigentes, el PAA junto con la ruta de síntesis a partir de NaBH_4 ofrece una útil oportunidad para el desarrollo de la presente investigación. Actualmente el PAA constituye uno de los pocos polímeros que han sido estudiados efectuando variaciones en las dosis suministradas durante la síntesis de las NZVI (84), además de experimentos que han evaluado una eficiente movilidad, una buena resistencia contra la deposición (86) y aglomeración (80). Aunado a esto, de igual forma pocos autores han estudiado la interacción entre PAA y partícula (87) (84). Entre los trabajos que han empleado PAA para la estabilización de NZVI (**Tabla 1.3**), no se ha logrado unificar una completa caracterización de las nanopartículas empatando la estructura cristalina con la estabilidad como suspensión, lo cual es un factor indispensable y sumamente útil para conocer la forma en que interactúan las NZVI en medio acuoso; esto también favorece la predicción que puede hacerse sobre los posibles mecanismos que inciden en la reducción de algún contaminante.

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentarán los materiales y métodos que se emplearon en la elaboración de la parte experimental de la investigación, así como las condiciones empleadas para la síntesis de las NZVI. También se describirán los equipos y técnicas empleados en la caracterización de las nanopartículas producidas.

2.1. MATERIALES

Los reactivos empleados en la síntesis de las NZVI se muestran en la **Tabla 2.1**.

Las materias primas se usaron sin tratamiento previo o purificación, a excepción del etanol, con el procedimiento descrito posteriormente en la sección **2.2.1. MÉTODO DE SÍNTESIS DE NZVI**.

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la síntesis de las NZVI

Función	Reactivo	Fórmula	PM [g/mol]	%Pureza	CAS	Marca
Precursor metálico	Cloruro de hierro (III) hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.3	97%	10025-77-1	Sigma-Aldrich
Disolvente	Etanol	C_2H_6O	46.07	99.5%	64-17-5	Sigma-Aldrich
Agente reductor	Borohidruro de sodio	$NaBH_4$	37.83	~12% p en 14 M NaOH	1310-73-2	Sigma-Aldrich
Agente estabilizante/ Soporte	Ácido poliacrílico (PAA250k)	$(C_3H_4O_2)_n$	250000	35% p en H ₂ O	9003-01-4	Sigma-Aldrich
Lavado	Agua	H_2O	18.02	Grado HPLC	7732-18-5	--
Gas inerte	Argón	Ar	14.01	Ultra alta pureza	7440-37-1	Infra

2.2. MÉTODOS

2.2.1. MÉTODO DE SÍNTESIS DE NZVI

La síntesis se realizó en una línea de vacío (134), la cual consiste en varios equipos enlazados que conforman un sistema cerrado, que permite la manipulación de reactivos y realización de reacciones químicas bajo atmósfera controlada. Dicho sistema se constituye a partir de dos líneas principales, la de presión reducida y la de atmósfera inerte, que en el caso de la presente investigación, se empleó argón. La presión de argón utilizada para la síntesis fue de 30 psi a la salida del tanque; la presión reducida alcanzada en la línea Schlenck empleada fue de 0.025 mm Hg.

Previo a la síntesis, se realizó la purificación y desgasificación del etanol (**Figura 2.1**). Para ello, se destiló en presencia de CaH₂ (3 g por litro de disolvente), en reflujo durante 30 min (135). El etanol

seco fue transvasado a contenedores tipo Schlenck con atmósfera inerte de argón. Para su desgasificación se empleó agitación magnética y vacío en la línea.

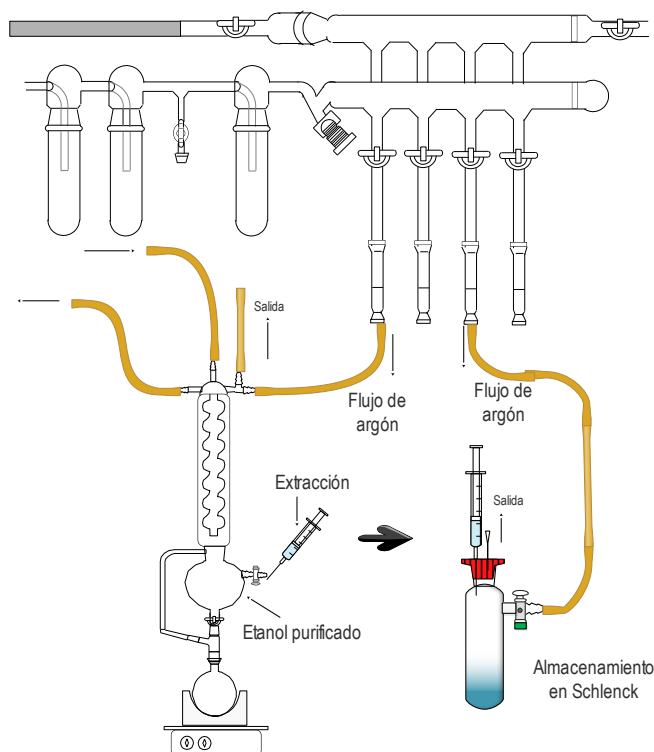
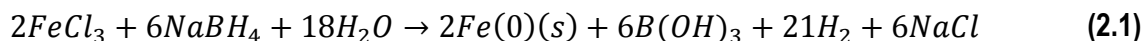


Figura 2.1. Esquema del sistema empleado para la purificación de disolvente bajo atmósfera inerte en la línea Schlenck.

Para la síntesis de las nanopartículas, se empleó NaBH₄ como agente reductor, siguiendo la siguiente reacción (136):



La ruta de síntesis que se empleó se basó en el trabajo realizado por el equipo de Yu-Hao (84); en su investigación, se presenta uno de los pocos resultados actuales que se han explorado sobre la cantidad específica de polímero necesaria para crear una dispersión estable de NZVI. De este modo, se emplearon volúmenes iguales de 0.5 M NaBH₄ y 0.09 M de FeCl₃·6H₂O.

El etanol purificado debe ser desgasificado con flujo de argón durante 1.5 h previo a la realización de la síntesis, así como el agua desionizada que se emplea para los lavados de las NZVI. De igual forma, se realiza una desgasificación para el agente reductor NaBH₄. Es importante señalar que los Schlencks empleados durante las síntesis, siempre fueron purgados y saturados con argón para las reacciones.

El FeCl₃·6H₂O se introduce en el Schlenck de reacción para ser purgado a vacío durante 5 min. Posteriormente, se transvasa la cantidad de etanol necesaria para diluir el FeCl₃·6H₂O, hasta formar una solución amarilla 0.09 M, agitándose durante 15 minutos a 500 rpm.

Para la producción de las NZVI desnudas, sin recubrimiento de PAA (**Figura 2.2**), se acopla el sistema en serie, colocando la bomba peristáltica MCP Standard ISM 404/FMI Mounting Base Kit Q647, previamente calibrada, con una velocidad de flujo de 0.0518 mL/min de NaBH₄ de acuerdo a lo reportado por los equipos de trabajo de Hwang (137) y Woo (138) para obtener una nucleación numerosa y un crecimiento uniforme.

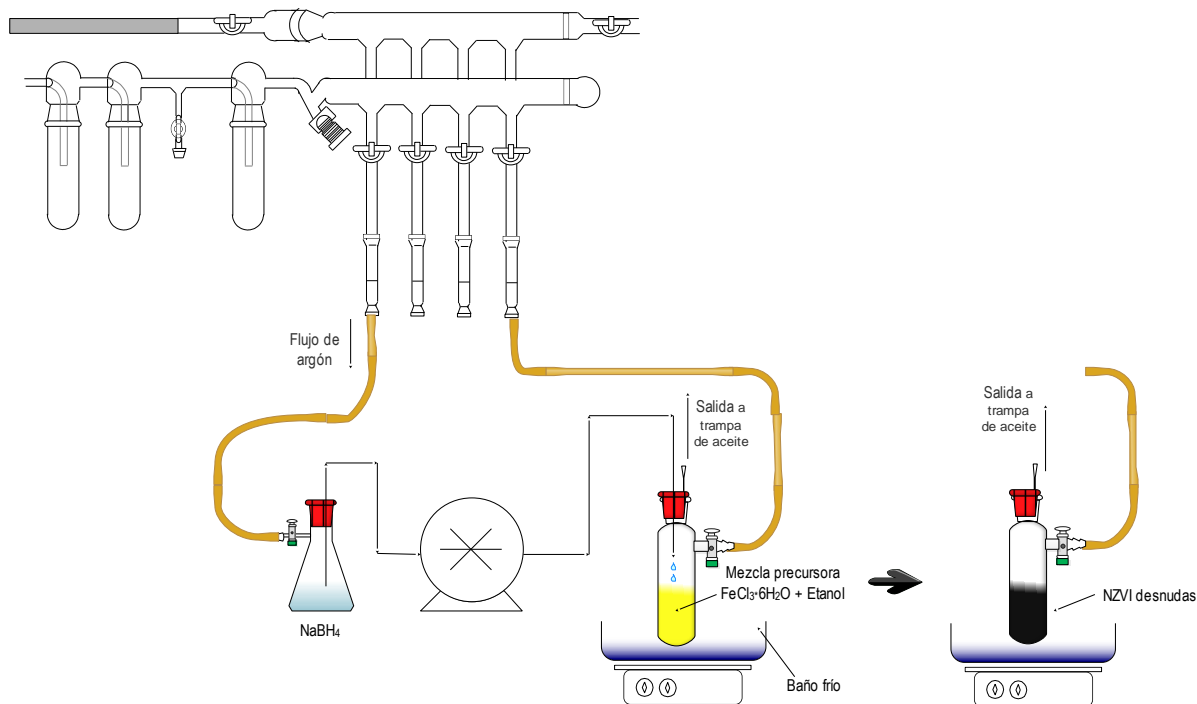


Figura 2.2. Esquema del sistema de reacción para la síntesis de NZVI desnudas, sin recubrimiento de PAA.

Al formarse el producto de reacción color negro, correspondiente a las NZVI, después de 30 min de agitación hasta que cesara la formación de hidrógeno, se procedió a realizar el filtrado de la solución utilizando un papel filtro de 0.2 μm (milipore) en un succionador al vacío a 25°C. Se realizaron tres lavados sucesivos empleando etanol y agua desionizada.

Para la síntesis de las NZVI soportadas en PAA250k, se siguió el mismo esquema de reacción descrito anteriormente en la **Figura 2.2**, con la siguiente modificación: luego de realizar la solución de la mezcla precursora color amarillo, se procedió a adicionar el PAA250k al 8% v/v de precursor, a las concentraciones de 1% p, 2% p, 3% p, 4% p y 5% p, agitándose durante 40 min para formar el complejo deseado de Fe³⁺ - PAA, de acuerdo a los resultados preliminares reportados por Ling y colaboradores (84). Cabe señalarse que las soluciones de PAA250k a las distintas concentraciones trabajadas fueron preparadas en agua desionizada y desgasificadas durante 1 hr antes de adicionarse a la mezcla precursora. .

Luego de haberse efectuado la adición del PAA250k a la mezcla precursora, se siguió el mismo procedimiento previamente descrito para las partículas desnudas.



Posterior a los lavados y a la filtración de las muestras, se procedió a su almacenamiento en etanol bajo atmósfera de argón. Las muestras que consecutivamente se caracterizaron, fueron extraídas en la línea Schlenck, filtradas y secadas a vacío con el procedimiento descrito anteriormente.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X de las nanopartículas de hierro permite obtener su estructura cristalina y la identificación de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas con la base de datos PDF Powder Diffraction File del ICDD, con apoyo del software X'Pert HighScore Plus.

Las muestras que se emplearon para XRD se secaron en vacío para posteriormente almacenarse en atmósfera de argón. Posteriormente, en una caja de guantes saturada de argón, se depositaron las muestras en polvo sobre portamuestras de vidrio rectangulares de 0.5 mm de profundidad.

Dicha caracterización se elaboró en un difractómetro de polvos marca Rigaku Miniflex 600 con un tubo de rayos X con radiación de Cu K_α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Las condiciones de operación fueron las siguientes: Velocidad de barrido 5°/min, incrementos de 0.01 cps, intervalo de ángulo de 2 θ de 10° a 100° a 35 kV y 25 mA.

2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las muestras secas fueron manipuladas bajo atmósfera inerte hasta el momento de ser expuestas para la preparación de las rejillas donde serían montadas. Las muestras se dispersaron en etanol, después las soluciones se sometieron a un equipo de ultrasonido durante 15 minutos y posteriormente se depositó una alícuota de cada muestra sobre una rejilla de lacey carbon (Electron Microscopy Sciences, LC300-Cu, 300 mesh).

Para llevar a cabo este método de caracterización se empleó un equipo JEOL JSM 7800 de alta resolución, utilizando un voltaje de aceleración de 30 kV y una distancia de trabajo (WD) de 3 mm.

2.3.3. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)

La preparación de las muestras se realizó en caja de guantes, depositando muestras secas en viales que posteriormente se almacenaron en un matraz tipo schlenck el cual se saturó de argón para no exponer las muestras hasta el momento en que se efectuaron las mediciones. Para las mediciones se compactaron 0.2 g de las muestras en polvo en un dado cilíndrico de 5 mm de diámetro.

Las curvas de histéresis magnética se obtuvieron en un equipo Microsense EV7 Modelo 3472-70. La medición se efectuó a 25°C, con un campo máximo externo de 18000 Oe.



2.3.4. FISISORCIÓN DE N₂

El área superficial, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poro de las muestras se midieron en un equipo Micromeritics ASAP 2405 usando baja temperatura para las isotermas de adsorción-desorción de N₂. Las muestras previamente secas fueron manipuladas en atmósfera de argón y guardadas en viales que posteriormente fueron transportados en un matraz tipo schlenck hasta el momento en que se realizaron las mediciones. Para realizar las mediciones se emplearon celdas de tipo tallo de 9 mm de diámetro interno.

Previo a las mediciones, se hizo un tratamiento térmico a 300°C por 14 h para la desgasificación completa de las muestras, donde la presión del sistema no debe sobrepasar de 0.2 Torr. El área superficial se calcula a partir de estas isotermas mediante el uso del método multipunto de Brunauer-Emmett-Teller (BET) basado en los datos de adsorción en el rango de presión parcial (P/P₀) de 0.01 a 1. El diámetro de poro y el volumen de poro se determinaron usando el método BJH.

2.3.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Los análisis se realizaron empleando un espectrómetro K-Alpha de ThermoScientific equipado con un ánodo de Al K_α monocromado (1486 eV) como fuente de excitación de rayos X. El barrido de la inspección completa de las muestras se realizó por triplicado, en el intervalo de 0 a 1370 eV con un tiempo de permanencia de 30 ms y una energía incidente constante de 160 eV. Para los espectros de alta resolución de Fe2p, C1s y O1s se incrementó el número de barridos y la energía incidente (160 eV) se mantuvo constante en todas las mediciones. Se empleó el cañón de erosión de iones para remover el PAA superficial en la medida de lo posible sin comprometer la calidad de la señal obtenida, variando la energía de ionización de 200 eV a 3000 eV, con potencia media de corriente y reduciendo los tiempos de incidencia del cañón, debido a la amplia área que afectan. El tiempo de erosión no excedió los 25 segundos en las muestras estudiadas, realizando de 15 a 20 escaneos.

Las NZVI en polvo se montaron sobre un portamuestras de aluminio en una caja de guantes saturada con argón. Permanecieron en la pre-cámara por un periodo de 6 horas.

2.3.6. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

Para llevar a cabo la medición de la distribución de tamaños de partícula, se empleó un equipo Nano Zetasizer de Malvern Instrument. Las mediciones se realizaron por triplicado a una temperatura de 25°C controlada por el equipo. Se diluyeron las muestras de NZVI en agua desionizada previamente desgasificada a una concentración de 0.1% p y se colocó el volumen requerido por el equipo en una celda DTS0012 de plástico.

2.3.7. DISPERSIÓN DE LUZ ELECTROFORÉTICA (ELS)

La medición de potencial ζ se realizó empleando el equipo Zetasizer de Malvern Instrument con el titulador MPT 2. Se empleó una celda capilar DTS1060/DTS1061 de plástico. Las muestras de NZVI se diluyeron en agua desionizada previamente desgasificada a una concentración de 0.5% p. Las

mediciones se efectuaron por triplicado a 25°C, donde el control de temperatura lo realizó el equipo. Las mediciones se realizaron con el potencial ζ como función de la concentración de electrolito, HCl, a una concentración de 10.938 g/L. La concentración final de electrolito que se trabajó en las mediciones fue de 2 g/L. Cabe señalarse que durante las mediciones se monitorea directamente el contraste de kcps, Z-Avg (relacionado con el análisis de cumulantes para proporcionar una buena estadística) y el PDI, el cual no debe cambiar dramáticamente entre las mediciones; de igual manera, se efectuó la superposición de las funciones de correlación o diagrama de fases, de tal forma que si desde un principio la función de correlación registraba cambios bruscos, la medición no procedía. Así, para DLS y ELS, se garantizó una buena estadística y correcta obtención de los datos de distribución de tamaños de partícula, potencial ζ y mediciones simultáneas de ambas.

2.3.8. VOLTAMETRÍA CÍCLICA (CV)

La evaluación electroquímica se realizó en un equipo potenciostato VersaSTAT 3 de Princeton Applied Research equipado con el paquete de cómputo VersaStudio. Durante la medición se utilizó una celda electroquímica convencional de 3 electrodos, que consiste en el electrodo de calomel saturado (ECS, referencia), contra electrodo de grafito y el electrodo de trabajo, en una solución desgasificada con argón, a temperatura ambiente de 25°C (**Figura 2.3**). El potencial inicial que se trabajó varió en los intervalos de 1.2 V a -1.7 V, con un potencial final en los intervalos de 0.9 V a -1.7 V. La velocidad de barrido usada fue de 0.02 V/s. Cabe señalar que para iniciar el barrido de potencial se controló el potencial a circuito abierto de la muestra, cuando no registraba cambios, la medición se efectuaba.

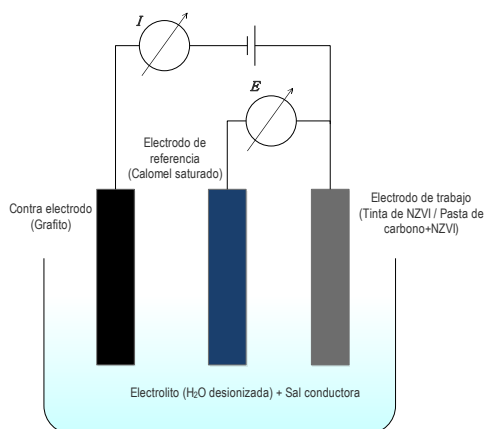


Figura 2.3. Esquema de la celda electroquímica para CV en configuración de tres electrodos.

El área del electrodo de trabajo fue de 3.1 mm². Para las mediciones se trabajó con los siguientes medios: KCl 0.1 M, 0.5 M, 1 M y H₂SO₄ 0.1 M.

En primer lugar, para el electrodo de trabajo, se prepararon dos tipos de tinta (**Tabla 2.2**). Las tintas se dispersaron en el ultrasonido por 30 min. Posteriormente, se depositaron dos capas de 4 μ L de la tinta a trabajar sobre un electrodo de carbón vítreo (CV).



Tabla 2.2. Preparación de tintas de NZVI

Reactivo	Tinta 1	Tinta 2
Muestra NZVI	8 mg	8 mg
Acetona	750 µL	250 µL
H ₂ O desionizada	250 µL	750 µL
Nafión	70 µL	70 µL

Posteriormente, como electrodo de trabajo se empleó una pasta de carbono, la cual se preparó con las cantidades descritas en la **Tabla 2.3**.

Tabla 2.3. Preparación de pastas de NZVI en carbono

Pasta	Reactivo	Cantidad de reactivo
50/50	Grafito (APS 2-15 micron, 99.9995%)	0.2057 g
	Muestra NZVI desnuda	0.2057 g
	Aceite de silicón	150 µL
65/35	Grafito (APS 2-15 micron, 99.9995%)	0.3297 g
	Muestra NZVI desnuda	0.1703 g
	Aceite de silicón	140 µL
75/25	Grafito (APS 2-15 micron, 99.9995%)	0.0258 g
	Muestra NZVI desnuda	0.2248 g
	Aceite de silicón	100 µL
Referencia de carbono	Grafito (APS 2-15 micron, 99.9995%)	0.5 g
	Aceite de silicón	250 µL

La pasta se preparó sobre un mortero, adicionando primero el grafito, posteriormente la muestra de NZVI y finalmente, de forma gradual en incrementos de 50 µL y 10 µL, el aceite de silicón. Se homogeneiza durante 30 min hasta obtener una pasta seca color gris, que posteriormente se inserta en un tubo de plástico, presionándola con un émbolo y finalmente, colocando un alambre conductor de cobre en el seno de la pasta.

Se realizaron tres mediciones para garantizar su reproducibilidad, y al concluir, se efectuó una medición del blanco del electrodo de trabajo, es decir, del electrodo de CV sin depósito de tinta, así como del electrodo de trabajo de pasta de carbono sin NZVI.

2.3.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las muestras se prepararon de forma análoga a las que se emplearon para SEM, depositando una alícuota de muestra sobre una rejilla de lacey carbon (Electron Microscopy Sciences, LC300-Cu, 300 mesh). Posterior a la preparación de las rejillas, se sometieron a vacío en una cámara Turbo Pumping Station de Gatan Inc. El haz empleado se trabajó a una corriente de 106 µA y un voltaje de 200 kV, con una magnificación de x150000.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones de las diferentes síntesis descritas en el Capítulo 2. De igual manera, se detallará el comportamiento y tendencias de las muestras preparadas en función de la cantidad de ácido poliacrílico, en términos de estabilidad, distribución de tamaños y composición.

3.1. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.1.1. NZVI SIN RECUBRIMIENTO

En la **Figura 3.1** se presentan las reflexiones características de las fases presentes en la muestra sin recubrimiento de PAA250k. Las fases cristalinas identificadas correspondan a Fe- α y Fe₂O₃. El resultado obtenido para la muestra sin recubrimiento está en concordancia a lo reportado por Sun et al (139), sin embargo, observaron que el FeO coexistía con el α -Fe, y en el caso de la presente tesis, se observó que el α -Fe coexiste con el Fe₂O₃.

Las reflexiones se identificaron mediante las base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data) y con los PDF (Powder Diffraction Files) del software X'Pert HighScore. A partir de la identificación de las reflexiones se pudo realizar los cálculos de las distancias interplanares, usando la ley de Bragg (**Tabla 3.1**). Dado que las publicaciones referentes a este tipo de nanopartículas, como en el caso de la publicación de Yang et al (79), no suelen reportar los difractogramas en su totalidad corroborando el carácter policristalino de este tipo de partículas, para la presente investigación se decidió presentar la identificación completa de los distintos picos observados en cada difractograma.

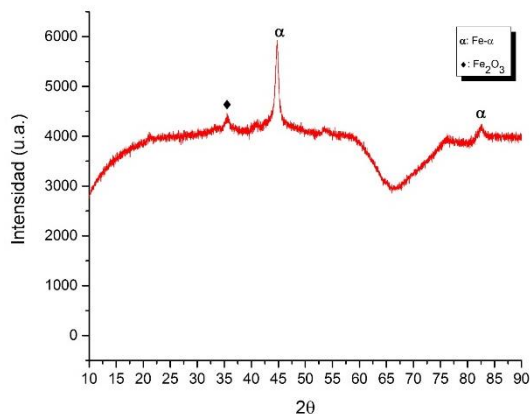


Figura 3.1. Difractograma de la muestra NZVI sin recubrimiento de PAA250k.

Tabla 3.1. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en la muestra NZVI sin recubrimiento de PAA250k

2θ (Grados)	d _{hkl} (Å) PDF/ ICDD	d _{hkl} (Å) $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$	Error (%)	Índices de Miller			Compuesto	Intensidad (%)	Fase Cristalina
				h	k	l			
35.5728	2.50080	2.5207	0.7962	1	1	0	Fe ₂ O ₃	70	Romboédrica
44.8874	2.02289	2.0169	0.2965	1	1	0	Fe-α	100	Cúbica
82.5939	1.16792	1.1667	0.1015	2	1	1	Fe-α	17.5	Cúbica

3.1.2. NZVI CON RECUBRIMIENTO 1%w PAA250K

El difractograma de la muestra M1 con 1% p de PAA250k, se presenta en la **Figura 3.2**, y la identificación de sus correspondientes fases cristalinas se observa en la **Tabla 3.2**. En esta muestra se presenta un cambio evidente en el número de reflexiones aparecidas a comparación de la muestra sin recubrimiento, observándose la aparición de distintas fases cristalinas de los óxidos de hierro. De igual forma, se puede apreciar la presencia de NaCl, la cual constituye un producto de la reacción de síntesis que resulta difícil de eliminar con los lavados realizados; otro aspecto a considerar, es la posible unión del ion sodio al oxígeno del grupo carboxílico de la cadena polimérica.

Los resultados de la identificación de las reflexiones de las fases del hierro de la muestra M1 con 1% p de PAA250k dieron como resultado la presencia de fases cúbicas de α-Fe, FeO y Fe₃O₄. (**Tabla 3.2**).

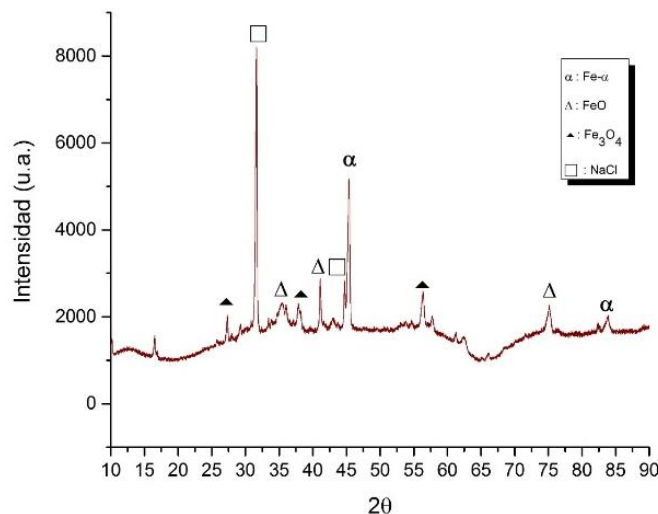


Figura 3.2. Difractograma de la muestra M1 con 1% p PAA250k

Tabla 3.2. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M1 con recubrimiento de PAA250k al 1% p.

2θ (Grados)	d _{hkl} (Å) PDF/ ICDD	d _{hkl} (Å) $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$	Error (%)	Índices de Miller			Compuesto	Intensidad (%)	Fase Cristalina
				h	k	l			
27.4152	2.96985	3.2494	9.4128	2	2	0	Fe ₃ O ₄	9.5	Cúbica
31.6315	2.821	2.8252	0.1497	1	1	1	NaCl	100	Cúbica
35.4812	2.52487	2.5270	0.0847	1	1	1	FeO	66.9	Cúbica
37.9193	2.42487	2.3699	2.2651	2	2	2	Fe ₃ O ₄	7.6	Cúbica
41.1457	2.1866	2.1912	0.2125	2	0	0	FeO	100	Cúbica
44.8854	1.99475	2.0170	1.1143	2	2	0	NaCl	57.3	Cúbica
45.3437	1.988	1.9977	0.4855	1	1	0	Fe-α	100	Cúbica
56.3061	1.61658	1.6319	0.9507	5	1	1	Fe ₃ O ₄	25.6	Cúbica
56.4344	1.62871	1.6285	0.0103	2	2	2	NaCl	16.4	Cúbica
75.1145	1.26243	1.2632	0.0625	2	2	2	FeO	7.9	Cúbica
83.9688	1.148	1.1511	0.2696	2	1	1	Fe-α	24.2	Cúbica

3.1.3. NZVI CON RECUBRIMIENTO 2%w PAA250K

La **Figura 3.3** muestra el difractograma de la muestra M2 preparada con 2% p de PAA250k. El cambio que se presenta es un incremento en la presencia de la fase de Fe₂O₃ y FeOOH, correspondientes a la especie Fe³⁺. De igual forma, se aprecia un incremento en la señal de α-Fe, atribuido a que el PAA250k recubrió adecuadamente las nanopartículas durante la nucleación y posterior crecimiento. También puede determinarse que la capa superficial de óxidos y oxihidróxidos de hierro, posiblemente se encuentre en su totalidad oxidada, lo cual podría generar una disminución en su reactividad.

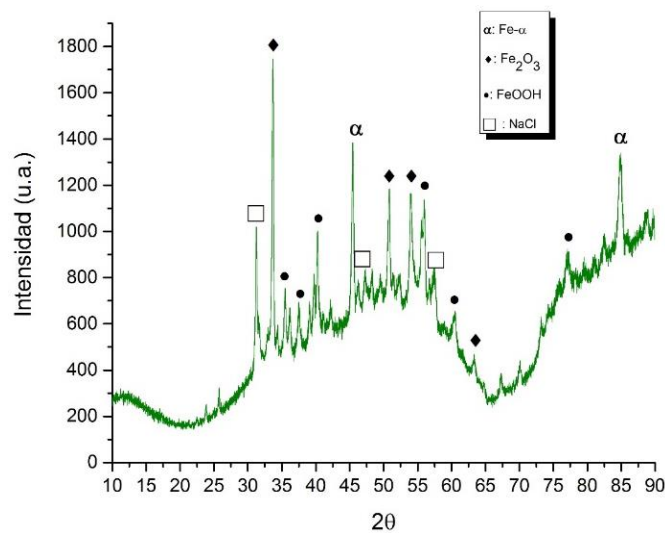


Figura 3.3. Difractograma de la muestra M2 con 2% p PAA250k

En los resultados también se observa que la muestra M1, todas las fases presentaron una estructura cúbica, mientras que la muestra M2 se aprecia un cambio sustancial, con un evidente carácter policristalino (**Tabla 3.3**), atribuido a un incremento en la reactividad de las nanopartículas debido a la disminución de los tamaños de partícula, y a la presencia del PAA250k durante la síntesis.

Tabla 3.3. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M2 con recubrimiento de PAA250k al 2% p.

2θ (Grados)	d _{hkl} (Å) PDF/ ICDD	d _{hkl} (Å) d = $\frac{\lambda}{2 \sin \theta}$	Error (%)	Índices de Miller			Compuesto	Intensidad (%)	Fase Cristalina
				h	k	l			
31.2282	2.821	2.8608	1.4103	1	1	1	NaCl	100	Cúbica
33.703	2.70277	2.6562	1.7245	1	0	4	Fe ₂ O ₃	100	Romboédrica
35.4262	2.545	2.5308	0.5577	1	0	0	FeOOH	20	Tetragonal
37.9193	2.43248	2.3699	2.5709	1	3	0	FeOOH	2.1	Tetragonal
40.2291	2.255	2.2390	0.7080	0	0	2	FeOOH	20	Tetragonal
45.3437	1.988	1.9977	0.4855	1	1	0	Fe-α	100	Cúbica
46.131	1.99475	1.9654	1.4727	2	2	0	NaCl	57.3	Cúbica
50.6232	1.84294	1.8010	2.2759	0	2	4	Fe ₂ O ₃	33.8	Romboédrica
54.0329	1.69664	1.6951	0.0898	1	1	6	Fe ₂ O ₃	30.8	Romboédrica
55.9028	1.685	1.6428	2.5066	1	0	2	FeOOH	20	Tetragonal
57.296	1.62871	1.6061	1.3892	2	2	2	NaCl	16.4	Cúbica
60.2475	1.53	1.5343	0.2787	2	0	0	FeOOH	6.9	Tetragonal
63.1989	1.45463	1.4695	1.0242	3	0	0	Fe ₂ O ₃	7	Romboédrica
76.9448	1.23352	1.2377	0.3363	2	6	0	FeOOH	1.3	Tetragonal
77.0027	1.22863	1.2369	0.6716	3	0	6	Fe ₂ O ₃	2.1	Romboédrica
84.7454	1.148	1.1425	0.4776	2	1	1	Fe-α	24.2	Cúbica

3.1.4. NZVI CON RECUBRIMIENTO 3%w PAA250K

La **Figura 3.4** presenta el difractograma de la muestra M3 preparada con 3% p de PAA250k. Se observa un aumento en el número de fases cristalinas presentes en la muestra, correspondientes a Fe₂O₃, FeO, FeOOH y Fe₃O₄. El pico correspondiente al α-Fe, tiene un evidente incremento en intensidad, debido a la estabilidad alcanzada por el PAA250k al recubrir las nanopartículas sintetizadas.

Comparando esta muestra con la anterior, donde se utilizó 2% p de PAA250k, se observa la presencia de FeO, lo cual da indicios de la presencia de la especie Fe²⁺, que a su vez, puede propiciar un aumento en la reactividad de las nanopartículas debido a los posibles mecanismos adicionales que en combinación con Fe³⁺, resultan útiles para aplicaciones de remoción de contaminantes (58).

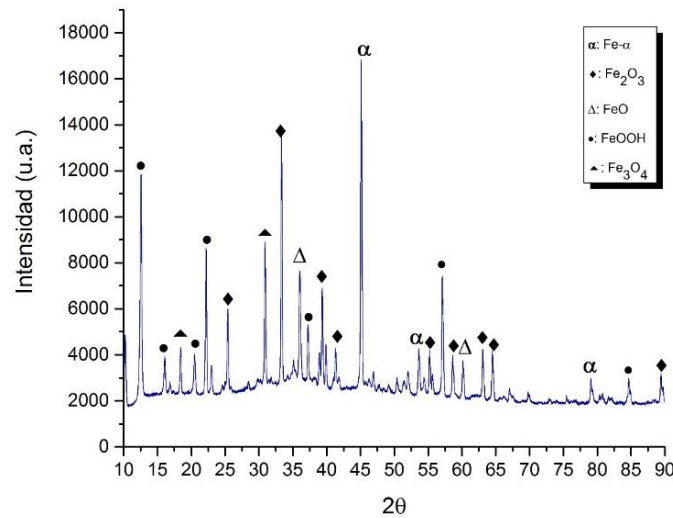


Figura 3.4. Difractograma de la muestra M3 con 3% p PAA250k

La **Tabla 3.4** muestra nuevamente el carácter policristalino de la muestra M3, donde se presenta una combinación de las fases cúbica, tetragonal y romboédrica. El carácter policristalino de la muestra preparada con 3% p de PAA250k, está en concordancia a lo observado por Wang et al (50), en nanopartículas comerciales de NZVI de Toda Kogyo Corporation.

En esta muestra, el incremento en la intensidad del α-Fe resulta de especial interés en términos de estabilidad, lo cual se explicará posteriormente mediante los resultados de las técnicas de DLS y ELS.

Tabla 3.4. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M3 con recubrimiento de PAA250k al 3% p.

2θ (Grados)	d _{hkl} (Å) PDF/ ICDD	d _{hkl} (Å) $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$	Error (%)	Índices de Miller			Compuesto	Intensidad (%)	Fase Cristalina
				h	k	l			
12.11	7.41048	7.2997	1.4943	1	1	0	FeOOH	100	Tetragonal
15.9395	5.4	5.5535	2.8434	2	0	0	FeOOH	5	Tetragonal
18.5426	4.80355	4.7794	0.5036	1	1	1	Fe ₃ O ₄	6.9	Cúbica
20.3941	4.446	4.3494	2.1717	0	1	0	FeOOH	20	Tetragonal
23.0155	3.70524	3.8596	4.1671	2	2	0	FeOOH	1.2	Tetragonal
25.4176	3.65486	3.5001	4.2354	0	1	2	Fe ₂ O ₃	29.6	Romboédrica
30.7882	2.94156	2.9007	1.3904	2	2	0	Fe ₃ O ₄	28.7	Cúbica
33.3487	2.67694	2.6836	0.2475	1	0	4	Fe ₂ O ₃	100	Romboédrica
36.052	2.50108	2.4883	0.5111	1	1	1	FeO	67.9	Cúbica
37.131	2.47016	2.4184	2.0943	3	3	0	FeOOH	8.1	Tetragonal

39.3563	2.27003	2.2867	0.7324	0	0	6	Fe ₂ O ₃	1.8	Romboédrica
41.3117	2.19047	2.1828	0.3490	1	1	3	Fe ₂ O ₃	19.7	Romboédrica
41.337	2.166	2.1815	0.7178	2	0	0	FeO	100	Cúbica
45.0704	1.98031	2.0091	1.4552	1	1	1	Fe-α	100	Cúbica
53.6144	1.715	1.7074	0.4457	2	0	0	Fe-α	42	Cúbica
55.2151	1.68083	1.6616	1.1449	1	1	6	Fe ₂ O ₃	40.3	Romboédrica
57.1311	1.63633	1.6103	1.5891	2	5	1	FeOOH	22.9	Tetragonal
58.615	1.58452	1.5730	0.7242	0	1	8	Fe ₂ O ₃	7	Romboédrica
60.155	1.53159	1.5364	0.3142	2	2	0	FeO	46.9	Cúbica
63.065	1.47547	1.4723	0.2131	2	1	4	Fe ₂ O ₃	25	Romboédrica
64.5025	1.44384	1.4429	0.0624	3	0	0	Fe ₂ O ₃	25.3	Romboédrica
79.0454	1.21269	1.2100	0.2250	2	2	0	Fe-α	17	Cúbica
84.6287	1.14296	1.1438	0.0730	6	0	2	FeOOH	3.8	Tetragonal
89.4328	1.09524	1.0944	0.0790	2	2	6	Fe ₂ O ₃	5.8	Romboédrica

3.1.5. NZVI CON RECUBRIMIENTO 4%w PAA250K

La **Figura 3.5** presenta el difractograma de la muestra M4 preparada con 4% p de PAA250k. Se observa una disminución en la intensidad de la reflexión del Fe-α, y un incremento en la intensidad del Fe₂O₃, a comparación de la muestra M3 preparada con 3% p de PAA250k. De igual forma, se hace presente el NaCl, que probablemente esté aunado al contenido elevado de PAA250k que generó numerosas uniones de los iones de sodio al oxígeno del grupo carboxílico de la cadena polimérica.

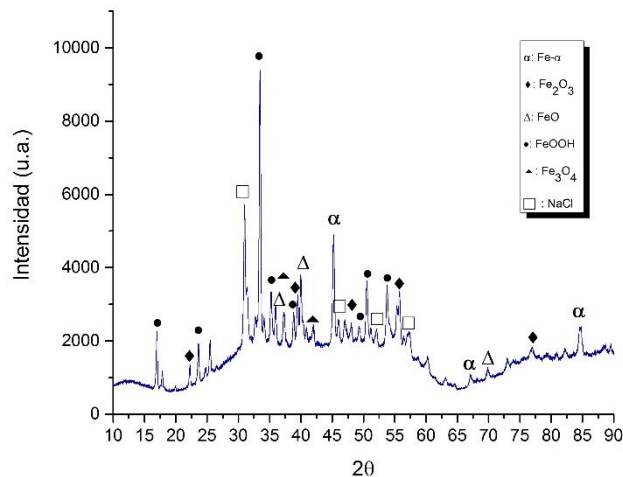


Figura 3.5. Difractograma de la muestra M4 con 4% p PAA250k

En la **Tabla 3.5** se muestran las fases cristalinas presentes en la muestra M4, donde se observa la presencia de las fases tetragonal, romboédrica y cúbica. Sin embargo, comparando con la muestra M3, se disminuyó la intensidad de la reflexión del FeO, lo cual está relacionado con el grado de estabilidad alcanzado, donde probablemente el exceso de polímero disminuyó su reactividad debido a que el 4% p podría estar inhibiendo la formación de núcleos durante la síntesis. Este exceso de

polímero también explicaría la disminución en la intensidad del Fe- α , comparativamente con la muestra M3 donde fue mucho mayor la intensidad de esta reflexión.

Tabla 3.5. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M4 con recubrimiento de PAA250k al 4% p.

2 θ (Grados)	d _{hkl} (Å) PDF/ ICDD	d _{hkl} (Å) $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$	Error (%)	Índices de Miller			Compuesto	Intensidad (%)	Fase Cristalina
				h	k	l			
17.0577	5.24	5.1919	0.9176	2	0	0	FeOOH	8.3	Tetragonal
22.1906	3.72768	4.0012	7.3380	0	1	2	Fe ₂ O ₃	39.2	Romboédrica
23.6938	3.68174	3.7507	1.8719	0	1	2	FeOOH	33.5	Romboédrica
31.0266	2.821	2.8789	2.0529	2	0	0	NaCl	100	Cúbica
33.3547	2.69932	2.6831	0.6010	1	0	4	FeOOH	100	Romboédrica
35.5362	2.517	2.5232	0.2473	1	1	0	FeOOH	68.5	Romboédrica
36.0111	2.50108	2.4910	0.4018	1	1	1	FeO	57.9	Cúbica
37.3877	2.42487	2.4024	0.9262	2	2	2	Fe ₃ O ₄	8.1	Cúbica
38.8359	2.29167	2.3161	1.0657	0	0	6	FeOOH	1.4	Romboédrica
39.5142	2.30333	2.2779	1.1048	0	0	6	Fe ₂ O ₃	2.4	Romboédrica
40.2749	2.166	2.2366	3.2592	2	0	0	FeO	46.9	Cúbica
42.0256	2.1	2.1474	2.2562	4	0	0	Fe ₃ O ₄	20.7	Cúbica
45.3642	1.988	1.9968	0.4424	1	1	0	Fe- α	100	Cúbica
45.837	1.99475	1.9773	0.8752	2	2	0	NaCl	57.3	Cúbica
47.0669	1.92709	1.9285	0.0706	3	3	1	Fe ₃ O ₄	3	Cúbica
48.0384	1.86384	1.8917	1.4944	0	2	4	Fe ₂ O ₃	4.7	Romboédrica
49.3583	1.84087	1.8442	0.1782	0	2	4	FeOOH	33.5	Romboédrica
52.1998	1.70113	1.7502	2.8874	3	1	1	NaCl	1.7	Cúbica
53.968	1.69453	1.6970	0.1458	1	1	6	FeOOH	40.3	Romboédrica
55.3895	1.71108	1.6568	3.1743	1	1	6	Fe ₂ O ₃	44.1	Romboédrica
57.186	1.62871	1.6089	1.2156	2	2	2	NaCl	16.4	Cúbica
66.865	1.406	1.3976	0.5992	2	0	0	Fe- α	13.5	Cúbica
70.0183	1.30615	1.3421	2.7560	3	1	1	FeO	16.7	Cúbica
76.9844	1.24256	1.2371	0.4370	0	3	6	Fe ₂ O ₃	2.1	Romboédrica
84.5187	1.148	1.1450	0.2611	2	1	1	Fe- α	24.2	Cúbica

3.1.6. NZVI CON RECUBRIMIENTO 5%w PAA250K

El difractograma de la muestra M5 preparada con 5% p de PAA250k se exhibe en la **Figura 3.6**. En esta muestra se observa que las fases de Fe³⁺ (FeOOH, Fe₂O₃) están completamente oxidadas, con una baja presencia de Fe₃O₄. También se evidencia la presencia de NaCl, donde además, se intensifica sobreponiéndose con las reflexiones del α -Fe.

La disminución en la intensidad del Fe- α debido al NaCl y a la presencia de las fases cristalinas de Fe³⁺, se espera que tengan una relación directa con una menor estabilidad, posibles mayores tamaños de partícula y una disminución en las propiedades magnéticas.

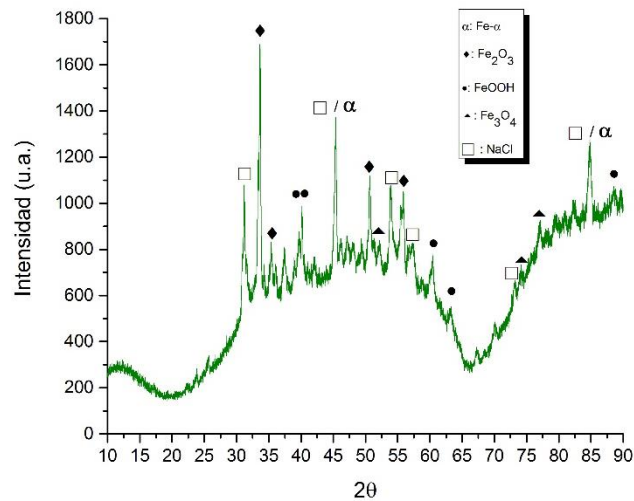


Figura 3.6. Difractograma de la muestra M5 con 5% p PAA250k

En la **Tabla 3.6** se presentan las reflexiones de las fases cristalinas existentes en la muestra M5. Se puede observar la presencia de las fases cúbica, romboédrica y hexagonal. A diferencia de las muestras anteriores, para el caso del 5% p de PAA250k, se observó la fase hexagonal del FeOOH en lugar de la tetragonal. Este resultado fue inesperado debido a que no obedeció la misma tendencia de las muestras anteriores de presentar una estructura tetragonal típica (140), sin embargo, resulta consistente con la literatura, donde además, es común encontrar alguna de las 16 variantes en la estructura de los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro (141), debido al estado reactivo que experimenta hasta convertirse gradualmente en Fe₂O₃ (142).



Tabla 3.6. Distancias interplanares obtenidas de los PDF del ICDD y calculadas mediante la ley de Bragg e identificación de las fases presentes en M5 con recubrimiento de PAA250k al 5% p.

2θ (Grados)	d _{hkl} (Å) PDF/ ICDD	d _{hkl} (Å) $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$	Error (%)	Índices de Miller			Compuesto	Intensidad (%)	Fase Cristalina
				h	k	l			
31.2648	2.8144	2.8575	1.5321	2	0	0	NaCl	100	Cúbica
33.6846	2.69888	2.6576	1.5307	1	0	4	Fe ₂ O ₃	100	Romboédrica
39.6975	2.28	2.2678	0.5357	0	0	2	FeOOH	7.2	Hexagonal
40.2108	2.22881	2.2400	0.5026	0	1	1	FeOOH	45.2	Hexagonal
45.3987	1.99008	1.9954	0.2652	2	2	0	NaCl	45.545	Cúbica
45.3987	1.988	1.9954	0.3701	1	1	0	Fe-α	100	Cúbica
50.7332	1.84077	1.7974	2.3588	0	2	4	Fe ₂ O ₃	32.7	Romboédrica
52.1264	1.71434	1.7525	2.2283	4	2	2	Fe ₃ O ₄	8.6	Cúbica
53.9596	1.69715	1.6972	0.0056	3	1	1	NaCl	1.6	Cúbica
53.9596	1.69429	1.6972	0.1744	1	1	6	Fe ₂ O ₃	38.7	Romboédrica
55.9395	1.63611	1.6418	0.3461	2	1	1	Fe ₂ O ₃	8	Romboédrica
57.3327	1.62489	1.6051	1.2153	2	2	2	NaCl	16.1	Cúbica
60.4674	1.52	1.5292	0.6059	5	2	2	FeOOH	10	Hexagonal
63.2538	1.46	1.4684	0.5743	5	3	0	FeOOH	5	Hexagonal
73.1347	1.29134	1.2925	0.0860	3	3	1	NaCl	0.7	Cúbica
74.1613	1.28076	1.2771	0.2874	5	3	3	Fe ₃ O ₄	6.9	Cúbica
77.1677	1.21222	1.2346	1.8502	4	4	4	Fe ₃ O ₄	2.2	Cúbica
84.8487	1.14897	1.1414	0.6597	4	2	2	NaCl	10.1	Cúbica
84.8487	1.148	1.1414	0.5758	2	1	1	Fe-α	24.2	Cúbica
88.5701	1.1	1.1028	0.2537	4	4	6	FeOOH	5	Hexagonal

3.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE SEM

La caracterización morfológica de las nanopartículas sintetizadas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido.

3.2.1. NZVI SIN RECUBRIMIENTO

En la **Figura 3.7** se muestran micrografías obtenidas de la síntesis de NZVI sin recubrimiento de PAA.

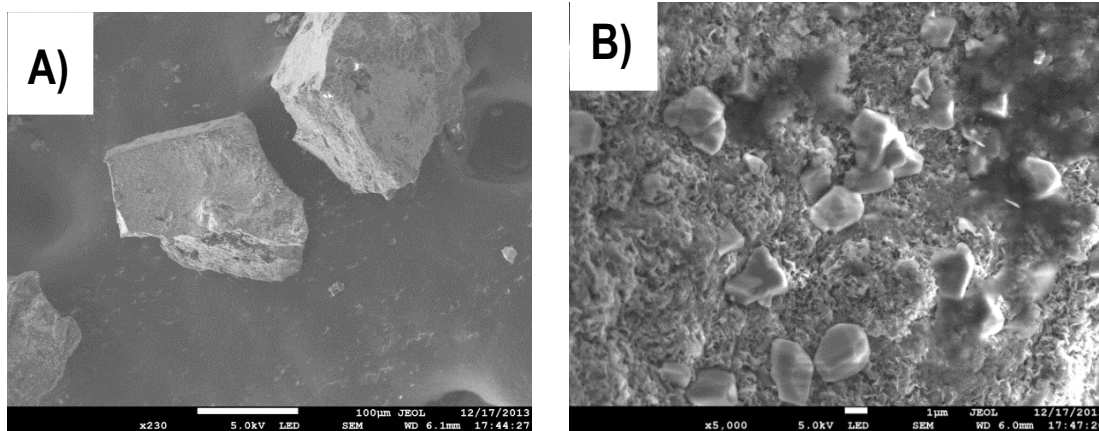


Figura 3.7. Imagen de NZVI sin recubrimiento de PAA250k. A) Visualización de un aglomerado de NZVI. B) Visualización de un acercamiento a las partículas que conforman el aglomerado.

Se puede apreciar que las partículas en la **Figura 3.1** forman aglomerados de partículas con una amplia distribución de tamaños. La **Figura 3.1 B)**, muestra un acercamiento a la superficie del aglomerado, confirmándose la presencia de partículas más pequeñas. Los resultados muestran que las partículas de NZVI muestran una fuerte tendencia a aglomerarse debido a las fuerzas magnéticas de atracción; por lo tanto, esta primera visualización de las partículas sin recubrimiento polimérico permitiría inferir que se esperan propiedades magnéticas elevadas. Las partículas observadas resultaron ser similares a las obtenidas por Taha e Ibrahim (143).

3.2.2. NZVI CON RECUBRIMIENTO 1% p PAA250K

Usando simultáneamente los detectores UED (Upper electron detector) y USD (Upper secondary electron detector) se generaron las imágenes de la muestra M1 presentadas en la **Figura 3.8**. Los aglomerados que se observan en la muestra M1 preparada con 1%p de PAA250k, evidencian el efecto que genera el recubrimiento polimérico sobre el tamaño de las nanopartículas, en comparación de la muestra sin recubrimiento (**Figura 3.7**). Mediante el detector RTED (Retractable transmission electron detector) se localizaron los aglomerados de nanopartículas que quedaron

recubiertas del polímero, el cual, cabe señalar, obstaculiza la visualización de las nanopartículas. Por esta razón, se decidió emplear los detectores previamente mencionados para localizar aglomerados de nanopartículas y discernirlos del polímero. La muestra M1 1%p PAA250k presentó resultados similares a los observados por Yang et al. (79). En la **Figura 3.8 C)**, se presenta un espectro EDS realizado a una región seleccionada de un aglomerado de nanopartículas, en el cual se presentan las energías de los niveles L α_1 (0.69 keV), K α (6.44 keV) y K β_1 (7.09 keV) del hierro, que podrían indicar de forma cualitativa la presencia de Fe⁰.

Con estas imágenes preliminares de la adición de 1%w de PAA250k se corroboró el hecho de que el polímero ejerce una influencia directa para la disminución de los tamaños de partícula, con tendencia a ser monodispersas, a comparación de la muestra sin recubrimiento polimérico. De igual manera, se puede observar alrededor de las nanopartículas una capa de polímero encapsulándolas.

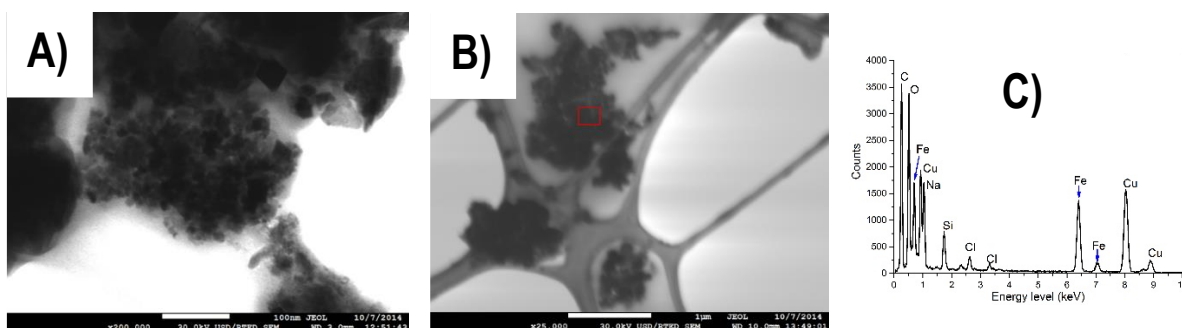


Figura 3.8. Imagen de M1 con PAA250k al 1% p. A) Aglomerado de nanopartículas, imagen obtenida con los detectores USD/RTED. B) Aglomerado de nanopartículas donde se identificaron elementos en la región seleccionada. C) Espectro EDS de la región seleccionada.

3.2.3. NZVI CON RECUBRIMIENTO 2% p PAA250K

En la **Figura 3.9** se despliegan imágenes de aglomerados de nanopartículas de la muestra M2 preparada con 2% p de PAA250k. En esta muestra, se presenta una aparente distribución bimodal de nanopartículas, con tamaños de 100-150 nm y de 10-15 nm como se muestra respectivamente en la **Figura 3.9 A)** y **B)**. En el espectro EDS de la región seleccionada, se observa la presencia de las líneas L α_1 , K α y K β_1 del hierro. En este caso, a comparación de la muestra M1, se observa un incremento en la intensidad de los picos del hierro, lo cual permitiría afirmar, de forma cualitativa, que el incremento de la concentración del polímero a 2% p, generó un recubrimiento mayor en la superficie de las nanopartículas, lo que a su vez conllevaría a conservar en un grado mayor la estructura del Fe⁰.

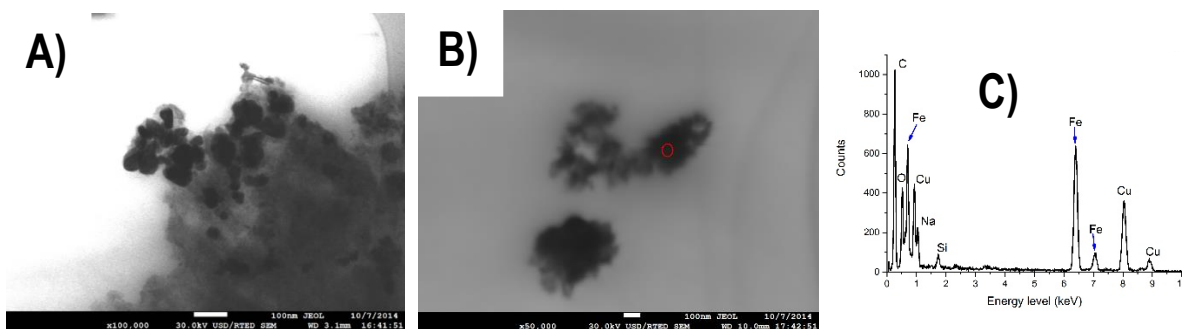


Figura 3.9. Imagen de M2 con PAA250k al 2% p. A) Aglomerado de nanopartículas, imagen obtenida con los detectores USD/RTED. B) Aglomerado de nanopartículas donde se identificaron elementos en la región seleccionada. C) Espectro EDS de la región seleccionada.

3.2.4. NZVI CON RECUBRIMIENTO 3% p PAA250K

La muestra M3, preparada con 3% p de PAA250k se presentan en las micrografías de la **Figura 3.10**. En las imágenes se observan aglomerados de nanopartículas con forma esférica, más notoria que en la muestra M2. De igual manera, se puede apreciar de forma cualitativa la formación de una distribución bimodal de tamaños de partícula, con tamaños que oscilan entre los 50-100 nm, y aglomerados con alta densidad de partículas como el de la **Figura 3.10 B**), con tamaños de hasta 150 nm. Otro aspecto a señalar en esta muestra, es que comienzan a distinguirse partículas individuales, esto debido a que posiblemente se empezó a hacer evidente el hecho de que la concentración de polímero se adsorbió uniformemente en la superficie de las nanopartículas, hecho que corroboró parcialmente Lin y sus colaboradores (84) al determinar el 3.5% w ideal de PAA250k para estabilizar las dispersiones de nanopartículas.

En cuanto al espectro EDS de la región seleccionada (**Figura 3.10 C**), se observa la presencia de las líneas $L\alpha_1$, $K\alpha$ y $K\beta_1$ del hierro, sin embargo, se aprecia una disminución en la intensidad de la línea $L\alpha_1$. Esta disminución en la intensidad puede interpretarse como un incremento en la reactividad de las nanopartículas que fue propiciada por la estabilización que se alcanza empleando un 3% p de PAA250k, lo cual genera una capa reactiva de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, como la estructura propuesta por Sun et al. (139), Arancibia-Miranda et al. (144) y O'Carroll (58).

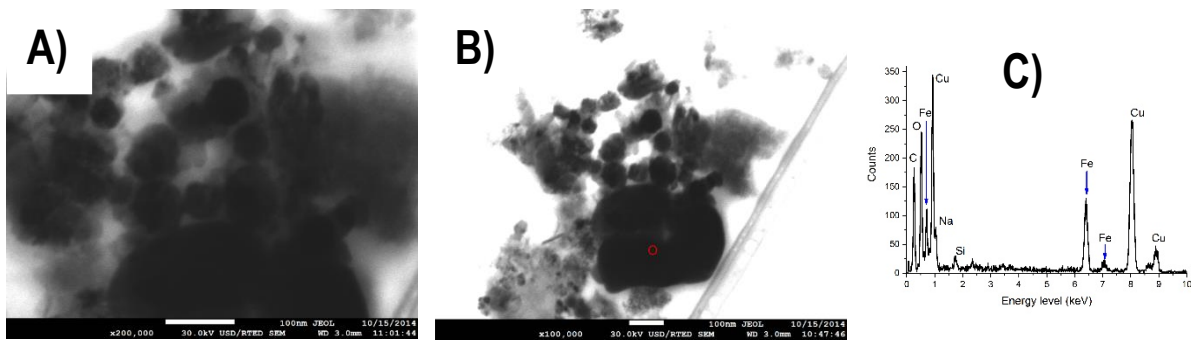


Figura 3.10. Imagen de M3 con PAA250k al 3% p. A) Aglomerado de nanopartículas, imagen obtenida con los detectores USD/RTED. B) Aglomerado de nanopartículas donde se identificaron elementos en la región seleccionada. C) Espectro EDS de la región seleccionada.

3.2.5. NZVI CON RECUBRIMIENTO 4% p PAA250K

En la **Figura 3.11** se presentan las micrografías obtenidas para la muestra M4 preparada con 4% p de PAA250k. El primer hecho relevante que se aprecia en las imágenes, es la formación de una distribución casi monodispersa. Esto se explica a la estabilidad que alcanzaron las nanopartículas debido a que tuvieron una adsorción superficial efectiva del polímero sobre la superficie de las nanopartículas. Se observó también, que los tamaños promedio de partícula oscilaron entre los 20-50 nm.

De igual forma que en el caso de la muestra M3 con 3% p de PAA250k, se aprecia en el espectro EDS (**Figura 3.11 C**) la presencia de las líneas L α_1 , K α y K β_1 del hierro, con la diferencia de que para M4 al 4% p de PAA250k, se incrementa la intensidad de las mismas, probablemente por formación de superficies más reactivas como consecuencia de la reducción del tamaño de partícula.

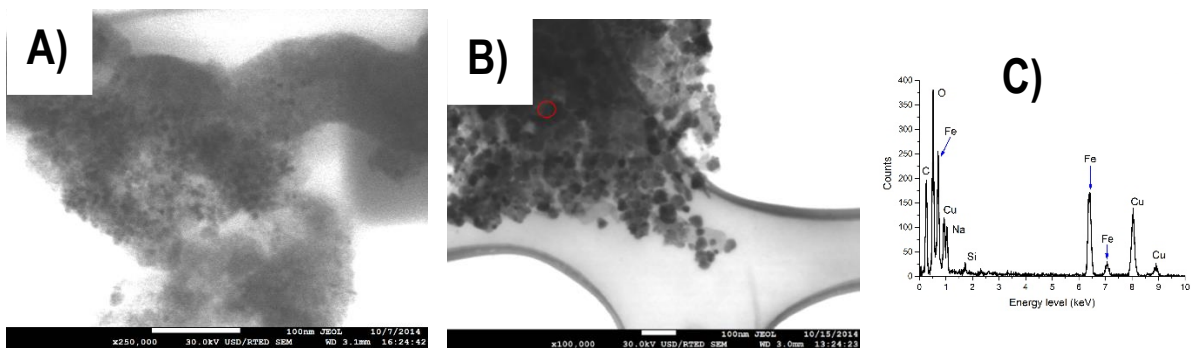


Figura 3.11. Imagen de M4 con PAA250k al 4% p. A) Aglomerado de nanopartículas, imagen obtenida con los detectores USD/RTED. B) Aglomerado de nanopartículas donde se identificaron elementos en la región seleccionada. C) Espectro EDS de la región seleccionada.

3.2.6. NZVI CON RECUBRIMIENTO 5% p PAA250K

La muestra M5 preparada con 5% p de PAA250k, se presenta en las micrografías de la **Figura 3.12**. El primer aspecto a señalar es que el empleo de una concentración de 5% p de PAA250k resultó excesivo para la superficie de las nanopartículas. Cabe señalar que durante la observación de esta muestra se dificultó en gran medida, por la degradación del polímero, y por lo tanto no era posible barrer el haz y la imagen se desplazaba.

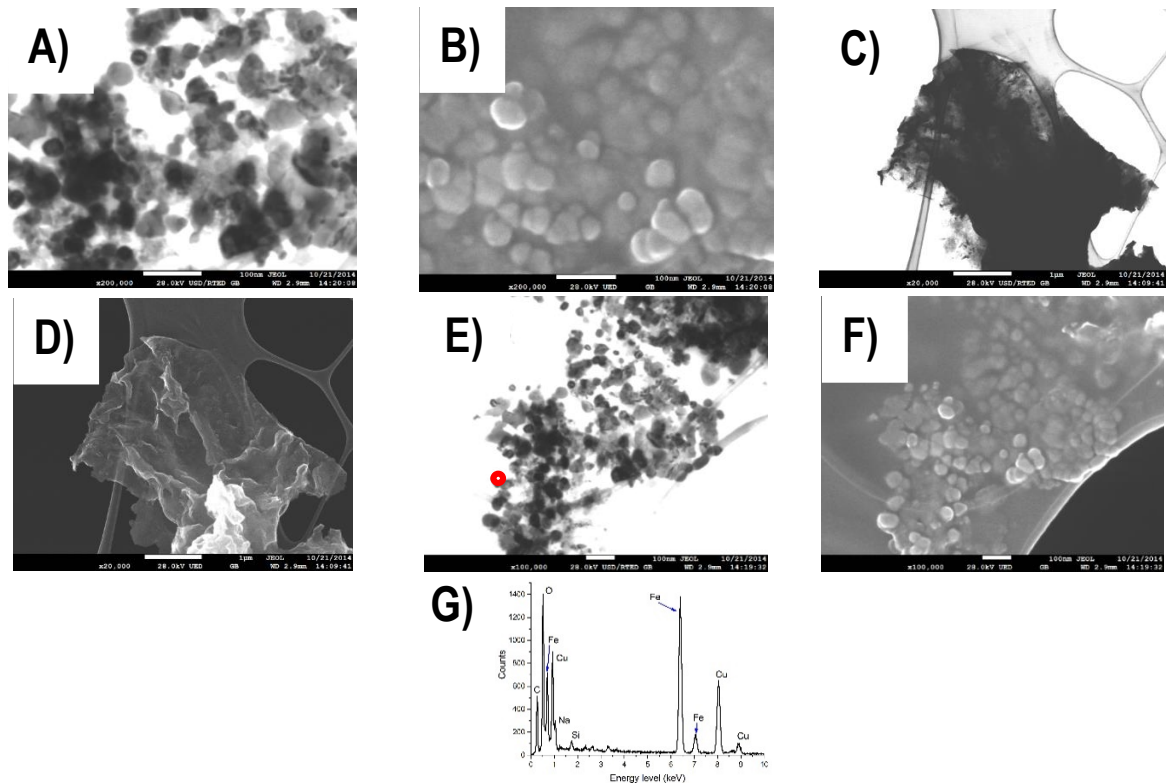


Figura 3.12. Imagen de M5 con PAA250k al 5% p. A) Aglomerado de nanopartículas, imagen obtenida con los detectores USD/RTED en modo GB (Gentle Beam). B) Aglomerado de nanopartículas observado mediante UED en modo GB. C) Aglomerado de nanopartículas compactado en una matriz de PAA250k, observado mediante USD/RTED en modo GB. D) Aglomerado de nanopartículas compactado en la matriz de PAA250k observado mediante el detector UED. E) Aglomerado de nanopartículas empleando USD/RTED en modo GB. F) Aglomerado de nanopartículas observado mediante UED en modo GB. G) Espectro EDS de la región seleccionada de un aglomerado.

Por lo anterior, se optó por emplear el modo GB (Gentle Beam) el cual permite reducir la velocidad de los electrones incidentes y acelerar la velocidad de los electrones eyectados, lo cual propicia obtener imágenes de alta resolución usando bajas energías de exposición en la muestra. De esta forma, las micrografías pudieron obtenerse, diferenciando los aglomerados de nanopartículas de la matriz polimérica. A comparación de la muestra M4 con 4% p de PAA250k, al incrementar a 5% p la



concentración del polímero, se observa un incremento en el tamaño de partícula. Además de este efecto, se pueden apreciar aglomerados extremadamente grandes de partículas imbuidas en una gran cantidad de polímero (**Figura 3.12 C y D**). Esto puede atribuirse a que el exceso de polímero inhibe el número de núcleos formados así como también, dificulta la difusión de las especies precursoras a los núcleos durante la etapa de crecimiento (145), con lo cual, el PAA250k no se enlaza uniformemente en la totalidad de la superficie de las nanopartículas, generando inestabilidad y presencia de acumulación de masa de polímero.

El espectro EDS (**Figura 3.12 G**) muestra un incremento significativo en la línea K α del hierro, a comparación de las muestras anteriores. La posible explicación de este fenómeno podría ser atribuida a una presencia mayoritaria de óxidos de hierro, debido al grado de recubrimiento irregular al emplear una concentración de polímero de 5% p de PAA250k (146).

3.3. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)

Los resultados de la magnetometría de muestra vibrante se exponen en la **Figura 3.13**; Error! No se encuentra el origen de la referencia.. El primer aspecto a destacar resultante de las mediciones efectuadas, es la presencia evidente de un lazo de histéresis magnética característico de materiales ferromagnéticos suaves, también denominados blandos. En la **Figura 3.13 A**) se presenta una ampliación de la región central con la finalidad de visualizar el comportamiento de la coercitividad (H_c) de las muestras; como puede observarse de esta ampliación de la región central, los lazos de histéresis presentan valores de H_c muy reducidos, lo cual sugiere que tienden a presentar propiedades superparamagnéticas. Cabe señalar que tanto para el fenómeno de paramagnetismo como para superparamagnetismo, cuando se aplica un campo magnético externo, este tiende a alinear los momentos magnéticos, pero la energía térmica tiende a desalinearlos; sin embargo, como el momento magnético en superparamagnéticos es mucho más grande que en los átomos, las partículas se alinean a valores más pequeños de campos magnéticos externos. De este modo, la magnetización de saturación se alcanza con campos magnéticos moderados, lo cual constituye una ventaja cuando se busca por ejemplo, una aplicación para remediación de aguas, dado que al obtener propiedades superparamagnéticas aunadas a una buena estabilidad en medio acuoso, las tecnologías de remediación pueden adecuarse a las necesidades del acuífero contaminado empleando incluso medios de inyección que aplican un potencial eléctrico para dirigir o coleccionar las nanopartículas dispersas (147).

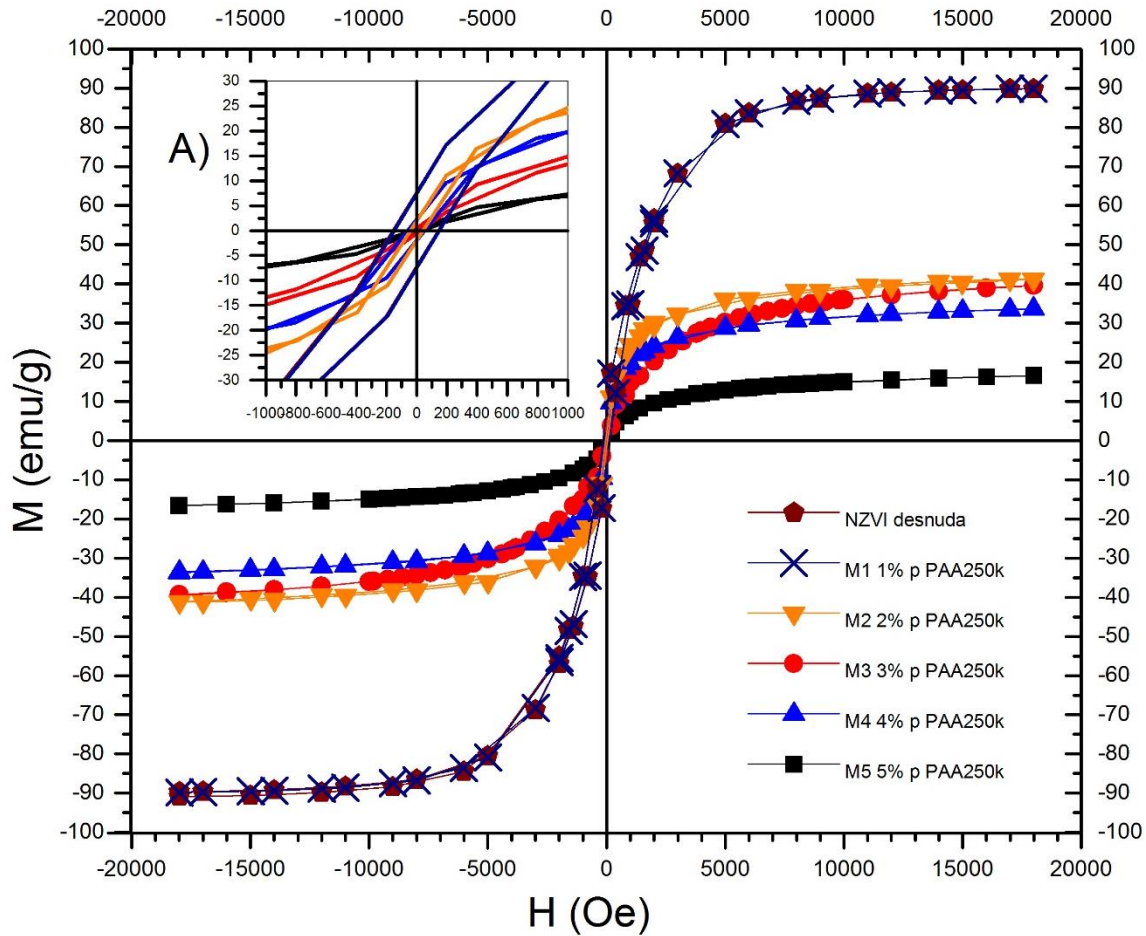


Figura 3.13. Curvas de magnetización de las nanopartículas obtenidas. A) Ampliación de la región central de los ciclos de histéresis.

En términos de coercitividad, se observa que las muestras sintetizadas presentan monodominios magnéticos, aunque conforme se comienza a incrementar el porcentaje de polímero aplicado, se aprecia que la coercitividad comienza a disminuir. Para precisar esta información, se exhibe la **Tabla 3.7**. En la muestra NZVI desnuda, se revela un alto valor de magnetización de saturación (M_s) de 91.9 emu/g, valor mayor a lo reportado por Arancibia-Miranda et al (144) con la ruta de síntesis empleada en la presente tesis, corroborándose la presencia de Fe⁰, con un valor de H_c de 151.06 Oe.

Tabla 3.7. Valores de coercitividad (H_c) y magnetización de saturación (M_s) para las muestras obtenidas.

Muestra	H_c [Oe]	M_s [emu/g]
NZVI desnuda	151.06	91.9
M1 1% p PAA250k	147.14	89.83
M2 2% p PAA250k	38.56	41.2
M3 3% p PAA250k	21.18	39.47
M4 4% p PAA250k	57.43	33.53
M5 5% p PAA250k	32.19	16.6

Al agregar 1% p de PAA250k en la muestra M1, se observa una disminución en H_c a 147.14 Oe, al igual que M_s disminuye a 89.83 emu/g. La disminución en la coercitividad se puede atribuir a la obtención de tamaños de partícula menores al emplear el PAA250k, sin embargo, esto también implica una penalización de la magnetización de saturación debido a que, a pesar de la presencia de monodominios, éstos tienen mayor resistencia a orientarse bajo el campo magnético aplicado durante la medición, debido a la adsorción superficial que comienza a presentarse con esta concentración de polímero que recubre a las nanopartículas. Este hecho se observa de forma notoria al incrementar la concentración de polímero a 2% p para M2, donde H_c disminuye a 38.56 Oe y M_s alcanza 41.2 emu/g; nuevamente, se confirma el hecho de que el polímero contribuye a la formación de monodominios debido a la baja coercitividad que conlleva a propiedades superparamagnéticas, sin embargo, la magnetización de saturación se reduce a 41.2 emu/g.

Para el caso de M3 con 3% p de PAA250k, la coercitividad disminuye aún más, a 21.18 Oe, hecho que podría estar en concordancia con Lin y sus colaboradores (84), que determinaron un aproximado de 3.5% p de PAA250k parcialmente ideal para obtener dispersiones estables de nanopartículas, ya que esta baja coercitividad de 21.18 Oe está muy cercana a cero, lo cual a pesar de la magnetización de saturación de 39.47 emu/g, indica la presencia de monodominios y propiedades superparamagnéticas.

En la muestra M4 con 4% p de PAA250k, la coercitividad presenta un incremento respecto a la tendencia presentada de M1 a M3, con un valor de 57.43 Oe, y una disminución aún mayor de la magnetización de saturación, mostrando un valor de 33.53 emu/g. Este comportamiento puede relacionarse con lo mencionado anteriormente del trabajo de Lin y colaboradores (84), donde al alcanzar la cantidad óptima para adsorber al polímero en la superficie de las nanopartículas, comienza a aglomerarse, afectando posiblemente la estabilidad y por ende, las propiedades magnéticas. A pesar de este cambio, la forma del ciclo de histéresis no se ve afectada, presentándose de igual forma un comportamiento ferromagnético suave con posibles propiedades superparamagnéticas. Otro aspecto a considerar en este punto, es que una concentración de polímero que excede el límite óptimo de estabilidad, es que las fases cristalinas posiblemente tiendan a formar fases mayoritarias de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, disminuyendo el contenido



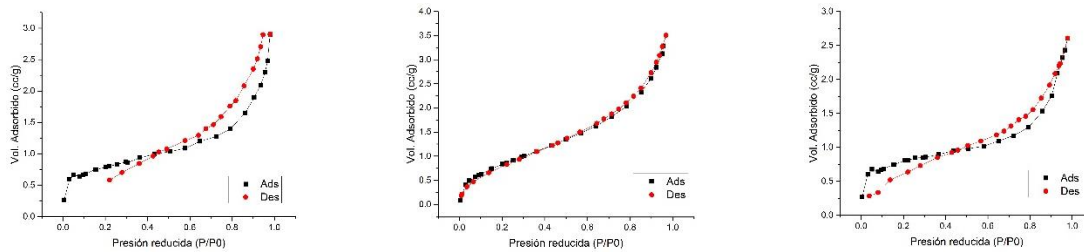
de Fe⁰ debido a que durante la síntesis impidió la difusión de las especies precursoras para formar núcleos estables envueltos en el polímero.

Finalmente, en la muestra M5 con 5% p de PAA250k, se observa una disminución aún mayor de la magnetización de saturación, con un valor de 16.6 emu/g. La coercitividad presentó una disminución a 32.19 Oe, lo cual podría interpretarse como una posible disminución de tamaños de partícula, dado que implicaría la presencia de monodominios, sin embargo, al analizar el valor de la magnetización de saturación, se puede inferir que la concentración de polímero es excesiva al impedir la orientación de los monodominios presentes en esta muestra. De igual forma, puede relacionarse con lo observado en SEM, donde se ubicaban aglomerados sumamente grandes de partículas encapsuladas en masas de polímero.

3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂

La realización de las mediciones para esta caracterización constituyeron una seria problemática debido a las numerosas pruebas que se requirieron para determinar la condición óptima de desgasificación de las muestras, empleando distintos intervalos de tiempo y temperatura. El procedimiento descrito en la sección 2.3.4. FISISORCIÓN DE N₂ resultó ser el idóneo para la obtención de los resultados que se describirán posteriormente, sin embargo no proporcionó la óptima condición para la totalidad de las muestras medidas. Cabe señalar que se siguieron las recomendaciones proporcionadas por el fabricante Quantachrome Instruments (148), que a su vez están en concordancia con las guías proporcionadas por BS 4359-1:1996, ISO 9277:1995 y BS EN ISO 18757. De igual manera, otra dificultad presentada en el caso específico de la elaboración de isotermas de adsorción-desorción de N₂, es el hecho de que en la literatura publicada sobre esta técnica aplicada a esta ruta de estabilización pre síntesis es escasa, y además, se carece de detalles suficientes para replicar la medición.

Los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para las muestras M1 1% p PAA250k, M4 4% p PAA250k Y M5 5% p PAA250k se exteriorizan en la **Figura 3.14**. Estas muestras representaron problemas en la determinación del área superficial específica mediante BET; las causas pueden ser diversas, sin embargo se atribuye principalmente a una mala difusión del polímero en la superficie de las muestras, y a una desgasificación incompleta, tal como puede observarse en los ciclos de adsorción y desorción, donde repentinamente se realizan cruces antes de llegar al último punto de desorción. Los resultados de área superficial de estas isotermas fueron de 2.664 m²/g para M1 1% p PAA250k, 3.302 m²/g para M4 4% p PAA250k y 2.635 m²/g para M5 5% p PAA250k. De igual manera, para estas isotermas se evidenció una tendencia a obtener isotermas del tipo II según la clasificación de la IUPAC (149).



A)

B)

C)

Figura 3.14. Isothermas de adsorción-desorción de N₂. A) Muestra M1 preparada con 1% p PAA250k. B) Muestra M4 preparada con 4% p PAA250k. C) Muestra M5 preparada con 5% p PAA50k.

La **Figura 3.15** expone el tipo de isoterma de la muestra M2 preparada con 2% p de PAA250k. El tipo de isoterma que se obtiene es del tipo II, la cual pertenece a materiales macroporosos ($dp > 50$ nm) y se tiene una histéresis del tipo H3 que consiste en aglomerados de partículas en forma esférica o cúbica, con poros flexibles de morfología de tipo rendija. En la distribución de tamaño de poro (**Figura 3.15 A**) se puede observar que posee dos regiones (bimodal) con una parte en menor proporción, que pertenece a materiales mesoporosos (2 nm-50 nm), y la que predomina pertenece a materiales macroporosos (>50 nm).

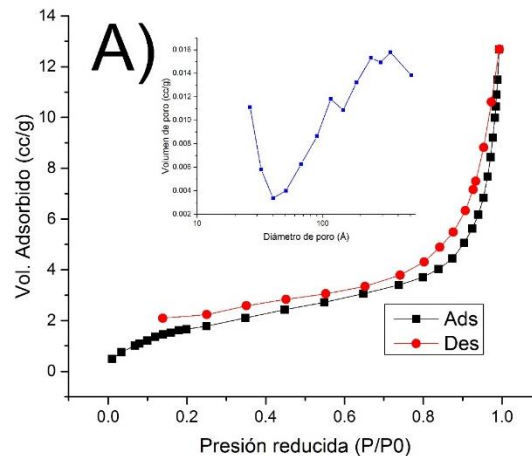


Figura 3.15. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para la muestra M2 preparada con 2% p PAA250k. A) Distribución de tamaño de poro.

Se puede observar en la isoterma que la curva de desorción no termina completamente su ciclo, lo cual podría atribuirse a que no fue suficiente la cantidad de muestra para esta técnica, donde lo ideal es suministrar alrededor de 2.5 g de muestra, por lo que el N₂ no se adsorbe ni desorbe completamente en el material; otra causa, que también podría ser válida, es que parte del gas

adsorbido pudo haber quedado atrapado en la estructura del material, por lo cual no podría desorberse por completo.

En la **Tabla 3.8** se presentan los datos de las principales propiedades obtenidas para la muestra M2.

Tabla 3.8. Principales propiedades de la muestra M2 2% p PAA250k

Muestra	Área superficial [m ² /g]*	Volumen de poro [cc/g]*	Tamaño de poro [Å]**
M2 2% p PAA250k	7.0163	0.016128	91.9451

*El área superficial y el volumen de poro son calculados mediante la ecuación de BET. **La distribución de tamaños de poro se calcula mediante el método BJH basada en la ecuación de Kelvin.

La **Figura 3.16** presenta la isoterma de adsorción de N₂ para la muestra M3 preparada con 3% p de PAA250k. Se observa que también presenta una forma perteneciente al tipo II de isotermas, correspondientes a materiales macroporosos y con un ciclo de histéresis del tipo H3. La distribución de tamaño de poro (**Figura 3.16 A**) muestra dos regiones, donde hay una mayor cantidad de diámetros macroporosos.

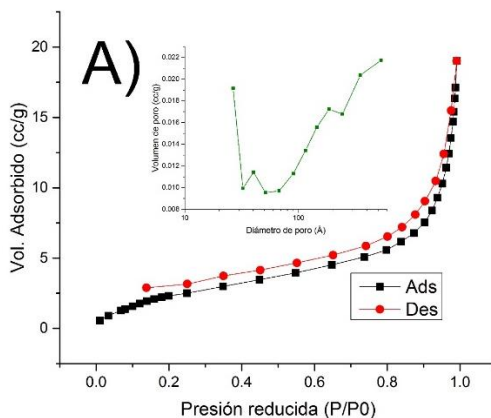


Figura 3.16. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para la muestra M3 preparada con 3% p PAA250k. A) Distribución de tamaño de poro.

En esta isoterma se observa que la curva de desorción tampoco cerró completamente, lo cual puede atribuirse a las dos causas descritas anteriormente en la curva de adsorción-desorción de la muestra M2, debidas a la posible captura del gas atrapado en la estructura del material o bien, debido a la cantidad de muestra empleada para la medición.



Tabla 3.9. Principales propiedades de la muestra M3 3% p PAA250k

Muestra	Área superficial [m ² /g]*	Volumen de poro [cc/g]*	Tamaño de poro [Å]**
M3 3% p PAA250k	10.6612	0.023827	89.3977

*El área superficial y el volumen de poro son calculados mediante la ecuación de BET. **La distribución de tamaños de poro se calcula mediante el método BJH basada en la ecuación de Kelvin.

Realizando un comparativo de los resultados obtenidos en general, de las isotermas de adsorción, puede apreciarse que todas tienden a un comportamiento típico de una isoterma del tipo II. Para el caso de la muestra M1 con 1% p de PAA250k, se observa un área superficial estimada de 2.664 m²/g, donde posteriormente, al aplicar 2% p de PAA250k en la muestra M2, se da un incremento en el área superficial a 7.0163 m²/g. Una primera explicación de este fenómeno puede inferirse en función del grado de recubrimiento del PAA250k sobre la superficie de las nanopartículas, donde posiblemente para la muestra M2, resultó en una distribución de poros irregular y no flexible que pudo impedir la desorción completa del N₂ durante la medición.

Posteriormente, para la muestra M3 preparada con 3% p de PAA250k, se observa un incremento aún mayor del área superficial, a un valor de 10.6612 m²/g, el mayor obtenido en las mediciones realizadas. Este aumento puede atribuirse a que el incremento del PAA250k modificó el tipo de poro, así como también implicaría una posible disminución en los tamaños de partícula que pudo incrementar el área superficial de esta muestra en particular.

En el caso de la muestra M4 con 4% p de PAA250k, se obtuvo una tendencia aproximada a una isoterma del tipo II, aunque se efectuó el cruce de la curva de desorción con la curva de adsorción en algunos puntos. El área superficial presentó una disminución a un valor de 3.302 m²/g, lo cual puede evidenciar el hecho de que la concentración de polímero posiblemente modificó aún más la estructura de los poros, generando un área superficial menor a las anteriores.

Para la muestra M5 preparada con 5% p de PAA250k, el valor del área superficial disminuyó a 2.635 m²/g, debido a la alta concentración de polímero, dado que pudo haber bloqueado una mayor cantidad de poros superficiales (79), que originalmente en las muestras anteriores eran accesibles para el nitrógeno.

Es recomendable contar con un área superficial alta y con una distribución de poros pequeña, sin embargo, si el tamaño de poro es demasiado pequeño, la resistencia difusional se convierte en un problema, en especial cuando las NZVI son aplicadas en remediación de acuíferos, dado que se inhibiría la interacción entre la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos con las especies contaminantes. Por lo tanto, hay un intercambio entre el área superficial efectiva, sitios reactivos y estabilidad de las nanopartículas, donde debe atenderse a un balance adecuado entre estas propiedades para la aplicación deseada, y para el caso de la presente investigación, la muestra M3 con 3% p de PAA250k arroja buenos resultados en cuanto a su área superficial y distribución de poros.

3.5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE XPS

El método descrito en la sección 2.3.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS), se aplicó a la serie de muestras desde M1 con 1% p PAA250k hasta M5 con 5% p PAA250k, sin embargo, durante las mediciones se descartaron todas aquellas que no proporcionaron buenos resultados en los conteos de alta resolución. El principal interés de la aplicación de esta técnica constituyó el hecho de que la literatura reportada, en general, no presenta un análisis detallado de las contribuciones de las distintas especies químicas que se despliegan en la superficie de las nanopartículas que son objeto de estudio de la presente investigación.

Los resultados que se obtuvieron para M1 con 1% p de PAA250k fueron los empleados para los modelos que a continuación se describen.

En la **Figura 3.17** se presenta el espectro del nivel Fe 2p, con las contribuciones de cada especie química presente en la muestra M1. Para realizar la cuantificación y deconvolución de las señales, se empleó el método descrito por Bieseinger et al (150), el cual busca solucionar algunas de las principales problemáticas que se presentan en el análisis del hierro, que ostenta estructuras de multiplete debido a que tanto el Fe²⁺ como el Fe³⁺ tienen electrones *d* desapareados. Dicho método parte de una aproximación semiempírica que determina la suma de los fotoelectrones para cada estado químico, lo cual puede ser relacionado directamente con el porcentaje de cada estado en la superficie de la muestra.

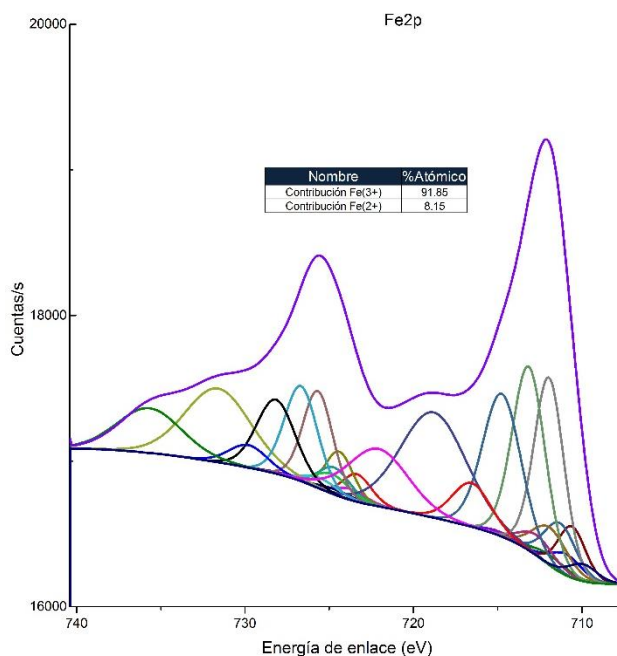


Figura 3.17. Espectro de XPS del nivel Fe2p con sus respectivas deconvoluciones y cuantificación de especies para la muestra M1.

Los picos que generalmente se presentan para analizar las contribuciones de los distintos óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, consisten en ajustar las contribuciones de cada especie a los siguientes intervalos (87) (138) (143) (75) (151):

- 706.8-707.1 eV: Fe⁰.



- 708.0-708.3 eV: Fe₃O₄.
- 709.4-709.7 eV: FeO.
- 710.3-710.4 eV: Fe³⁺-óxidos.
- 710.7-710.9 eV: Fe₂O₃.
- 711.3-711.9 eV: FeOOH.

La principal complicación que se presentó al elaborar las deconvoluciones presentadas en la **Figura 3.17** se observó en las especies Fe³⁺, dado que diversos compuestos con dicho estado de oxidación tienen un rango similar en las energías de enlace así como también en las formas de los picos y en la intensidad de las señales satélite. De igual forma se presentó la superposición del satélite del Fe³⁺ con la porción del Fe 2p_{1/2} (723.9 eV) del Fe⁰ y Fe²⁺, lo cual generó que distintas especies de Fe³⁺ se ocultaran.

Así mismo, la presencia de Fe⁰ no se observó en la medición, esto debido a que posiblemente dicha fase se encuentra a una profundidad mayor de 10 nm, aunado al efecto de recubrimiento del polímero sobre la superficie de las nanopartículas.

El resultado de la cuantificación proporcionó un valor mayoritario de 91.85% de contenido de especies de Fe³⁺, comparado contra el 8.15% de especies de Fe²⁺. Este resultado está en concordancia a lo observado mediante XRD, donde la intensidad de las fases de Fe³⁺ fue mayor a las de Fe²⁺.

La **Figura 3.18** muestra las deconvoluciones obtenidas del espectro de O1s. La mayor contribución se encontró en el Fe(OH)₃, donde es importante señalar que la presencia de los grupos OH puede sugerir que el hierro oxidado que está presente, está mayoritariamente en la forma del FeOOH (75), lo cual estaría en concordancia con la cuantificación obtenida del nivel Fe 2p. La presencia de H₂O adsorbida (16.28%) se debe a la interacción de la humedad con la muestra debido a la falta de una precámara aislada para montar inmediatamente la muestra a analizar. El 6.33% atribuido a los grupos C=O y -COOH, muestran un primer indicio de la interacción entre el PAA250k y la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos de las nanopartículas; el PAA250k posee múltiples asignaciones que pueden incluir los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, donde los últimos representan los principales grupos de anclaje que se coordinan sobre la superficie del metal para inhibir la agregación de las nanopartículas.

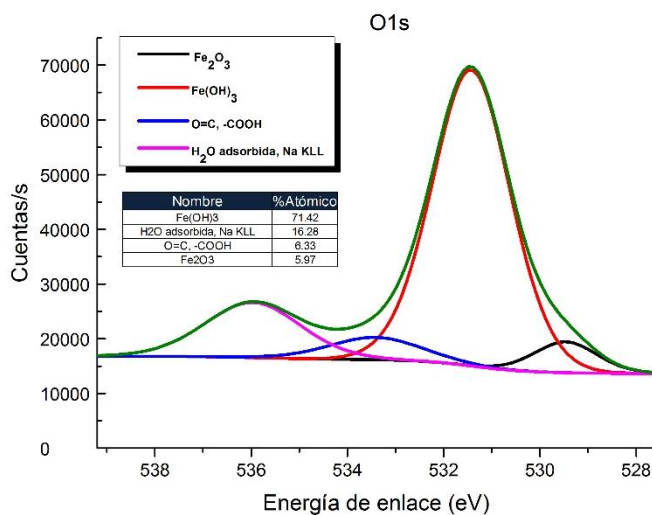


Figura 3.18. Espectro de XPS del nivel O1s con sus respectivas deconvoluciones y cuantificación de especies para la muestra M1.

El espectro del nivel C 1s se presenta en la **Figura 3.19**. La presencia del enlace C-C (56.6%) puede atribuirse al PAA250k que se encuentra entorno a las nanopartículas formando una película, pero que no se encuentra quimisorbido en la superficie.

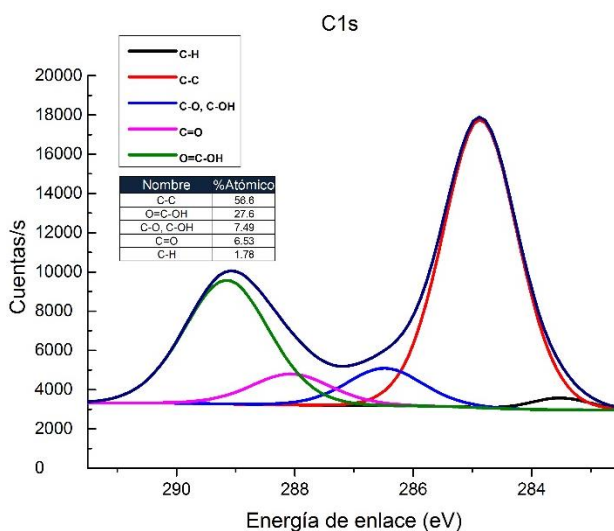


Figura 3.19. Espectro de XPS del nivel C1s con sus respectivas deconvoluciones y cuantificación de especies para la muestra M1.

Por otra parte, la presencia del grupo –COOH (27.6%), que es el principal medio de unión con los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, implica una quimisorción entre el PAA250k y las nanopartículas. Esta cuantificación en específico, permitiría suponer que la quimisorción se efectuó posiblemente a través de quelantes monodentados, bidentados y puentes bidentados (**Figura 3.20**); inclusive, podría presentarse que el PAA250k formara puentes de hidrógeno interactuando con la superficie de las nanopartículas (87). Este tipo de quelantes han sido corroborados de forma breve y parcial a través de análisis de los espectros infrarrojos de muestras recubiertas, sin embargo los picos característicos no son muy claros; por esta razón se aprovechó el potencial de la técnica de XPS para ampliar este aspecto pocas veces tratado en las publicaciones.

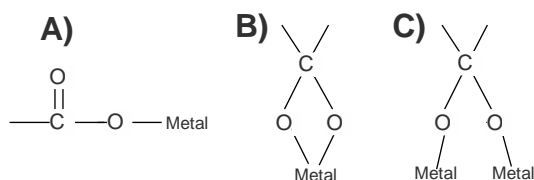


Figura 3.20. Posibles tipos de quelantes presentes en la unión del PAA250k con las NZVI. A) Quelantes monodentados. B) Quelantes bidentados. C) Puentes bidentados.

En la **Figura 3.21** se muestra una representación de la posible estructura que integra el recubrimiento de PAA250k entorno a las nanopartículas, donde los enlaces primarios estarían constituidos por los anclajes de los grupos –COOH-, que permiten la formación de los quelantes entre los distintos tipos de óxidos y oxi-hidróxidos superficiales, y los enlaces secundarios, que se presentarían como puentes de hidrógeno; y finalmente, dentro de la capa de óxidos, se tendría contenido el Fe⁰, el cual sólo pudo ser observado en los resultados de XRD y evidenciado en las propiedades magnéticas, debido al recubrimiento del PAA250k sobre la superficie de la muestra.

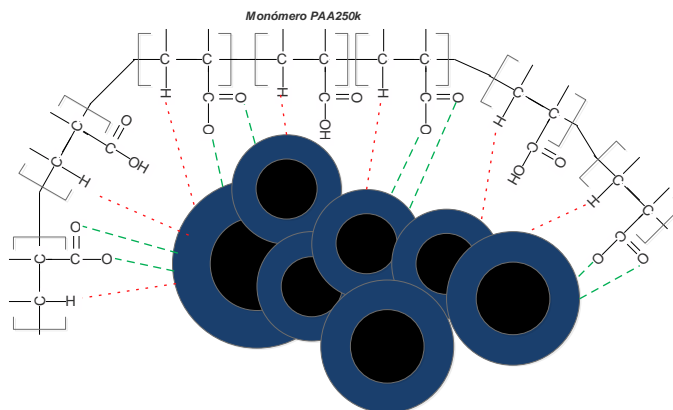


Figura 3.21. Representación esquemática del recubrimiento de PAA250k sobre la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro.

3.6. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA MEDIANTE DLS

Las mediciones obtenidas con DLS proporcionan distribuciones de diámetros promedio de partícula ponderados en % número, donde cada porcentaje corresponde a un diámetro promedio determinado en la medición.

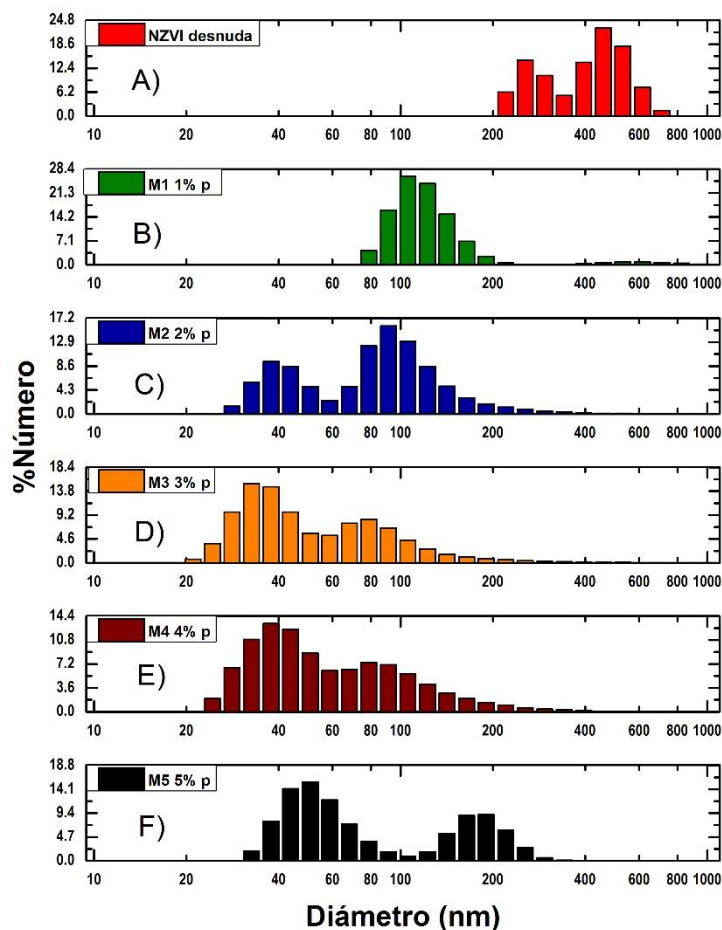


Figura 3.22. Distribución de tamaños de partícula de las muestras sintetizadas: A) NZVI desnuda, B) M1 1% p PAA250k, C) M2 2% p PAA250k, D) M3 3% p PAA250k, E) M4 4% p PAA250k, F) M5 5% p PAA250k.

Para facilitar la visualización del comportamiento que provoca el recubrimiento polimérico sobre las muestras, se presentan los histogramas de la **Figura 3.22**. La muestra NZVI desnuda (**Figura 3.22 A**) exhibe una distribución bimodal de tamaños extremadamente grandes, en el intervalo de 200-800 nm, esto debido a las intensas fuerzas de atracción magnética que poseen, como pudo observarse a partir de los resultados de VSM (91.9 emu/g), lo cual impide mantener partículas aisladas de menor tamaño.



En el caso de la muestra M1 con 1% p de PAA250k (**Figura 3.22 B**), se observa un primer cambio claramente influenciado por el polímero. Este cambio indica que la presencia del PAA250k disminuyó de forma notable los tamaños de partícula, en tamaños dentro del intervalo de 80-200 nm. De igual manera, esta primer disminución en la distribución de tamaños de partícula expone el hecho de que la carga del polímero contribuye a formar núcleos estables que posteriormente crecen hasta alcanzar el límite superficial de difusión permitido por el PAA250k, hasta formar aglomerados estabilizados mediante repulsión estérica de los grupos funcionales del polímero.

Para la muestra M2 con 2% p de PAA250k (**Figura 3.22 C**), se observa una distribución bimodal en el intervalo de 30-200 nm, con la mayor proporción de partículas dentro de 80-100 nm. El cambio experimentado en esta muestra manifiesta que la concentración de PAA250k está recubriendo posiblemente la totalidad de las partículas dispersadas, lo cual se atribuye a que los grupos funcionales comienzan a anclarse en la superficie de las partículas, sin embargo, durante la síntesis, la proporción no fue suficiente para formar una red completa de polímero en el medio de reacción.

Analizando la muestra M3 con 3% p de PAA250k (**Figura 3.22 D**), presenta una tendencia similar a la preparada con 2% p de PAA250k, sin embargo, se puede apreciar un aumento de la proporción de partículas dentro del intervalo de 20-40 nm, con un mínimo porcentaje de partículas en el intervalo de 100-200 nm. Este comportamiento constata la tendencia del PAA250k a ser anclado en una mayor proporción de partículas, lo cual permite a su vez una disminución en la distribución de tamaños y posiblemente a una mejor estabilidad que posteriormente se verificará mediante ELS. En este punto, también resultó de interés observar que al comparar los resultados de esta técnica con XRD, VSM y la isoterma de adsorción-desorción de N₂, se tendrían partículas pequeñas, reactivas por las fases cristalinas presentes, con un área superficial de 10.6612 m²/g, y además, aún con suficientes propiedades magnéticas (39.47 emu/g), lo cual en conjunto le conferiría propiedades destacables debido a la facilidad con que podrían orientarse bajo un campo eléctrico aún con el recubrimiento polimérico.

Posteriormente, para la muestra M4 preparada con 4% p de PAA250k (**Figura 3.22 E**), se observa el mismo comportamiento que en la muestra M3, sin embargo, se tiene una diferencia sutil en los tamaños de partícula, apareciendo un ligero incremento en los tamaños en el intervalo de 40-60 nm. A pesar de presentar la misma tendencia que en el caso de M3 en cuanto a distribución de tamaños de partícula, se puede corroborar que en este punto la carga de polímero sobre la superficie de las nanopartículas comienza a ser excesiva, lo cual confiere propiedades que comienzan a ser afectadas debido a que el porcentaje de PAA250k aplicado comenzó a inhibir la formación de núcleos estables durante la etapa de síntesis. Este hecho se corrobora parcialmente en lo observado durante la isoterma de adsorción-desorción de N₂ al complicar su desgasificación y presentar un área superficial de 3.302 m²/g, y una disminución en la magnetización de saturación a 33.53 emu/g.

Finalmente, en la distribución de tamaños de partícula para la muestra M5 con 5% p de PAA250k (**Figura 3.22 F**), se aprecia una distribución de tamaños bimodal marcada, con la mayor parte de



partículas dentro del intervalo de 30-80 nm, y otra proporción de partículas dentro del intervalo de 150-220 nm. Esta distribución de tamaños de partícula indica una carga excesiva de polímero, debido a que formó superficies compactas que inhibieron la formación de núcleos estables, además de propiciar el crecimiento de aglomerados aún mayores debido a la distribución irregular de PAA250k entorno a las partículas.

Para el cálculo del diámetro de partícula promedio de cada muestra, los datos de cada medición realizada se emplearon en las siguientes funciones de promediación (152):

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (3.1)$$

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \quad (3.2)$$

$$D_z = \frac{\sum n_i D_i^5}{\sum n_i D_i^4} \quad (3.3)$$

$$IPD = \frac{D_w}{D_n} \quad (3.4)$$

Donde D_n es el diámetro promedio en número, D_w es el diámetro promedio en peso, D_z es el diámetro promedio en "Z"; n_i es el % número de partículas con un diámetro promedio D_i y el IPD representa el índice de polidispersidad. En la **Tabla 3.10** se muestran los cálculos realizados con las funciones de promediación.

Tabla 3.10. Diámetros promedio calculados.

Muestra	Diámetro promedio [nm]			IPD
	D_n	D_w	D_z	
NZVI desnuda	400.34	416.11	425.37	0.96
M1 1% p PAA250k	140.75	223.20	436.70	0.63
M2 2% p PAA250k	90.66	110.43	253.17	0.83
M3 3% p PAA250k	61.36	80.15	127.65	0.76
M4 4% p PAA250k	69.38	85.02	116.61	0.83
M5 5% p PAA250k	99.47	108.57	131.44	0.89

De los tres tipos de diámetro, el D_n representa el principal punto de partida para el análisis de las dispersiones de partículas, dado que corresponde a un análisis de la distribución de partículas en función de su concentración. El D_z es un cálculo basado en la intensidad de la dispersión de luz sobre las partículas suspendidas, directamente relacionado con la función de correlación; en el caso del D_w parte del supuesto que todas las partículas son esféricas, homogéneas, con propiedades ópticas bien definidas y que no existe error en la distribución de intensidad. De este modo, el D_n



derivado de la distribución de intensidades es uno de los mejores métodos con propósitos de comparación (153).

A partir de los resultados presentados en la **Tabla 3.10** se observa una tendencia análoga a la explicación previamente realizada respecto al comportamiento de las distribuciones de tamaños de partícula de la **Figura 3.22**. El diámetro promedio de partícula para la muestra NZVI desnuda corresponde a los mayores tamaños registrados en las mediciones, con un promedio de 400.34 nm. De igual forma, el IPD muestra un grado de polidispersidad cercano a 1, lo cual está en concordancia con los distintos aglomerados de gran tamaño presentes en dicha muestra. Para el caso de la muestra M1 1% p PAA250k, se observa la disminución de tamaños de partícula a 140.75 nm en promedio, con un IPD de 0.63, lo cual también indica que el PAA250k contribuyó a crear una dispersión de tamaños más estrecha. Al incrementar la concentración de polímero a 2% p de PAA250k en la muestra M2, se presentó la formación de una distribución bimodal de tamaños, lo cual se refleja en el IPD de 0.83, que indicaría la disminución aún mayor en los tamaños de partícula, a 90.66 nm en promedio, pero aún sin lograr un completo recubrimiento entorno a la superficie de la muestra.

En la muestra M3 con 3% p de PAA250k se presentó el menor tamaño de partícula, con un promedio de 61.36 nm y un IPD de 0.76, lo cual indica que el polímero estabilizó en buena medida la superficie de las nanopartículas, debido a la presencia de distintos puntos de anclaje, quelantes, que permitieron obtener esta distribución de tamaños menor a las anteriores.

Posteriormente, para la muestra M4 preparada con 4% p de PAA250k, se registró un tamaño promedio de partícula de 69.38 nm con un IPD de 0.83. Así como en el histograma de distribución de tamaños se observó la misma tendencia que en la muestra M3, con sutiles variaciones en los porcentajes, al calcular el tamaño de partícula promedio se puede pensar en que se aproxima al punto en el cual el PAA250k comienza a obstaculizar la estabilización y por ende, el efecto del polímero gradualmente es contraproducente ya que impide la formación de núcleos estables.

Así, al llegar a la concentración de 5% p de PAA250k en la muestra M5, el tamaño promedio de partícula incrementa a 99.47 nm, conllevando de igual forma un aumento en el IPD, al valor de 0.89. Este resultado muestra la tendencia registrada en el histograma de distribución de tamaños al apreciarse una distribución bimodal con un crecimiento de tamaños, debido a la alta concentración de PAA250k, que impidió la formación de núcleos estables, resultando en agregados grandes de partículas.

3.7. RESULTADOS DE ESTABILIDAD MEDIANTE ELS

En la **Figura 3.23** se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de potencial ζ respecto al pH.

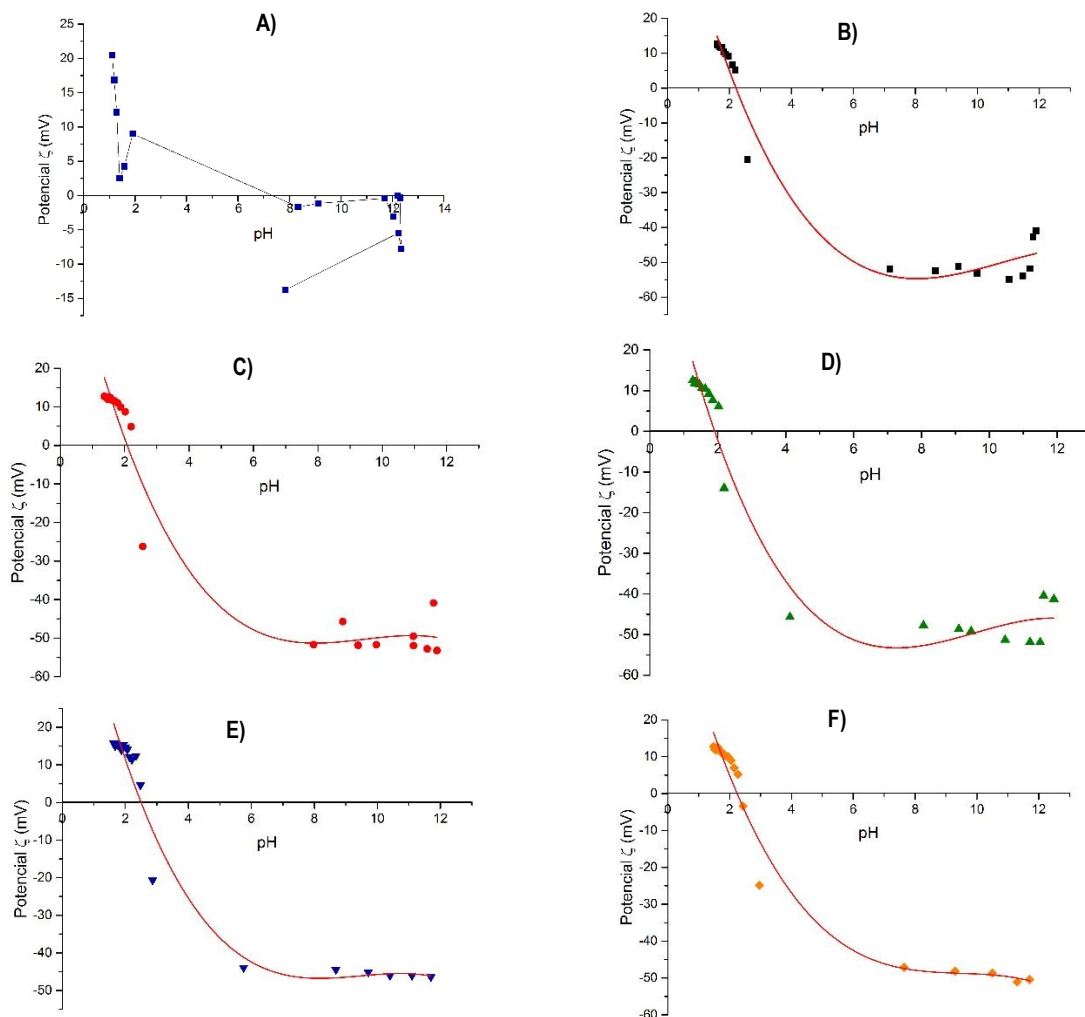


Figura 3.23. Potencial ζ en función del pH: A) NZVI desnuda, B) M1 1% p PAA250k, C) M2 2% p PAA250k, D) M3 3% p PAA250k, E) M4 4% p PAA250k, F) M5 5% p PAA250k.

Para el caso de la muestra de NZVI desnuda (**Figura 3.23 A**), se presentó una tendencia en su totalidad inestable, lo cual constituyó un fenómeno esperado debido a los resultados de las técnicas anteriores de la presente sección, que determinaron una alta dispersión de tamaños mayores a 100 nm, con una magnetización de saturación de 91.9 emu/g. Se observa que el comportamiento del potencial ζ está dentro del intervalo de inestabilidad coloidal que comprende valores de ± 30 mV (154).



Las tendencias observadas en las muestras con recubrimiento (**Figura 3.23 B-F**) presentan un comportamiento particular que se diferencia drásticamente de la observada en la muestra NZVI desnuda. Todas las tendencias de las muestras recubiertas con PAA250k se ajustaron a modelos de polinomios cúbicos. En la muestra M1 1% p PAA250k (**Figura 3.23 B**) se observa que permanece estable a valores de pH mayores a 3.8, y debajo de este valor la muestra presentaría problemas de estabilidad, dado que como se mencionó anteriormente, la zona de inestabilidad de dispersiones comprende un rango de valores de potencial ζ de ± 30 mV. El punto iso eléctrico (IEP) se encuentra en un pH de 2.2.

En la muestra M2 2% p PAA250k (**Figura 3.23 C**) se manifiesta una ligera disminución en los valores del potencial ζ , lo cual es evidente en el intervalo de pH de 8 a 12. Esta muestra presenta estabilidad a valores mayores de pH de 3.8, y el IEP se encuentra en un pH de 2.05. Este ligero desplazamiento en el IEP sería un indicativo de una mejora en el recubrimiento polimérico, dado que el IEP es una medida del punto en el cual un sistema disperso es menos estable.

Para el caso de la muestra M3 con 3% p de PAA250k (**Figura 3.23 D**) se presenta un ligero incremento en los valores de potencial ζ y una mejor definición de la curvatura ascendente que interseca en el IEP de 1.95. La estabilidad de esta muestra estaría por encima de valores de pH de 3.4, lo cual constituye un incremento respecto a lo observado en las muestras M1 y M2.

Continuando con el análisis, para la muestra M4 con 4% p de PAA250k (**Figura 3.23 E**) puede observarse una ligera mejor definición del comportamiento del potencial ζ en la región de pH de 8.5 a 12. Sin embargo, la región de estabilidad se localizaría por encima del valor de pH de 4.4. El IEP se interseca en un valor de 2.5. Este comportamiento se puede atribuir a que el PAA250k al 4% p propicia una reducción en la región de estabilidad de la dispersión de nanopartículas.

La muestra M5 al 5% p de PAA250k (**Figura 3.23 F**) exhibe una tendencia similar a la muestra M4, donde la región de estabilidad estaría localizada en valores mayores a un pH de 4.2, con un IEP ubicado en un pH de 2.35. Esta muestra en particular presentó la región más reducida de pH donde permanece estable, debido a la alta concentración de PAA250k.

El comportamiento observado con una tendencia similar en las muestras M1 a M5, se atribuye a que el PAA250k es un homopolímero, donde las cargas superficiales se encuentran en la misma relación a lo largo de la cadena polimérica, por lo cual los potenciales ζ son parecidos entre sí. Sin embargo, las diferencias radican al precisar el análisis a través de los puntos IEP, donde se neutralizan totalmente las cargas impartidas por el PAA250k, y también mediante la visualización de la región de inestabilidad comprendida en el intervalo de ± 30 mV (155).

De este modo, para complementar el análisis, se muestra en la **Figura 3.24** las curvas de potencial ζ en función de la concentración de electrolito, las cuales fueron ajustadas a una curva sigmoideal de Boltzmann. En estas gráficas se puede apreciar la capacidad de las muestras a someterse a distintas cargas de electrolito antes de alcanzar el IEP y entrar en la región inestable. En el caso de

la muestra NZVI desnuda (**Figura 3.24 A**) se tiene un resultado acorde a lo observado en la curva de potencial ζ en función del pH, dado que sufre desplazamientos en diversas direcciones debido a la poca estabilidad de la dispersión.

Las muestras que manifiestan la menor resistencia a la influencia del polielectrolito y por ende, son más susceptibles a alcanzar el IEP y perder la carga superficial impartida por el PAA250k, corresponden a la muestra M4 4% p PAA250k (**Figura 3.24 E**) y a la muestra M5 5% p PAA250k (**Figura 3.24 F**); en el caso de la muestra M4, se requiere una concentración de electrolito de 0.7 g/L, y en la muestra M5, de 0.65 g/L.

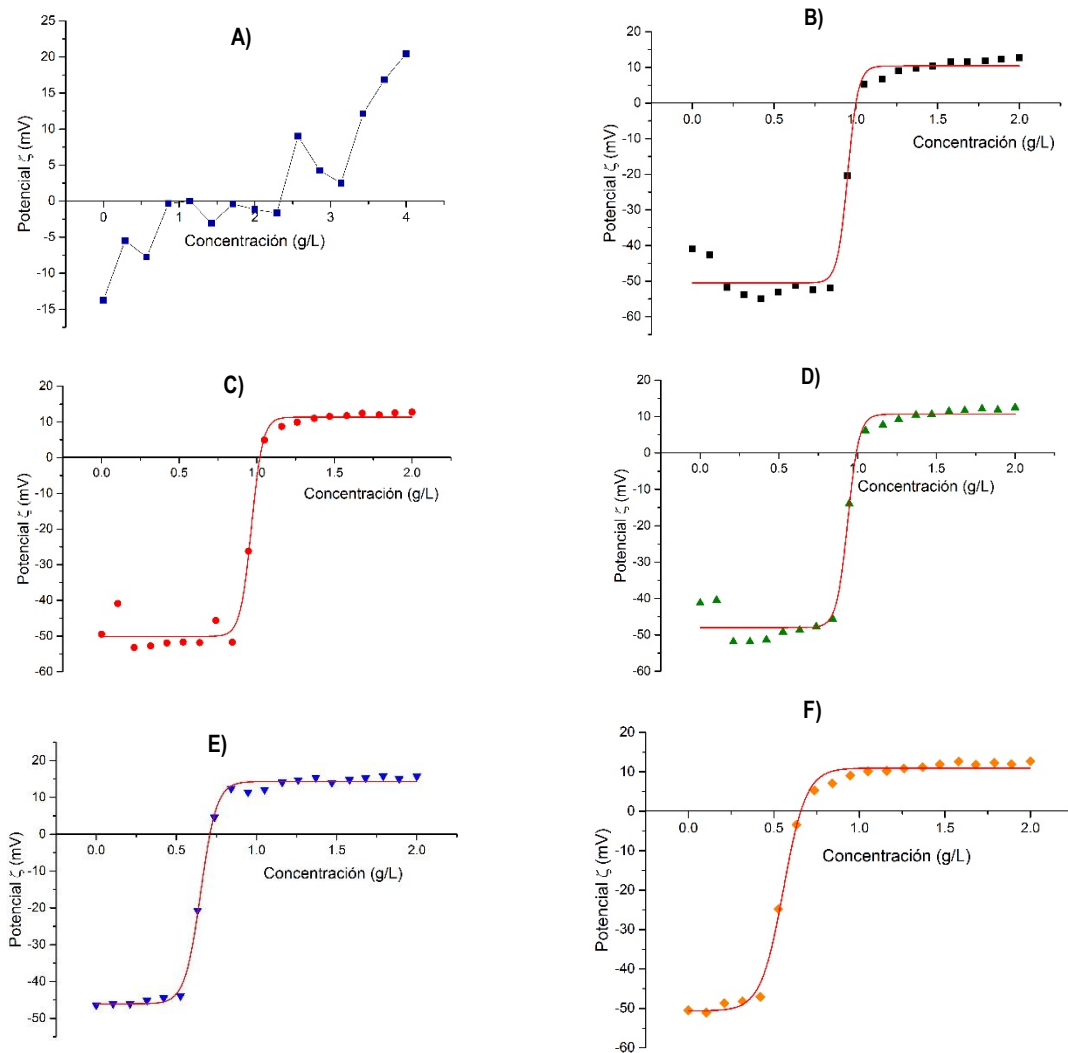


Figura 3.24. Potencial ζ en función de la concentración de electrolito: A) NZVI desnuda, B) M1 1% p PAA250k, C) M2 2% p PAA250k, D) M3 3% p PAA250k, E) M4 4% p PAA250k, F) M5 5% p PAA250k.

La movilidad electroforética, que está inmiscuida en la medición del potencial ζ a través de la ecuación de Henry, aporta otro ángulo adicional para visualizar el panorama completo del comportamiento de la estabilidad de una dispersión de partículas. Para ello, se presenta la **Figura 3.25**, en la cual se ajustaron las curvas a modelos de polinomios cúbicos. La muestra NZVI desnuda (**Figura 3.25 A**) presenta una movilidad cercana a un valor de cero, lo cual corresponde a lo observado en su comportamiento inestable en el potencial ζ . Las muestras M1 a M5 revelan un comportamiento similar entre sí en términos de movilidad, debido a la carga superficial impartida por el PAA250k. El análisis resulta análogo al presentado en la **Figura 3.23**, y aunque en apariencia todas las muestras recubiertas con PAA250k cuentan con capacidad de movilización en un amplio intervalo de pH, las diferencias sustanciales entre cada una se hacen presentes con el contraste de sus IEP y de sus correspondientes valores de potencial ζ en la región estable. La movilidad que presentaron las partículas resulta favorable para desplazarlas a través de un campo eléctrico inducido, por lo cual para aplicaciones de remediación de agua resultaría en una ventaja; además, las propiedades magnéticas presentadas, con tendencia al superparamagnetismo, permitiría orientarlas con relativa facilidad mediante un campo magnético aplicado debido a la facilidad con que podrían orientarse en función de sus valores de coercitividad.

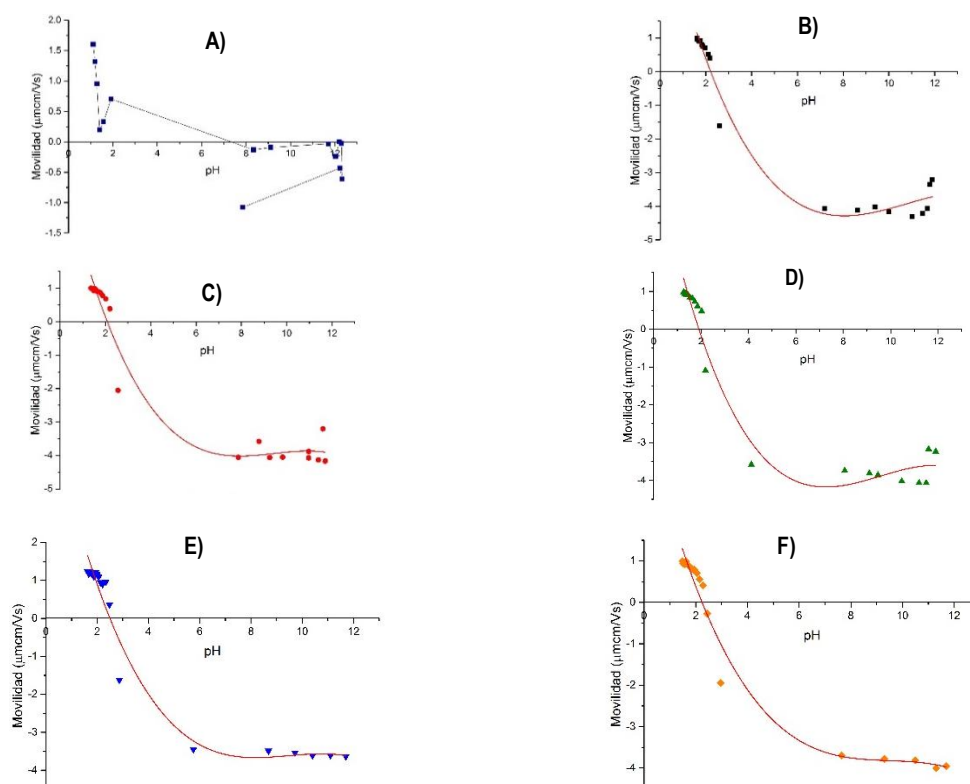


Figura 3.25. Movilidad electroforética en función del pH: A) NZVI desnuda, B) M1 1% p PAA250k, C) M2 2% p PAA250k, D) M3 3% p PAA250k, E) M4 4% p PAA250k, F) M5 5% p PAA250k.



Los resultados mostrados en la **Figura 3.26** presentan una visualización adicional del comportamiento del potencial ζ y del tamaño de partícula de forma simultánea en función del pH. Cabe mencionarse que los resultados de las mediciones simultáneas únicamente se emplean para conocer las tendencias, y los tamaños de partícula así como de los potenciales ζ no representan mediciones puntuales como se describió en los resultados de la **Figura 3.22** y de la **Figura 3.23**. Esta aclaración radica en el hecho de que cada medición simultánea de tamaños de partícula, pH y potencial ζ requieren de un amplio tiempo de medición (~7 horas) donde se aplica una diferencia de potencial continua provocando la magnetización de las muestras y su depósito en las terminales de la celda de medición, lo cual genera fluctuaciones principalmente en los tamaños de partícula; sin embargo este tipo de medición, como se mencionó anteriormente, resulta útil para conocer las tendencias cuando las muestras se someten a un tratamiento brusco.

Para la muestra M1 1% p PAA250k (**Figura 3.26 A**), se observa una tendencia a formar aglomerados de partículas grandes (1400 nm) después del IEP. En el intervalo de pH de 3 a 6, se puede observar un cambio en la tendencia del potencial ζ , debido al reordenamiento que sufre el PAA250k al neutralizar sus cargas; el efecto del reordenamiento no resulta suficiente para mantener menores tamaños de partícula, lo cual arrojaría un incremento de los tamaños después de alcanzar el IEP (pH=3.8). Así, la tendencia mostrada en M1 permite predecir que conforme la muestra se sometiera a la anulación de las cargas superficiales impartidas por el PAA250k, se prevé un incremento en los tamaños de partícula muy marcado.

En la muestra M2 con 2% p PAA250k (**Figura 3.26 B**), el incremento del PAA250k genera una disminución de los tamaños de partícula (260 nm). El intervalo de pH en el que se mantienen tamaños de partícula menores, se extiende hasta un valor aproximado de 4. Posteriormente, la muestra experimenta un crecimiento en los tamaños de partícula debido a que se alcanza el IEP (pH=2.4) y la carga del PAA250k es neutralizada.

El caso de la muestra M3 con 3% p PAA250k (**Figura 3.26 C**), se aprecia una disminución aún mayor de tamaños de partícula (200 nm), donde incluso después del IEP (pH=1.9) se conservan tamaños de partícula de aproximadamente 400 nm. Esta tendencia resulta favorable debido a que el PAA250k estaría permitiendo conservar tamaños de partícula reducidos inclusive después del rompimiento y reordenamiento de las cadenas al someterse a los efectos del medio.

La muestra M4 con 4% p PAA250k presentada en la **Figura 3.26 D** connota un incremento en los tamaños que se localizan después del IEP (pH=2.2), que se aprecia en los puntos dispersos en el intervalo de pH de 1.5 a 2. El cambio repentino que se observa en el potencial ζ al pasar de pH de 7 a un pH de 3.3, puede ser un indicativo de que el PAA250k experimentó cambios bruscos al desprenderse de la superficie de las partículas (**círculo rojo en Figura 3.26 D**), lo que conllevaría a un incremento de los tamaños de partícula debido a que ya no pudo fijarse en las partículas para mantenerlas dispersas.

Finalmente, en la muestra M5 con 5% p PAA250k, presentada en la **Figura 3.26 E** el IEP se localiza en un pH de 1.9, presentándose un mayor incremento en los tamaños de partícula (1000 nm) después del IEP. De igual forma, se observa un cambio brusco en el potencial ζ al pasar de un pH de 6.5, a uno de 2.2 (**círculo rojo en Figura 3.26 E**). Este fenómeno puede atribuirse a la carga excesiva de PAA250k, que al no haberse difundido adecuadamente en la superficie de las nanopartículas, generó aglomerados grandes de partículas que incluso, retomando los resultados de SEM (**Figura 3.12 D**), puede relacionarse el hecho de que el PAA250k saturó la muestra, perjudicando la dispersión de partículas.

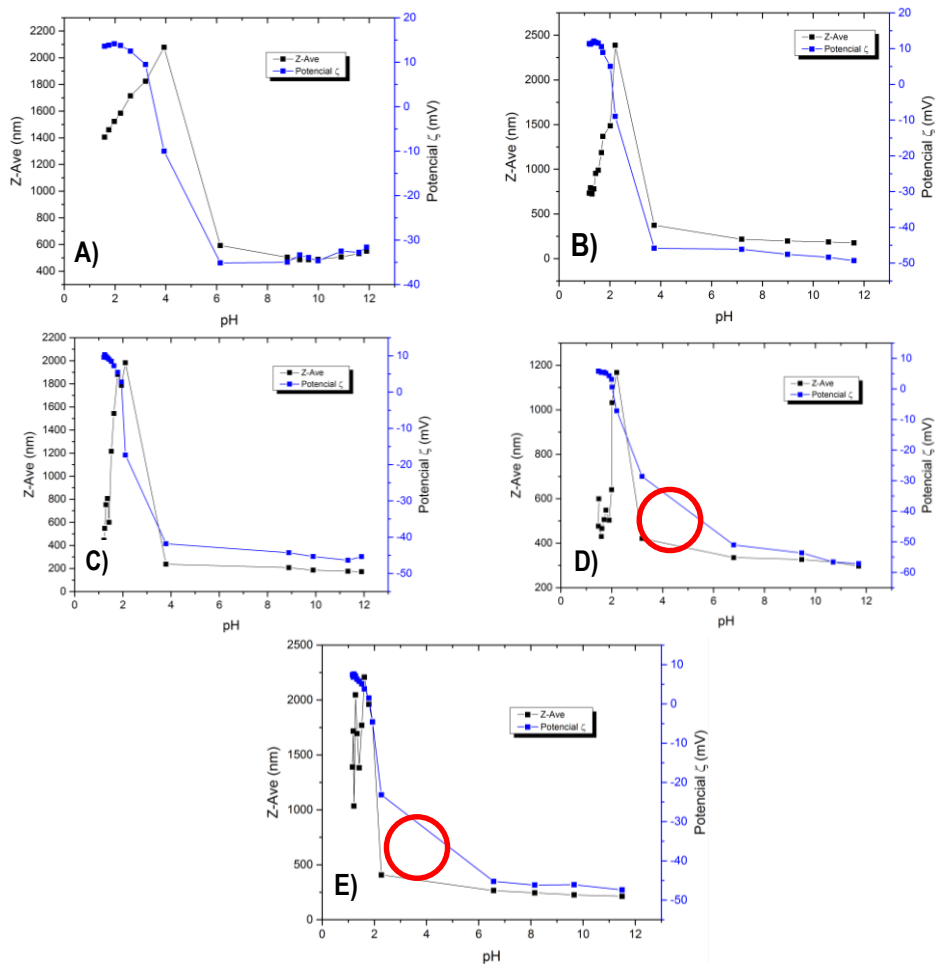


Figura 3.26. Potencial ζ y tamaño de partícula (Z-Ave) en función del pH: A) M1 1% p PAA250k, B) M2 2% p PAA250k, C) M3 3% p PAA250k, D) M4 4% p PAA250k, E) M5 5% p PAA250k.



3.8. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIANTE CV

Las curvas de densidad de corriente-potencial aportan información acerca de los procesos de transferencia de electrones del electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla. El uso de esta técnica a la interface del hierro con el electrolito proporciona información cualitativa acerca de las diferentes reacciones que involucran especies de Fe²⁺ y Fe³⁺.

Esta caracterización tuvo por objetivo determinar si los procesos de oxidación y reducción podían evidenciarse en las regiones anódica y catódica, comparándolo con resultados similares reportados en bibliografía. Cabe señalarse que para esta ruta de síntesis y el sistema empleado, no se tienen referencias que permitan corroborar puntualmente el resultado, sin embargo pueden realizarse analogías de acuerdo a los procesos redox reportados para partículas similares.

A partir de los resultados anteriores obtenidos de las distintas caracterizaciones, se adecuaron los electrodos con las tintas y pastas descritas en la sección **2.3.8. VOLTAMETRÍA CÍCLICA (CV)**.

En la **Figura 3.27** se muestra una primera visualización del comportamiento redox para la muestra M1 preparada con 1% p de PAA250k depositada en una Tinta 2, usando como electrolito 0.5 M KCl (medio neutro). El fenómeno que se tuvo por objetivo observar, consistía en que al aplicar el barrido de potencial suficientemente positivo para el electrodo de trabajo, provocara que las especies de Fe²⁺ se oxidaran, es decir, que un electrón fuera extraído para convertir las especies presentes en Fe³⁺ (dando como resultado la corriente anódica). Al ocurrir esto, la concentración de iones Fe²⁺ en la vecindad del electrodo de trabajo se incrementaría, así como también la corriente eléctrica, y por otra parte, la densidad de los iones Fe³⁺ aumenta. Cuando el barrido en la dirección positiva alcanza el punto de retorno, el potencial del electrodo de trabajo se hace menos positivo lo cual favorecería la reducción de los iones Fe³⁺ (generando el pico de corriente catódica). Así, al realizar el barrido en la dirección catódica de la muestra bajo estudio, se obtuvo una señal en -1.23 V, sin embargo no proporcionó más información en los barridos sucesivos.

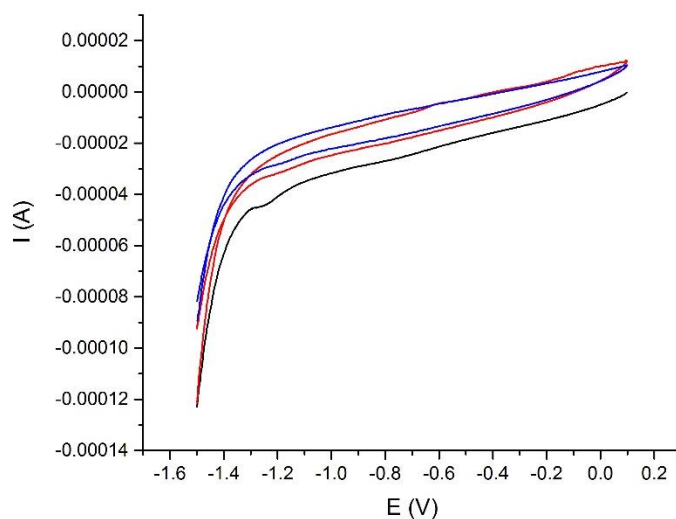


Figura 3.27. Voltametría cíclica para una Tinta 2 preparada con M1 1% p PAA250k, realizada en 0.5 M KCl.

Posteriormente, se realizó un depósito de una Tinta 1 empleando la misma muestra M1, usando electrolito de 0.5 M KCl. Los resultados de esta medición se presentan en la **Figura 3.28**.

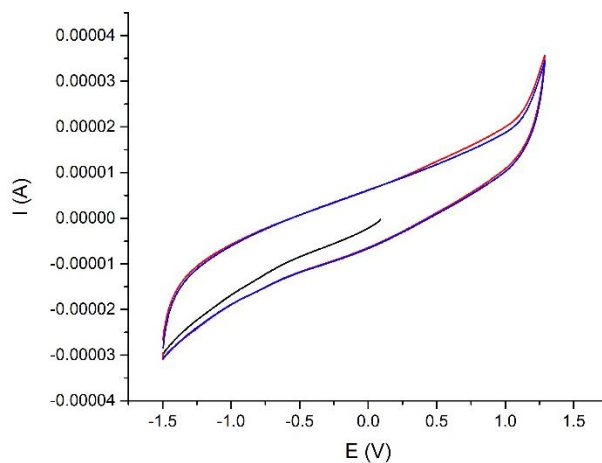


Figura 3.28. Voltametría cíclica para una Tinta 1 preparada con M1 1% p PAA250k, realizada en 0.5 M KCl.

Aunque el barrido se realizó en la dirección catódica con la finalidad de detectar algún cambio que correspondiera a la reducción de las especies de hierro, no se encontró ningún pico característico, o alguna señal que indicara un posible proceso de reducción, como lo fue en el caso de la **Figura 3.27**.

Debido a que es un sistema no reportado por esta ruta de síntesis, se constató que el material estuviera evidenciando algún tipo de respuesta posible. Para ello, se realizó el barrido de potencial sobre el electrodo de CV en 0.5 M KCl. La resistencia mostrada por la Tinta 2 fue menor a la Tinta 1, puesto que en la primera se evidenció el pico en -1.23 V. Al comparar las curvas con el CV, se observa que muestra un comportamiento muy distinto a comparación de los barridos con depósito de M1 en tintas, lo cual sirvió para comprobar que en el material se efectuaron procesos, aunque no fueron visibles.

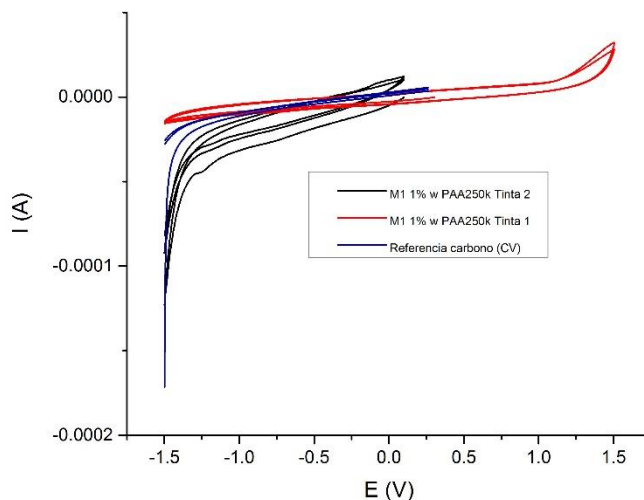


Figura 3.29. Voltametría cíclica comparativa respecto a la referencia de electrodo CV sin depósito.

Posteriormente, se realizó un barrido en la región catódica en medio ácido (0.1 M H₂SO₄) a un nuevo depósito de M1 1% p PAA250k, preparado con la Tinta 2, la cual anteriormente ofreció menor resistencia en KCl. De igual forma, el interés radicaba en observar en principio, si era posible encontrar picos de reducción que permitieran ubicar los estados de oxidación del hierro, sin embargo, no se pudo encontrar una respuesta por parte del material de que presentara algún cambio evidente.

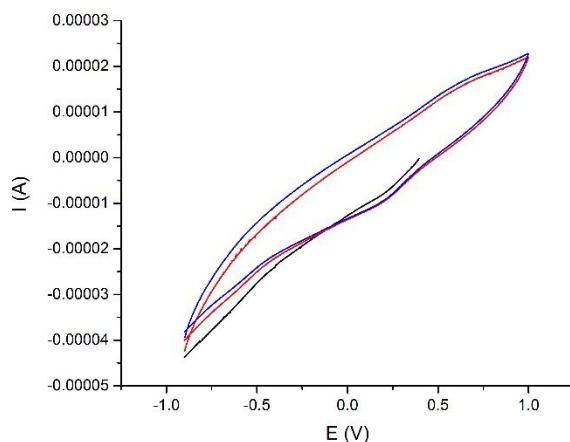


Figura 3.30. Voltametría cíclica para una Tinta 2 preparada con M1 1% p PAA250k, realizada en 0.1 M H₂SO₄.

Estas mediciones preliminares permitieron determinar que la electroquímica de las nanopartículas no revelaron picos característicos, lo cual reflejó la acción del PAA250k que recubre la superficie de las muestras; este recubrimiento, que de forma predominante se efectúa a través de los grupos carboxílicos, actúa como una barrera para la transferencia de electrones (156).

Dado que 1% p de PAA250k generó resultados con una alta resistencia y poca definición de picos característicos, se descartó la medición de esta técnica en las muestras recubiertas con PAA250k, de la serie de 3%-5% p. Por lo tanto, el siguiente paso consistió en realizar mediciones en muestras de NZVI desnudas.

La primera medición de NZVI desnudas consistió en el empleo de una Tinta 1, en medio ácido de 0.1 M H₂SO₄ (Figura 3.31). Se observa un comportamiento similar al de la Figura 3.27. El pico que se presenta en -1.15 V permite suponer que la reducción de la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos sobre las nanopartículas se da como una conversión a especies de Fe²⁺ (157).

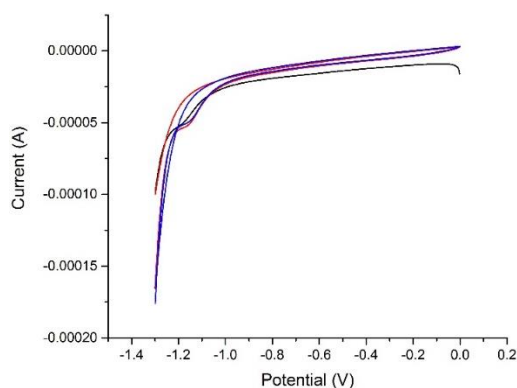


Figura 3.31. Voltametría cíclica para una Tinta 1 preparada con NZVI desnudas, realizada en 0.1 M H₂SO₄.

Al presenciarse cambios poco evidentes al emplear medio ácido en la caracterización de las NZVI desnudas, se procedió a realizar las siguientes mediciones en medio neutro (0.1 M KCl). Los resultados de esta medición se presentan en la **Figura 3.32**. En este caso, pudo observarse que los picos se presentaron en los tres barridos realizados; el pico en la región catódica, en -1.0 V, correspondería a la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺, donde posteriormente al seguir hacia la región anódica, se mostraría la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺. El resultado de esta medición sirvió para corroborar la estructura observada en XRD (**3.1.1. NZVI SIN RECUBRIMIENTO**), donde la fase de Fe₂O₃ demuestra que efectivamente la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ se llevó a cabo debido a que la superficie de las NZVI, al no contar con PAA250k, está oxidada en su totalidad. El proceso catódico tuvo su contraparte anódica, lo que permite asumir que el proceso fue reversible. Otro hecho relevante de esta medición, es que las nanopartículas al exhibir este comportamiento, estarían mostrando de forma cualitativa que cuentan con una buena transferencia electrónica que les permitiría trasladarse de un estado a otro con facilidad; este factor constituye una característica relevante de las nanopartículas, en especial para aplicaciones de remediación de agua, debido a la interacción que debe efectuarse con las especies contaminantes.

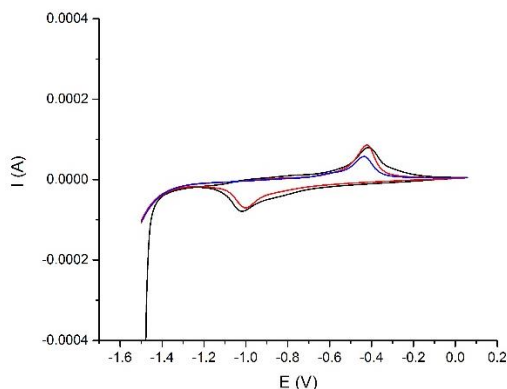


Figura 3.32. Voltametría cíclica para una Tinta 1 preparada con NZVI desnudas, realizada en 0.1 M KCl.

Con el resultado obtenido la medición efectuada en la **Figura 3.32**, se buscó la manera de evidenciar, de ser posible, el siguiente paso en la reducción de Fe²⁺, para determinar si las nanopartículas serían capaces de llegar a Fe⁰, y más aún, de mostrar una reversibilidad en los procesos de Fe⁰ a Fe²⁺ y finalmente a Fe³⁺. Para lograr este objetivo, se procedió a emplear el método de preparación de la muestra con pasta de carbono descrito en la sección **2.3.8. VOLTAMETRÍA CÍCLICA (CV)**.

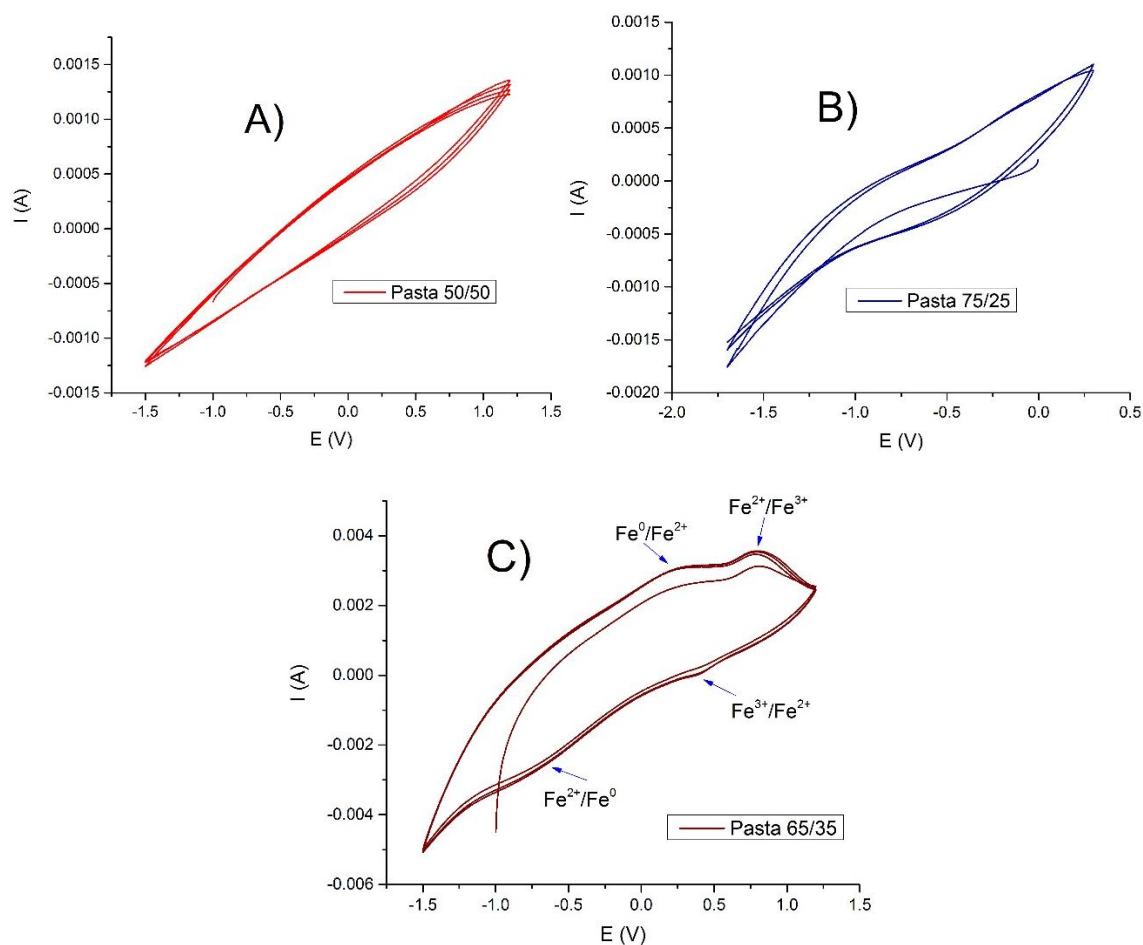


Figura 3.33. Voltametría cíclica con NZVI desnudas preparadas sobre pasta de carbono utilizando medio neutro KCl 0.5 M. A) Pasta 50/50. B) Pasta 75/25. C) Pasta 65/35

Las mediciones realizadas sobre los tres tipos de pastas se presentan en la **Figura 3.33**. Los resultados mejor definidos se obtuvieron en medio neutro con KCl 0.5 M. Para la pasta 50/50 (**Figura 3.33 A**) no se logró determinar ningún pico característico. En el caso de la pasta 75/25 (**Figura 3.33 B**) se presentó un comportamiento similar al de la pasta 50/50, sin embargo, se observó un ligero cambio en la región catódica, que puede dar la pauta a la posible reducción de Fe³⁺/Fe²⁺. Sin embargo, la prueba que se buscaba respecto a los procesos de oxidación-reducción de la superficie de las nanopartículas, se encontró en la pasta 65/35, presentada en la **Figura 3.33 C**. En 0.4 V puede apreciarse el primer pico que se atribuye a la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺; posteriormente en la región de -0.2 V a -1 V se puede apreciar el cambio que podría presentar el Fe²⁺ a Fe⁰, el cual no se había presentado anteriormente en las muestras realizadas con tinta. Debe considerarse que también puede presentarse el proceso de reducción de Fe³⁺ directamente a Fe⁰. Posteriormente, en los procesos anódicos, se observa en la región de 0 V a 0.5 V, la oxidación que

tendría lugar de Fe⁰ a Fe²⁺, para después, en 0.8 V oxidarse de Fe²⁺ a Fe³⁺, recordando que también podría oxidarse de Fe³⁺ a Fe⁰. Estos procesos se observaron de forma similar en la publicación de Wu et al (158), así como en la investigación realizada por Dubova et al (159).

Finalmente, se comparó una pasta de referencia de carbono contra la pasta 65/35 preparada con NZVI desnudas. El resultado se muestra en la **Figura 3.34**, y puede apreciarse que el carbono de referencia presenta un comportamiento totalmente distinto al de la pasta 65/35, con lo cual se asegura que los procesos redox observados en la **Figura 3.33 C** corresponden en su totalidad a la presencia de las nanopartículas. También es importante destacar el hecho de que las nanopartículas, como se mencionó anteriormente en esta sección, ofrecerían una reactividad favorable debido a la reversibilidad de sus procesos.

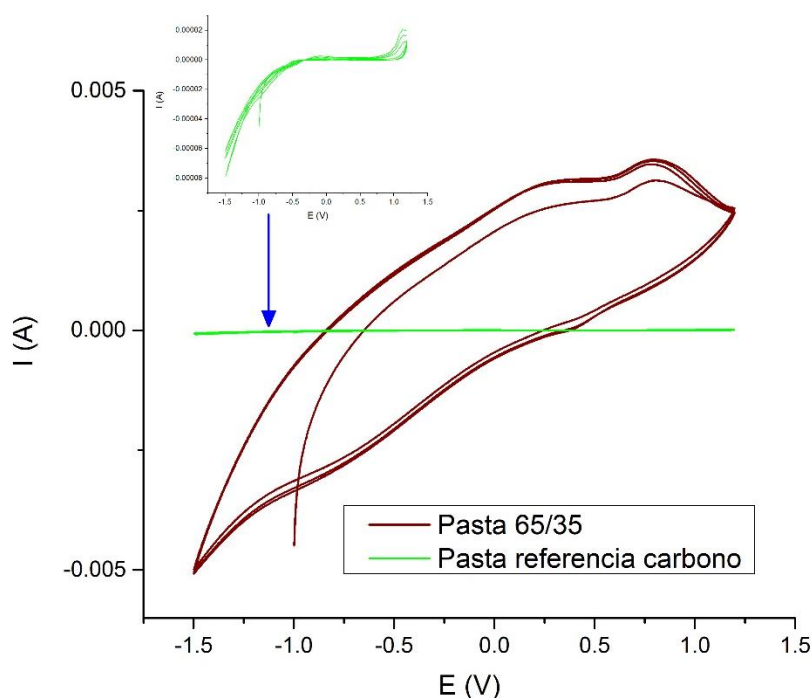


Figura 3.34. Voltametría cíclica comparativa entre la pasta 65/35 y la pasta de carbono de referencia.

3.9. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TEM

3.9.1. NZVI SIN RECUBRIMIENTO

En la **Figura 3.35** se presenta una micrografía de la muestra sin recubrimiento. Como puede observarse en la **Figura 3.35 A**, se tiene un aglomerado grande de partículas, lo cual es consistente a las micrografías observadas en SEM y a la distribución de tamaños promedio mediante DLS, donde se encontraron tamaños mayores a los 200 nm. En la **Figura 3.35 B** se presenta el patrón de difracción de electrones de una región seleccionada, el cual evidencia la presencia de anillos, indicando la presencia de policristales, comprobando los resultados de XRD y XPS.

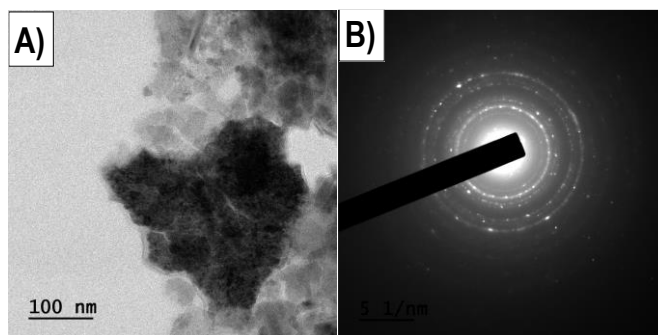


Figura 3.35. Imagen de NZVI sin recubrimiento PAA250k. A) Visualización de un aglomerado de partículas. B) Patrón de difracción de electrones de un área seleccionada.

3.9.2. NZVI CON RECUBRIMIENTO 1% p PAA250k

La muestra M1 preparada con 1% p de PAA250k se presenta en la **Figura 3.36** Al visualizar una región completa de la muestra, se puede observar la presencia de una capa entorno a aglomerados de nanopartículas, que corresponde al PAA250k recubriendo la superficie de las mismas (**Figura 3.36 A**). Al realizar un acercamiento, que se presenta en la **Figura 3.36 B** se pudieron distinguir nanopartículas con tamaños menores a los 100 nm, lo cual corresponde a la tendencia observada en DLS que claramente evidenció una reducción de tamaños al aplicar el 1% p de PAA250k durante la síntesis de la muestra M1.

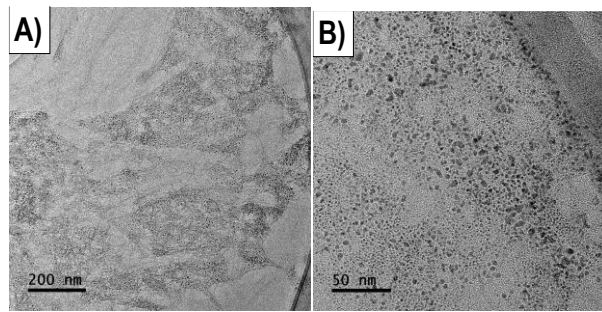


Figura 3.36. Imagen de M1 con PAA250k al 1% p. A) Visualización panorámica de la muestra. B) Acercamiento a un conjunto de nanopartículas.

3.9.3. NZVI CON RECUBRIMIENTO 2% p PAA250k

En la **Figura 3.37** se muestran micrografías de la muestra M2 preparada con 2% p de PAA250k. Al comparar una vista panorámica de la muestra, presentada en la **Figura 3.37 A**, con una vista general de la muestra M1 (**Figura 3.36 A**), se puede apreciar que en el caso de la muestra M2, se incrementó la densidad de polímero entorno a las nanopartículas. Al visualizar una región específica de la muestra M2, en la **Figura 3.37 B**, se puede observar que las nanopartículas muestran cierta tendencia a presentar forma esférica, más definida que en el caso de M1; también se hace evidente una película de polímero encapsulando a las nanopartículas, lo cual es indicativo del 2% p que se aplicó durante la síntesis y permitió una mejor adsorción superficial entorno a las mismas.

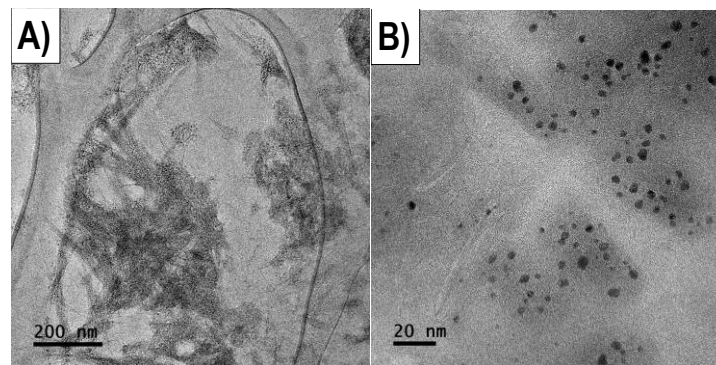


Figura 3.37. Imagen de M2 con PAA250k al 2% p. A) Visualización panorámica de la muestra. B) Acercamiento a un conjunto de nanopartículas.

3.9.4. NZVI CON RECUBRIMIENTO 3% p PAA250k

La muestra M3 preparada con 3% p de PAA250k se presenta en la **Figura 3.38**. En la vista general presentada en la **Figura 3.38 A** se aprecia una densidad aún mayor de polímero entorno a las nanopartículas; al realizar un acercamiento a una región seleccionada, presentada en la **Figura 3.38 B**, se observa una tendencia más definida a presentar una morfología esférica, comparándola respecto a M2 (**Figura 3.37 B**). En una región fue posible obtener el patrón de difracción de electrones, el cual se muestra en la **Figura 3.38 C**, presentando anillos correspondientes a una estructura policristalina (160).

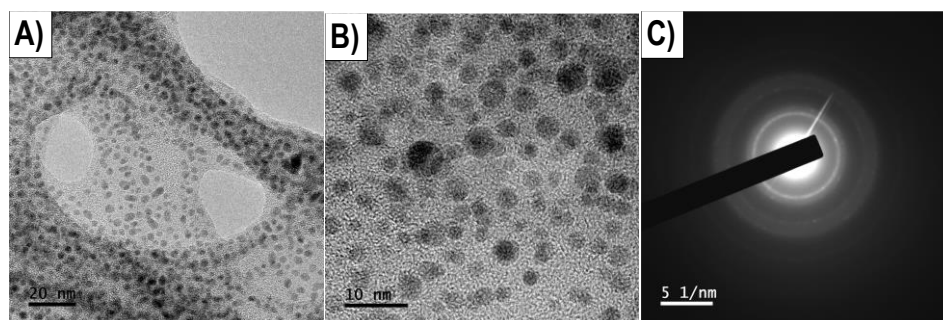


Figura 3.38. Imagen de M3 con PAA250k al 3% p. A) Visualización panorámica de la muestra. B) Acercamiento a un conjunto de nanopartículas. C) Patrón de difracción de electrones de un área seleccionada.

3.9.5. NZVI CON RECUBRIMIENTO 4% p PAA250k

En la **Figura 3.39** se presenta la muestra M4 preparada con 4% p de PAA250k. En la **Figura 3.39 A** es posible observar un conjunto de nanopartículas, con tendencia a morfología esférica, con sus planos cristalinos en distintas direcciones, corroborándose la presencia de policristales. A pesar de la dificultad de enfocar correctamente la muestra debido a la alta concentración de polímero usada, fue posible realizar un acercamiento a una partícula, que de igual forma pudo exponer sus planos cristalinos en diferentes orientaciones (144).

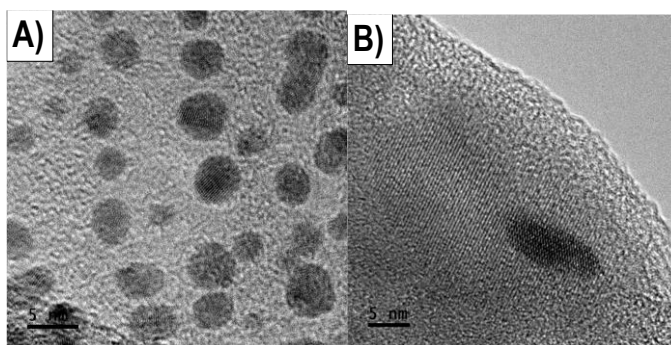


Figura 3.39. Imagen de M4 con PAA250k al 4% p. A) Visualización de una región de la muestra. B) Acercamiento a una partícula que muestra sus planos cristalinos.

3.9.6. NZVI CON RECUBRIMIENTO 5% p PAA250k

Finalmente, en la **Figura 3.40** se presenta un aglomerado observado en la muestra M5 con 5% p de PAA250k. Este aglomerado resulta consistente con lo observado en DLS, donde se aprecia un incremento en la tendencia de la distribución promedio de tamaños de partícula, debido principalmente a que el PAA250k al encontrarse en exceso, no se puede anclar en una mayor región de la superficie de las nanopartículas y por ende, genera un incremento en los tamaños de las mismas encapsulándolas en aglomerados de mayor tamaño.

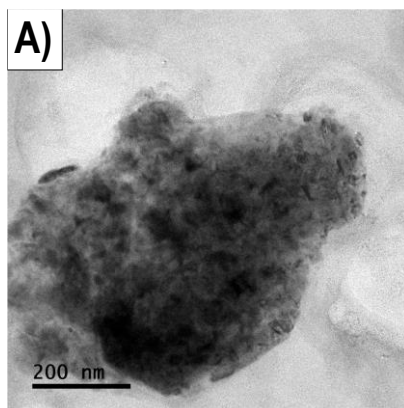


Figura 3.40. Imagen de M5 con PAA250k al 5% p.



CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

- El uso y dominio de la línea Schlenck de vacío resultó ser vital para crear las condiciones óptimas de síntesis y manipulación de las muestras elaboradas en la presente investigación.
- Se sintetizaron nanopartículas de Fe⁰ con un enfoque pre-síntesis empleando ácido poliacrílico de 250000 g/mol (PAA250k) mediante la ruta de reducción con NaBH₄.
- Los resultados de XRD permitieron determinar las fases cristalinas presentes en las muestras. Se encontró que el empleo de PAA250k resultó en un incremento de las reflexiones debido a la presencia de distintas fases de hierro; la muestra de mayor interés resultó ser la sintetizada con 3% p de PAA250k debido al incremento considerable de la fase de α-Fe. Por otra parte, el PAA250k favorece la presencia de una composición uniforme de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro en las partículas, observándose homogeneidad entre las muestras.
- Las micrografías obtenidas mediante SEM permitieron visualizar la morfología de las muestras, observándose el cambio directo que genera el uso del PAA250k. El uso de EDS permitió diferenciar los aglomerados de nanopartículas embebidas en el PAA250k, el cual, como pudo apreciarse, efectuaba un recubrimiento tipo cápsula sobre las mismas; además, en los espectros EDS se obtuvieron señales intensas de Fe.
- Los resultados de la magnetometría arrojaron resultados favorables que corroboran la presencia de partículas ferromagnéticas, con propiedades superparamagnéticas que además permiten relacionar cualitativamente la presencia de las fases cristalinas determinadas con XRD. En la muestra preparada con 3% p PAA250k se observó el menor valor de coercitividad.
- Mediante los análisis de fisisorción de N₂ se determinó parcialmente el área superficial de las muestras, debido a que no se logró la completa desorción del PAA250k de la superficie de las nanopartículas. La tendencia permitió conocer que la aplicación del PAA250k en 2% y 3% p incrementó el área superficial de las partículas de 7.0163 a 10.6612 m²/g; la distribución de tamaños de poro indicó la presencia mayoritaria de macroporos.
- El PAA250k dificultó los análisis de XPS, sin embargo, el modelo obtenido incluye las contribuciones totales de las especies Fe²⁺ y Fe³⁺, corroborándose la presencia mayoritaria de las especies de Fe³⁺. De igual forma, en las deconvoluciones de carbono se encontró un 27.6% de presencia del grupo –COOH, que constituye el principal medio de unión con los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro a través de quelantes.
- El PAA250k permitió obtener tamaños promedio de partícula menores a comparación de la muestra sin recubrimiento, lo cual se corroboró mediante DLS. La tendencia indicó que el PAA250k, hasta una concentración de 3% p, generó tamaños menores de partícula, sin embargo, la tendencia comenzó a incrementarse



a partir del 4% p de PAA250k, haciéndose notorio en la concentración de 5% p donde se formó una distribución bimodal de tamaños mayores a 200 nm.

- Al obtenerse una distribución de tamaños más uniforme, se puede confirmar que el PAA250K favorece la formación de una dispersión estable que tiende a ser monodispersa.
- Mediante ELS se determinó que el PAA250k permite la formación de partículas estables en amplios intervalos de pH y una movilidad favorable en comparación con las partículas sin recubrimiento, lo cual favorecería la aplicación de las partículas en la remediación de contaminantes in situ.
- Los análisis de los procesos redox mediante CV determinaron que el PAA250k recubre a las nanopartículas dado que la concentración de 1% p del polímero ofreció una alta resistencia que impidió la visualización de picos característicos. Por otra parte, la partícula desnuda permitió visualizar los procesos redox de Fe³⁺/Fe²⁺ y Fe²⁺/Fe⁰, lo cual indicó la potencial reactividad presente en las nanopartículas.
- Finalmente los resultados de TEM permitieron corroborar la presencia de nanopartículas policristalinas, debido a los anillos que mostraron los patrones de difracción de electrones. De igual forma se evidenció la reducción del tamaño que propicia el recubrimiento polimérico, además de que fue posible apreciar la capa de polímero que se encuentra entorno a los aglomerados de nanopartículas.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Shaefer, Hans Eckhardt.** *Nanoscience*. Alemania : Springer, 2010. págs. 118,128,150.
2. **Misra, Prasanta.** *Metallic Nanoparticles*. [ed.] John Blackman. s.l. : Elsevier , 2009. págs. 1-3,4-7.
3. *Nanotechnology, should we be worried?* **Whatmore, Roger.** 2, 2005, Nanotechnology Perceptions, Vol. 1, págs. 67-77.
4. **Phantoms Foundation.** *Nanociencia y Nanotecnología en España*. España : Fundación Phantoms, 2007. págs. 98-99.
5. *Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers.* **Chrissafis, K. y Bikiaris, D.** s.l. : Elsevier, 2011, Thermochemica Acta, Vol. 523, págs. 1-24.
6. **Kelsall, Robert, Hamley, Ian y Geoghegan, Mark.** *Nanoscale Science and Technology*. Inglaterra : John Wiley & Sons, 2005. págs. 1-7,24-30.
7. **Poole, Charles y Owens, Frank.** *Introduction to nanotechnology*. Nueva Jersey : John Willey & Sons, 2003. págs. 9-10.
8. **Flewitt, P. E. J. y Wild, R. K.** *Physical methods for materials characterisation*. 2. s.l. : IOP Publishing, 2003. págs. 12-13.
9. **Edelstein, A. S. y Cammarata, R. C.** *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. s.l. : IOP Publishing, 1996. pág. 2.2.4.
10. **Rao, C. N. R., Müller, A. y Cheetham, A. K.** *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. s.l. : Wiley-VCH, 2004. págs. 75-76, 227-229, 404-406. Vol. 1.
11. **Koch, Carl C.** *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications*. s.l. : William Andrew Publishing, 2007. págs. 3-4, 537-543.
12. *Surface effects in metallic iron nanoparticles.* **Bodker, F., Morup, S. y Linderoth, S.** s.l. : The American Physical Society, 1994, Physical Review Letters, Vol. 2, págs. 282-285.
13. **Chikazumi, Soshin.** *Physics of Ferromagnetism*. s.l. : Oxford University Press, 1997. págs. 453-455. Vol. 94.
14. **Hoffmann, Axel y Felcher, Gian P.** Domain states determined by neutron refraction and scattering. [aut. libro] Helmut Kronmüller y Stuart Parkin. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. s.l. : John Wiley & Sons, 2007, Vol. 3, págs. 10-12.
15. *Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.* **Daniel, Marie-Christine y Astruc, Didier.** s.l. : ACS Publications, 2004, Chemical Reviews, Vol. 104, págs. 293-346.
16. *Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application.* **Lu, An-Hui, Salabas, E. L. y Schüth, Ferdi.** 8, s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, Angewandte Chemie, Vol. 46, págs. 1222-1244.
17. **Schmid, Günter.** *Nanoparticles: From theory to application*. s.l. : Wiley-VCH, 2004. págs. 32-34.
18. *Core/Shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis ,mechanisms, characterization, and applications.* **Chaudhuri, Rajib Ghosh y Paria, Santanu.** 4, s.l. : ACS Publications, 2011, Chemical Reviews, Vol. 112, págs. 2373-2433.
19. *Update on droplet-model charge distributions.* **Myers, William D. y Schmidt, Karl-Heinz.** s.l. : North-Holland Publishing Company, 1983, Nuclear Physics A, Vol. 410, págs. 61-73.



20. *Nuclear radii: A critique of the droplet model.* **Pearson, J. M.** s.l. : North-Holland Publishing Company, 1982, Nuclear Physics A, Vol. 376.
21. **Girifalco, Louis A.** *Statistical Mechanics of Solids.* s.l. : Oxford University Press, 2000. págs. 124-125.
22. *Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects.* **Li, Xiao-qin, Elliott, Daniel W. y Zhang, Wei-xian.** [ed.] Taylor & Francis. 2006, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 31, págs. 111-122.
23. *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño.* **Zanella, Rodolfo.** 1, México : UNAM, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades, Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental, 2012, Mundo nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología, Vol. 5, págs. 69-81.
24. *A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles.* **Sun, Yuan-Pang, y otros.** s.l. : Elsevier, 2007, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, Vol. 308, págs. 60-66.
25. *Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology.* **Crane, R. A. y Scott, T. B.** s.l. : Elsevier, 2012, Journal of Hazardous Materials, Vols. 211-212, págs. 112-125.
26. *Radiolytic formation of Fe₃O₄ nanoparticles: Influence of radiation dose on structure and magnetic properties.* **Abedini, Alam, y otros.** 3, s.l. : National Center for Biotechnology Information, 2014, PLOS One, Vol. 9, págs. 1-8.
27. *Synthesis and characterization of potential iron-platinum drugs and supplements by laser liquid photolysis.* **Nkosi, Steven S., y otros.** s.l. : Dove Medical Press, 2012, Nanotechnology, Science and Applications, Vol. 5, págs. 27-36.
28. *Microwave-hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties.* **Sreeja, V. y Joy, P. A.** s.l. : Elsevier, 2007, Materials Research Bulletin, Vol. 42, págs. 1570-1576.
29. *Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis.* **Crooks, Richard M., y otros.** 3, s.l. : ACS Publications, 2001, Accounts of Chemical Research, Vol. 34, págs. 181-190.
30. *Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by solvothermal method.* **Mishra, Deepti, y otros.** 5, s.l. : Pleiades Publishing, 2014, Nanoscale and Nanostructured Materials and Coatings, Vol. 50, págs. 628-631.
31. *Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies.* **Tillotson, T. M., y otros.** s.l. : Elsevier, 2001, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 285, págs. 338-345.
32. *Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition.* **Henglein, Arnim.** 21, s.l. : ACS Publications, 1993, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 97, págs. 5457-5471.
33. *Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties.* **Perez, A., y otros.** 5, s.l. : IOP Science, 1997, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 30, pág. 709.
34. **Granqvist, Claes, Kish, Laszlo y Marlow, William, [ed.].** *Gas phase nanoparticle synthesis.* s.l. : Springer, 2004. págs. 123-125.
35. *Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method.* **Che, G., y otros.** 1, s.l. : ACS Publications, 1998, Chemistry of Materials, Vol. 10, págs. 260-267.
36. *Size effect on bending properties of diamond-like carbon nanopillar fabricated by focussed ion-beam assisted chemical vapor deposition.* **Kogo, Yasuo, y otros.** s.l. : Cambridge Journals, 2011, MRS Proceedings, Vol. 1297.
37. *Synthesis of Fe nanoparticles functionalized with oleic acid synthesized by inert gas condensation.* **Silva, L. G., y otros.** s.l. : Hindawi Publishing Corporation, 2014, Journal of Nanomaterials, Vol. 2014, págs. 1-6.



38. *Influence of processing conditions on mechanical and structural properties of DLC produced by FIB-CVD method.* **Sakamoto, Naomichi, y otros.** s.l. : Cambridge Journals, 2011, MRS Proceedings, Vol. 1297, págs. 10-28.
39. *Magnetoresistive effect in PET films with iron nanoparticles synthesized by ion implantation.* **Lukashevich, M. G., y otros.** Bentham Open, 2009, The Open Applied Physics Journal, Vol. 2, págs. 1-5.
40. *Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling.* **Arbain, Roshaida, Othman, Munirah y Palaniandy, Samayamutthirian.** s.l. : Elsevier, 2011, Minerals Engineering, Vol. 24, págs. 1-9.
41. *Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill.* **Chen, Ding, Ni, Song y Chen, Zhenhua.** s.l. : Elsevier, 2007, China Particuology, Vol. 5, págs. 357-358.
42. **Callister, William D.** *Materials Science and Engineering: An Introduction.* 7. s.l. : John Wiley & Sons, 2007. págs. 290-293.
43. *Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zero-valent iron.* **Chen, Jiawei, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Water Research, Vol. 45, págs. 1995-2001.
44. *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview.* **Zhang, W. X.** s.l. : Springer, 2003, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 5, págs. 323-332.
45. **Fujii, Yasuhiko, y otros.** *Iron particles for purifying contaminated soil or ground water.* EP1318103 A2 [ed.] European Patent Register. Japan, 2002. Process. Toda Kogyo Corporation.
46. *Magnetic properties of ultrafine iron particles.* **Gangopadhyay, S., y otros.** 17, s.l. : The American Physical Society, 1992, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 45, págs. 9778-9787.
47. *Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles.* **Farrell, Dorothy, Majetich, Sara A. y Wilcoxon, Jess P.** 40, s.l. : ACS Publications, 2003, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, págs. 11022-11030.
48. *Spin relaxation in small free iron clusters.* **de Heer, Walt A., Milani, Paolo y Chatelain, A.** 4, s.l. : The American Physical Society, 1990, Physical Review Letters, Vol. 65, págs. 488-491.
49. *Chemistry of borohydride reduction of Iron (II) and Iron (III) ions in aqueous and nonaqueous media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B powders.* **Glavée, George N., y otros.** 1, s.l. : ACS Publications, 1995, Inorganic Chemistry, Vol. 34, págs. 28-35.
50. *Aqueous Ethanol modified Nanoscale Zerovalent Iron in Bromate Reduction: Synthesis, Characterization, and Reactivity.* **Wang, Qiliang, y otros.** 9, s.l. : ACS, 2009, Environmental Science & Technology, Vol. 43, págs. 3292-3299.
51. **Commission, European.** *Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and New Production Technologies.* 2012. pág. 106.
52. *Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles.* **Signorini, Luca, y otros.** s.l. : The American Physical Society, 2003, Physical Review B, Vol. 68, págs. 195423-1-195423-8.
53. *Reduction and adsorption of Pb²⁺ in aqueous solution by nano-zero-valent iron-A SEM, TEM and XPS study.* **Xi, Yunfei, Mallavarapu, Megharaj y Naidu, Ravendra.** s.l. : Elsevier, 2010, Materials Research Bulletin, Vol. 45, págs. 1361-1367.
54. *Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles.* **Wang, Chongmin, y otros.** s.l. : ACS Publications, 2009, Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, págs. 8824-8832.
55. **EnDyna Inc.** *Potential Nano-Enabled Environmental Applications for Radionuclides.* Office of Radiation and Indoor Air, United States Environmental Protection Agency. s.l. : National Service Center for Environmental Publications, 2009. págs. 32-45.



56. **Morris, Jeff y Willis, Jim.** *Nanotechnology White Paper*. Nanotechnology Workgroup, United States Environmental Protection Agency. s.l. : Office of the Science Advisor, 2007. págs. 19-20.
57. **United States Environmental Protection Agency.** *Treatment Technologies for Arsenic Removal*. National Risk Management. s.l. : National Service Center for Environmental Publications, 2005. págs. 1-11.
58. *Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation.* **O'Carroll, Denis, y otros.** s.l. : Elsevier, 2013, *Adv Water Resour*, Vol. 51, págs. 104-122.
59. *Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water.* **Yan, Weile, y otros.** s.l. : Elsevier, 2010, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 118, págs. 96-104.
60. *Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles.* **Fang, Zhanqiang, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, *Desalination*, Vol. 268, págs. 60-67.
61. *Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles.* **Fan, Jing, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, págs. 904-910.
62. *Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe(0).* **Choe, Seunghee, y otros.** s.l. : Pergamon, 2001, *Chemosphere*, Vol. 42, págs. 367-372.
63. *Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization.* **San Román, I., y otros.** s.l. : Elsevier, 2013, *Chemosphere*, Vol. 93, págs. 1324-1332.
64. *Degradation of tributyl phosphate using nanopowders of iron and iron-nickel under the influence of a static magnetic field.* **Ambashta, Ritu D., Repo, Eveliina y Sillanpää, Mika.** s.l. : ACS Publications, 2011, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, págs. 11771-11777.
65. *Degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) using zerovalent iron nanoparticles.* **Naja, Ghinwa, y otros.** 12, s.l. : ACS Publications, 2008, *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, págs. 4364-4370.
66. *A radiotracer study of the adsorption behaviour of aqueous Ba(2+) ions on nanoparticles of zero-valent iron.* **Celebi, O., y otros.** s.l. : Elsevier, 2007, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, págs. 761-767.
67. *Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching.* **Klimkova, Stepanka, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, *Chemosphere*, Vol. 82, págs. 1178-1184.
68. *Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles-A study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS).* **Li, Xiao-qin y Zhang, Wei-xian.** 19, s.l. : ACS Publications, 2007, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, págs. 6939-6946.
69. **Athar, Taimur.** *Metal Oxide Nanopowder*. [aut. libro] Waqar Ahmed y M. J. Jackson. *Emerging Nanotechnologies for Manufacturing*. s.l. : Elsevier, 2009, págs. 325-380.
70. *Chemically prepared magnetic nanoparticles.* **Willard, M. A., y otros.** 3-4, s.l. : The Institute of Materials, Minerals and Mining, 2004, *International Materials Reviews*, Vol. 49, págs. 125-170.
71. *Preparation of monodispersed colloidal particles.* **Sugimoto, Tadao.** s.l. : Elsevier, 1987, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 28, págs. 65-108.
72. *Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications.* **Tartaj, P., y otros.** s.l. : Elsevier, 2005, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. 290-291, págs. 28-34.
73. *Chemical synthesis of magnetic nanoparticles.* **Hyeon, Taeghwan.** s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2003, *Chemical Communications*, págs. 927-934.



74. *Monodisperse magnetic nanoparticles for biomedical applications*. **Xu, Chenjie y Shouheng, Sun**. s.l. : Society of Chemical Industry, 2007, Polymer International, Vol. 56, págs. 821-826.
75. *Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration*. **Li, Xiao-qin y Zhang, Wei-xian**. s.l. : ACS Publications, 2006, Langmuir, Vol. 22, págs. 4638-4642.
76. **Litter, Marta I., Sancha, Ana María y Ingallinella, Ana María**. *IBEROARSEN, Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*. Argentina : CYTED, 2010. págs. 18-19,43-44,59-63,129-30,296-297.
77. *Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions*. **Petosa, Adamo R., y otros**. 17, s.l. : ACS Publications, 2010, Environmental Science & Technology, Vol. 44, págs. 6532-6549.
78. *Use of Electrophoresis for Transporting Nano-Iron in Porous Media*. **Jones, Edward H., y otros**. 2, s.l. : National Ground Water Association, 2011, Ground Water , Vol. 49, págs. 172-183.
79. *Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment*. **Yang, Gordon C. C., Tu, Hsiu-Chuan y Hung, Chih-Hsiung** . s.l. : Elsevier, 2007, Separation and Purification Technology, Vol. 58, págs. 166-172.
80. *Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater*. **Schrick, Bettina, y otros**. s.l. : ACS Publications, 2004, Chemistry of Materials, Vol. 16, págs. 2187-2193.
81. *Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation*. **Tanapon, Phenrat, y otros**. s.l. : Springer, 2008, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 10, págs. 795-814.
82. *Magnetic zero-valent metal polymer nanoparticles: Current trends, scope, and perspectives*. **Rao, J. Prasad, Gruenberg, Peter y Geckeler, Kurt E**. s.l. : Elsevier, 2015, Progress in Polymer Science, Vol. 40, págs. 138-147.
83. *Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces*. **Dobrynin, Andrey V. y Rubinstein, Michael**. s.l. : Elsevier, 2005, Progress in polymer science, Vol. 30, págs. 1049-1118.
84. *Characteristics, morphology, and stabilization mechanism of PAA250K-stabilized bimetal nanoparticles*. **Yu-Hao, Lin, y otros**. s.l. : Elsevier, 2009, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 349, págs. 137-144.
85. *Carbonate minerals in porous media decrease mobility of polyacrylic acid modified zero-valent iron nanoparticles used for groundwater remediation*. **Laumann, Susanne, y otros**. s.l. : Elsevier, 2013, Environmental Pollution, Vol. 179, págs. 53-60.
86. *Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media*. **Jiemvarangkul, Pijit, Zhang, Wei-xian y Lien, Hsing-Lung**. s.l. : Elsevier, 2011, Chemical Engineering Journal, Vol. 170, págs. 482-491.
87. *Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media*. **Lin, Yu-Hao, y otros**. 2010, Science of the Total Environment, Vol. 408, págs. 2260-2267.
88. *Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media*. **Raychoudhury, Trishikhi, Naja, Ghinwa y Ghoshal, Subhasis**. s.l. : Elsevier, 2010, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 118, págs. 143-151.
89. *Two Dimensional Transport Characteristics of Surface Stabilized Zero-valent Iron Nanoparticles in Porous Media*. **Kanel, S. R., y otros**. 3, s.l. : ACS Publications, 2008, Environmental Science & Technology, Vol. 42, págs. 896-900.
90. *Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures*. **Hydutsky, Bianca W., y otros**. 18, s.l. : ACS Publications, 2007, Environmental Science & Technology, Vol. 41, págs. 6418-6424.



91. *Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers.* **Cirtiu, C., y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Vol. 390, págs. 95-104.
92. *Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones.* **He, Feng, Zhao, Dongye y Paul, Chris.** s.l. : Elsevier, Water Research, Vol. 44, págs. 2360-2370.
93. *Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale Fe-Pd particles.* **Sakulchaicharoen, N., O'Carroll, D. M. y Herrera, J. E.** s.l. : Elsevier, 2010, Vol. 118, págs. 117-127.
94. *Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater.* **He, F., y otros.** s.l. : ACS Publications, 2007, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 46, págs. 29-34.
95. *Fe(0) Nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers.* **Kim, Hye-Jin, y otros.** 10, s.l. : ACS Publications, 2009, Environmental Science & Technology, Vol. 43, págs. 3824-3830.
96. *Manipulating the Size and Dispersibility of Zerovalent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose Stabilizers.* **He, Feng y Zhao, Dongye.** 17, s.l. : ACS, 2007, Environmental Science & Technology, Vol. 41, págs. 6216-6221.
97. *Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling.* **He, Feng, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 334, págs. 96-102.
98. *Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles.* **Xiong, Zhong, Zhao, Dongye y Pan, Gang.** s.l. : Elsevier, Water Research, Vol. 41, págs. 3497-3505.
99. *Hydrodechlorination of trichloroethene using stabilized Fe-Pd nanoparticles: Reaction mechanism and effects of stabilizers, catalysts and reaction conditions.* **He, Feng y Zhao, Dongye.** s.l. : Elsevier, 2008, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 84, págs. 533-540.
100. *Degradation of PCE, TCE and 1,1,1,-TCA by nanosized FePd bimetallic particles under various experimental conditions.* **Cho, Yunchul y Choi, Sang-Il.** s.l. : Elsevier, 2010, Chemosphere, Vol. 81, págs. 940-945.
101. *Stabilization of Fe-Pd bimetallic nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for catalytic reduction of para-nitrochlorobenzene in water.* **Dong, Tingting, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Desalination, Vol. 271, págs. 11-19.
102. *Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter.* **Zhang, Man, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Water Research, Vol. 45, págs. 2401-2414.
103. *Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer.* **Joo, Sung Hee y Zhao, Dongye.** s.l. : Elsevier, 2008, Chemosphere, Vol. 70, págs. 418-425.
104. *Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: Adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation.* **Phenrat, T., y otros.** s.l. : Springer, 2008, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 10, págs. 795-814.
105. *Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe(0) nanoparticle reactivity with TCE in water: Conceptual model and mechanisms.* **Phenrat, Tanapon, y otros.** 5, s.l. : ACS Publications, 2009, Environmental Science & Technology, Vol. 43, págs. 1507-1514.
106. *Empirical correlations to estimate agglomerate size and deposition during injection of a polyelectrolyte-modified Fe(0) nanoparticle at high particle concentration in saturated sand.* **Phenrat, Tanapon, y otros.** s.l. : Elsevier, 2010, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 118, págs. 152-164.



107. *Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe(0) nanoparticles in water-saturated sand columns.* **Saleh, Navid, y otros.** 9, s.l. : ACS Publications, 2008, Environmental Science & Technology, Vol. 42, págs. 3349-3355.
108. *Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media.* **Saleh, Navid, y otros.** 1, s.l. : Mary Ann Liebert, 2007, Environmental Engineering Science, Vol. 24, págs. 45-57.
109. *Reactions of acid orange 7 with iron nanoparticles in aqueous solutions.* **Freyria, F. S., y otros.** s.l. : ACS Publications, 2011, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 115, págs. 24143-24152.
110. *Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe(0) nanoparticles in sand columns.* **Phenrat, Tanapon, y otros.** 13, s.l. : ACS Publications, 2009, Environmental Science & Technology, Vol. 43, págs. 5079-5085.
111. *Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models.* **Sirk, Kevin M., y otros.** 10, s.l. : ACS Publications, 2009, Environmental Science & Technology, Vol. 43, págs. 3803-3808.
112. *The removal of arsenate in waste water with and adsorbent prepared by binding hydrous Iron (III) oxide with polyacrylamide.* **Shigetomi, Yasumasa, Hori, Yoichi y Kojima, Takehiro.** 5, s.l. : The Chemical Society of Japan, 1980, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 53, págs. 1475-1476.
113. *Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization.* **Xu, Z., y otros.** s.l. : Elsevier, 2004, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 277, págs. 136-143.
114. *Removal of tetracycline from aqueous solutions using poluvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron.* **Chen, Hua, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Journal of Hazardous Materials, Vol. 192, págs. 44-53.
115. *The comparative study on the rapid decolorization of azo, anghraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron.* **He, Yang, y otros.** s.l. : Elsevier, 2012, Chemical Engineering Journal, Vol. 179, págs. 8-18.
116. *Transport and deposition of polymer-modified Fe(0) nanoparticles in 2-D hetererogeneous porous media: Effects of particle concentration, Fe(0) content, and coatings.* **Phenrat, Tanapon, y otros.** 23, s.l. : ACS Publications, 2010, Environmental Science & Technology, Vol. 44, págs. 9086-9093.
117. *Polymer-modified Fe(0) nanoparticles target entrapped NAPL in two dimensional porous media: Effect of particle concentration, NAPL saturation, and injection strategy.* **Phenrat, Tanapon, y otros.** s.l. : ACS Publications, 2011, Environmental Science & Technology, Vol. 45, págs. 6102-6109.
118. *Effect of bare and coated nanoscale zerovalent iron on tceA and vcrA gene expression in Dehalococcoides spp.* **Xiu, Zong-Ming, y otros.** 19, s.l. : ACS Publications, 2010, Environmental Science & Technology, Vol. 44, págs. 7647-7651.
119. *Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface.* **Saleh, Navid, y otros.** 12, s.l. : ACS Publications, 2005, Nano Letters, Vol. 5, págs. 2489-2494.
120. *Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum.* **Tiriferri, Alberto, y otros.** s.l. : Elsevier, 2008, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 324, págs. 71-79.
121. *Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum.* **Tiriferri, Alberto y Sethi, Rajandrea.** 3, s.l. : Springer, 2008, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 11, págs. 635-645.
122. *Stabilization of highly concentrated suspensios of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum.* **Comba, Silvia y Sethi, Rajandrea.** 15, s.l. : Elsevier, 2009, Vol. 43, págs. 3717-3726.
123. *Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils.* **Fan, Guangping, y otros.** s.l. : Elsevier, 2013, Separation and Purification Technology, Vol. 114, págs. 64-72.



124. *Transport in porous media of highly concentrated iron micro- and nanoparticles in the presence of xanthan gum.* **Vecchia, Elena Dalla, Luna, Michela y Sethi, Rajandrea.** 23, s.l. : ACS Publications, 2009, Environmental Science & Technology, Vol. 43, págs. 8942-8947.
125. *Removal of trichloroethylene from water by cellulose acetate supported bimetallic Ni/Fe nanoparticles.* **Wu, L. y Ritchie, S. M. C.** 2, s.l. : Elsevier, 2006, Chemosphere, Vol. 63, págs. 285-292.
126. *Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water.* **He, Feng y Zhao, Dongye.** s.l. : ACS Publications, 2005, Environmental Science & Technology, Vol. 39, págs. 3314-3320.
127. *Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants.* **Ponder, Sherman M., y otros.** 2, s.l. : ACS Publications, 2001, Chemistry of Materials, Vol. 13, págs. 479-486.
128. *Pd-Fe nanoparticles stabilized by chitosan derivatives for perchloroethene dechlorination.* **Kustov, Leonid M., y otros.** 6, s.l. : Elsevier, 2011, Environmental International, Vol. 37, págs. 1044-1052.
129. *Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe(0) particles supported on chitosan and silica.* **Zhu, Bao-Wei, Lim, Teik-Thye y Feng, Jing.** 7, s.l. : Elsevier, 2006, Chemosphere, Vol. 65, págs. 1137-1145.
130. *The coating makes the difference: Acute effects of iron oxide nanoparticles on Daphnia magna.* **Baumann, Jonas, y otros.** s.l. : Elsevier, 2014, Science of the Total Environment, Vol. 484, págs. 176-184.
131. *Ions removal by iron nanoparticles: a study on solid-water interface with zeta potential.* **Ji, Ying.** s.l. : Elsevier, 2014, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 444, págs. 1-8.
132. *Polymer size and concentration effects on the size of gold nanoparticles capped by polymeric thiols.* **Shimmin, Robert G., Schoch, Andrew B. y Braun, Paul V.** s.l. : ACS Publications, 2004, Langmuir, págs. 5613-5620.
133. *Nano-scale iron for dehalogenation.* **Nyer, E. K. y Vance, D. B.** 2, s.l. : John Wiley & Sons, 2001, Groundwater Monitoring & Remediation, Vol. 21, págs. 41-46.
134. **Shriver, D. F. y Drezzdon, M. A.** *The manipulation of air-sensitive compounds.* 2nd. s.l. : John Wiley & Sons, 1986. págs. 30-40, 45-62, 99-116.
135. **Perrin, D. D. y Armarego, W. L. F.** *Purification of Laboratory Chemicals.* 4th. s.l. : Butterworth Heinemann, 2000. pág. 209.
136. *Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCB.* **Wang, C. y Zhang, W.** 7, 1997, Environmental Science & Technology, Vol. 31, págs. 2154-2156.
137. *Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron.* **Hwang, Yu-Hoon, Kim, Do-Gun y Shin, Hang-Sik.** s.l. : Elsevier, 2011, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 105, págs. 144-150.
138. *Effects of washing solution and drying condition on reactivity of nano-scale zero valent irons (nZVIs) synthesized by borohydride reduction.* **Woo, Heesoo, y otros.** s.l. : Elsevier, 2014, Chemosphere, Vol. 97, págs. 146-152.
139. *Characterization of zero-valent iron nanoparticles.* **Sun, Yuan-Pang, y otros.** s.l. : Elsevier, 2006, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 120, págs. 47-56.
140. *Akaganéite-type β -FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization.* **Deliyanni, E. A., y otros.** s.l. : Elsevier, 2001, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 42, págs. 49-57.
141. *Optimization, structural, spectroscopic and magnetic studies on stable akaganéite nanoparticles via co-precipitation method.* **Parameshwari, R., Priyadarshini, P. y Chandrasekaran, G.** 1, s.l. : Scientific & Academic Publishing, 2011, American Journal of Materials Science, Vol. 1, págs. 18-25.



142. *Thermal transformations of akaganéite and lepidocrocite to hematite: assessment of possible precursors to Martian crystalline hematite.* **Glotch, Timothy D. y Kraft, Michael D.** s.l. : Elsevier, 2008, Physics and Chemistry of Minerals, Vol. 35, págs. 569-581.
143. *Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent.* **Taha, M. R. y Ibrahim, A. H.** s.l. : Elsevier, 2014, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 2, págs. 1-8.
144. *Lead removal by nano-scale zero valent iron: Surface analysis and pH effect.* **Arancibia-Miranda, Nicolás, y otros.** s.l. : Elsevier, 2014, Mater Res Bull, Vol. 59, págs. 341-348.
145. **Gómez Roca, Alejandro.** *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina.* Departamento de Materiales Particulados, Universidad Complutense de Madrid. 2009. pág. 284, Tesis Doctorado.
146. **Hafner, Bob.** Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. [En línea] 2013. http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf.
147. *Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review.* **Tosco, Tiziana, y otros.** s.l. : Elsevier, 2014, Journal of Cleaner Production, Vol. 77, págs. 10-21.
148. **Quantachrome Instruments.** *Análisis de área específica y porosidad.* Laboratorio Nacional Multidisciplinario de Caracterización de Nanoestructuras, CNMN-IPN. 2014. pág. 96, Manual.
149. *Surface area and pore texture of catalysts.* **Leofanti, G., y otros.** s.l. : Elsevier, 1998, Catalysis Today, Vol. 41, págs. 207-219.
150. *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni.* **Biesinger, Mark C., y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Applied Surface Science, Vol. 257, págs. 2717-2730.
151. *Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous zinc ions under various experimental conditions.* **Liang, Wen, y otros.** 1, s.l. : PLoS ONE, 2014, PLoS ONE, Vol. 9, págs. 1-9.
152. *Preparation of magnetic polymer particles with nanoparticles of Fe(0).* **Buendía, S., y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 354, págs. 139-143.
153. **Malvern Instruments.** *Dynamic light scattering: Common terms defined.* United Kingdom : Malvern Instruments, 2011. págs. 2-5, Manual.
154. —. *Zeta potential: An introduction in 30 minutes.* United Kingdom : Malvern Instruments, 2001. Zetasizer Nano Series Technical Note.
155. *Effect of poly(acrylic acid) in the metal ion binding ability of poly(sodium-2-(N-Acrylamido)-2-methylpropanesulfonate).* **Rivas, Bernabé L., y otros.** 4, s.l. : Chilean Chemical Society, 2007, Journal of the Chilean Chemical Society, Vol. 52, págs. 1288-1290.
156. *Solution voltammetry of 4 nm magnetite iron oxide nanoparticles.* **Roberts, Joseph J. P., y otros.** s.l. : ACS Publications, 2014, Journal of the American Chemistry Society, Vol. 136, págs. 10783-10789.
157. *Electrochemical behaviour of iron in NaOH 0.01 mol/L solutions containing variable amounts of silicate.* **Amaral, Suzana T. y Müller, Iduvirges L.** 3, 1999, Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 10, págs. 214-221.
158. *Micro-electrolysis of Cr(VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon.* **Wu, Limei, y otros.** s.l. : Elsevier, 2013, Journal of Hazardous Materials, Vols. 254-255, págs. 277-283.
159. *Investigation of iron-based nanoparticles action by solid-phase voltammetry.* **Dubova, N. M., y otros.** s.l. : Elsevier, 2014, Procedia Chemistry, Vol. 10, págs. 378-382.



160. *Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water.* **Yan, Weile, y otros.** s.l. : Elsevier, 2010, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 118, págs. 96-104.
161. **Cullity, B. D.** *Elements of X-Ray Diffraction.* s.l. : Addison-Wesley Publishing Company, 1956. págs. 83-86.
162. **Vargas Rodríguez, Yolanda Marina, y otros.** *Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores.* s.l. : UNAM, 2014. págs. 51-56, 201-206.
163. **Goldstein, Joseph, y otros.** *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* 3rd. s.l. : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. págs. 75-89.
164. **JEOL Corporation.** Scanning Electron Microscopes (SEM). [En línea] 2015. <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7800F.html>.
165. *Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer.* **Foner, Simon.** 7, s.l. : AIP Publishing, 1959, The Review of Scientific Instruments, Vol. 30, págs. 548-557.
166. **Pozo López, Gabriela del Valle.** *Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO₂ y Fe/SiO₂.* Universidad Nacional de Córdoba. Argentina : Facultad de Matemática, Astronomía y Física, 2008. Tesis Doctorado.
167. **Xu, Renliang.** *Particle characterization: Light scattering methods.* s.l. : Kluwer Academic Publishers, 2002. págs. 24-25, 289-299. Particle Technology Series.
168. **De Paula, Atkins y De Paula, Julio.** *Atkin's Physical Chemistry.* 8th. s.l. : Oxford University Press, 2006. págs. 378-380.
169. **Schärtl, Wolfgang.** *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions.* s.l. : Springer, 2007. Springer Laboratory Manuals in Polymer Science.
170. **Shaw, Duncan J.** *Introduction to Colloid & Surface Chemistry.* 4th. s.l. : Butterworth Heinemann, 1992. págs. 23-24, 53-58.
171. **Malvern Instruments.** *Zetasizer Nano Series User Manual.* United Kingdom : Malvern Instruments, 2013. págs. 13-1, 13-5, Manual.
172. **Hunter, Robert J.** *Zeta potential in colloid science: Principles and applications.* s.l. : Academic Press, 1981. págs. 2-7.
173. **Borchert, Holger.** *Solar cells based on colloidal nanocrystals.* s.l. : Springer, 2014. págs. 111-115. Vol. 196, Springer Series in Materials Science.
174. **Altavilla, Claudia y Ciliberto, Enrico.** *Inorganic Nanoparticles.* USA : CRC Press, 2011. págs. 1-4.
175. **Comisión Nacional del Agua.** *Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México.* México : s.n., 2000.
176. *One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries.* **Bundschuh J., et al.** 2011, Sci Total Environ.
177. *Review of coagulation technology for removal of arsenic: case of Chile.* **Sancha, Ana María.** 2006, Journal of Health, Population and Nutrition, págs. 267-272.
178. *Arsenic round the world: a review.* **Mandal, Badal Kumar y Suzuki, Kazuo T.** s.l. : Elsevier, 2002, Talanta, Vol. 58, págs. 201-235.
179. *Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects.* **McClintock, Tyler R., y otros.** s.l. : Elsevier, 2012, Science of the Total Environment, Vol. 429, págs. 76-91.



180. *Dinámica del arsénico en el Valle de Tabalaopa-Aldama-El Cuervo, en Chihuahua, México.* **Reyes-Gómez, V. M., y otros.** 1, 2010, Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, Vol. 6, págs. 21-31.
181. *Presencia de arsénico y coliformes en agua potable del municipio de Tecuala, Nayarit, México.* **Mora-Bueno, Daniel, y otros.** 2, 2012, Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Vol. 28, págs. 127-135.
182. *Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México.* **Cortés-Arreguín, F. I., y otros.** [ed.] Asociación Mexicana de Hidráulica. México : s.n., 2009, Revista Digital Tláloc, Vol. 45.
183. **World Health Organization-International Agency for Research on Cancer.** *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.* Lyon, France : WHO, 2004. págs. 26-28,477. Vol. 84.
184. *Presencia de altos niveles de arsénico en tejidos cardiovasculares de pacientes de áreas contaminadas en Chile.* **Solar, Carlos, Pizarro, Isabel y Román, Domingo.** 2012, Revista Chilena de Cardiología, Vol. 31, págs. 41-47.
185. *Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells.* **Styblo, M., y otros.** 2000, Archives of Toxicology, Vol. 74, págs. 289-299.
186. *Arsénico en el valle de Zimapán, problemática ambiental.* **Armienta, M. A. y Rodríguez, R.** [ed.] Fundación MAPFRE. 63, México : s.n., 1996, MAPFRE Seguridad, págs. 33-43.
187. *Arsenic in the human food chain: the Latin American perspective.* **Bundschuh, Jochen, y otros.** s.l. : Elsevier, 2012, Science of the Total Environment, Vol. 429, págs. 92-106.
188. *Arsenic speciation in the environment.* **Cullen, W. R. y Reimer, K. J.** 4, s.l. : ACS Publications, 1989, Chemical Reviews, Vol. 89, págs. 713-764.
189. *Efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos del arsénico. Un problema toxicológico de interés nacional.* **Castro, José Alberto.** 1, 1982, Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana, Vol. 16, págs. 3-17.
190. *Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos.* **Castro de Esparza, M. L.** México : s.n., 2006. International Congress Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente.
191. **Ahmed, M. F.** *An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India.* Bangladesh : Department of Civil Engineering-Bangladesh University of Engineering and Technology, 2001. págs. 251-269.
192. *Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico.* **D'Ambrosio, María Cristina.** [ed.] Griselda Galindo, y otros. Río Cuarto, Argentina : s.n., 2005. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología Subterránea, IV Congreso Hidrogeológico Argentino. págs. 123-136. 25-28 de Octubre.
193. *New arsenic standard spurs search for cost-effective removal techniques.* **Han, Binbing, y otros.** 10, 2003, American Water Works Association, Vol. 95, págs. 109-118.
194. *Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters.* **Katsoyiannis, Ioannis A. y Zouboulis, Anastasios I.** 1, s.l. : Elsevier, 2004, Water Research, Vol. 38, págs. 17-26.
195. *Biorremediación microbiana: perspectivas en el tratamiento de aguas.* **Salgado-Bernal, Irina.** [ed.] Marisela Bernal-González, y otros. Puebla, México : s.n., 2013. X Simposio Latinoamericano de Química Analítica Ambiental y Sanitaria. págs. 417-422.
196. *Remoción del arsénico en el agua de bebida y biorremediación de suelos.* **Castro de Esparza, María Luisa.** [ed.] Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. 96, 2005, Hojas de Divulgación Científica, pág. 12.
197. **INTI Química.** *Modelo de Intervención para el Abatimiento de Arsénico en Aguas de Consumo.* Argentina : Centro de Investigación y Desarrollo en Química, 2009. pág. 48, Ejecutivo-Técnico.



198. **Environmental Protection Agency (EPA)**. *Treatment Technologies for Arsenic Removal*. National Risk Management-Research Laboratory. Cincinnati, EUA : s.n., 2005. pág. 12.
199. *Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes*. **Raven, Klaus P., Jain, Amita y Loeppert, Richard H.** 3, 1998, *Environmental Science and Technology*, Vol. 32, págs. 344-349.
200. **Organización Mundial de la Salud**. *Guías para la calidad del agua potable*. 3. Suiza : s.n., 2006. págs. 19-23. Vol. 2.
201. **Stuart, Barbara**. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*. s.l. : Wiley, 2004.
202. *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*. **Laurent, Sophie, y otros.** 6, s.l. : American Chemical Society, 2008, *Chemical Reviews*, Vol. 108, págs. 2064-2110.
203. **Shaw, Duncan J.** *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London : Butterworth-Heinemann, 2003. págs. 174-199.
204. *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. **Smedley, P. L. y Kinniburgh, D. G.** s.l. : Elsevier, 2002, *Applied Geochemistry*, Vol. 17, págs. 517-568.
205. *Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles*. **Wang, Xiangyu, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, págs. 815-823.
206. *Surface effects in metallic iron nanoparticles*. **Bodker, F., Morup, S. y Linderoth, S.** 2, 1994, *Physical Review Letters*, Vol. The American Physical Society, págs. 282-285.
207. *Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Removal of Aqueous Zinc Ions under Various Experimental Conditions*. **Wen, Liang, y otros.** 1, s.l. : PLOS ONE, 2014, *Public Library of Science*, Vol. 9, págs. 1-9.
208. *Characteristics, morphology, and stabilization mechanism of PAA250K-stabilized bimetal nanoparticles*. **Yu-Hao, Lin, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, *Colloid Surface A*, Vol. 349, págs. 137-144.



ANEXO A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Cuando un haz monocromático incide sobre un arreglo periódico de átomos, éstos actúan como fuentes que emiten nuevamente la radiación en distintas direcciones. Si las ondas que provienen de ambas fuentes están en fase, ocurre interferencia constructiva, lo cual genera un haz difractado en esa dirección, de lo contrario ocurre una interferencia destructiva. Los rayos X que interfieren entre sí, tanto de forma constructiva o destructiva, generan el fenómeno conocido como difracción (161).

Como consecuencia del arreglo atómico de un cristal, éste debe ser capaz de difractar aquella radiación cuya longitud de onda sea del orden de su distancia interatómica. De forma hipotética, una columna de átomos puede considerarse como un cristal unidimensional capaz de difractar radiación de la misma manera que una rejilla óptica. Así, un sólido real puede dar lugar al fenómeno de difracción solamente si existe en él una disposición ordenada de átomos. Por lo tanto, la determinación de la estructura de un sólido depende de su periodicidad atómica (162).

2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió determinar la morfología de las nanopartículas así como también la forma en que éstas se distribuían en el PAA, apreciando de forma indirecta la forma en que el polímero recubrió las muestras.

Esta técnica de caracterización consiste en el uso de un microscopio que incide un haz de electrones sobre una muestra para formar una imagen ampliada de la superficie de la misma, lográndolo a partir de las señales que surgen, captadas por detectores especializados. En SEM, los electrones son acelerados en un campo eléctrico dentro del cañón del microscopio, mediante una diferencia de potencial de 1000 a 30000 V. Los altos voltajes son empleados para muestras metálicas, mientras que los bajos voltajes se emplean para muestras sensibles, como las biológicas. El microscopio cuenta con un sistema de lentes electromagnéticas que se encargan de focalizar y reducir el diámetro del haz de electrones para mejorar la resolución, y con un sistema de bobinas deflectoras que se encargan de recorrer el haz de electrones ya focalizados sobre el área de interés (162).

Los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra y van perdiendo su energía conforme penetran en ella. Así, los electrones incidentes producen señales debido a los electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X, electrones dispersados elásticamente, electrones transmitidos y dispersados inelásticamente; dichas señales son discernidas por los distintos tipos de detectores instalados en el microscopio (163).

Los detectores instalados en el microscopio JEOL JSM 7800 empleado en la presente investigación son:

- EDS con ventana 30 mm² y EBSD (marca EDAX).
- STEM campo claro y oscuro.



- BSE.
- 3 detectores de electrones secundarios.

El detector UED (upper electron detector) permite detectar los electrones secundarios y los retrodispersados de forma eficaz, inclusive a bajos voltajes.

Al aplicar un voltaje de polarización (GB), la velocidad de los electrones incidentes se reduce y la velocidad de los electrones eyectados aumenta, lo cual permite obtener imágenes de alta resolución inclusive con bajas energías de exposición en la muestra (164).

Con el detector superior de electrones secundarios (USD), en combinación con el detector de electrones retrodispersados (RTED), se obtuvieron imágenes de las partículas aglomeradas para diferenciarlas del conjunto de polímero.

De igual forma, usando simultáneamente UED y USD, fue posible generar imágenes precisas para interpretar la forma en que se encuentran presentes las muestras en la matriz de polímero. Este tipo de imágenes implicó el uso simultáneo de ambos detectores para apreciar la imagen a partir de los electrones transmitidos, así como de los electrones secundarios de las muestras, con lo cual puede apreciarse la topografía de las partículas recubiertas con PAA.

3. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)

El funcionamiento de esta técnica consiste en un equipo basado en la ley de inducción de Faraday. El magnetómetro consta de un sistema oscilador que hace vibrar la muestra a través de una varilla a una frecuencia constante (~80 Hz), de forma perpendicular al campo externo aplicado de máximo 1.8 T, entre las piezas polares del mismo. Con bobinas sensoras se mide el cambio de flujo magnético, el cual es proporcional al momento magnético de la muestra y a la frecuencia de oscilación. Cuando la muestra está magnetizada, es decir, tiene un momento dipolar magnético no nulo, el campo dipolar vibrante produce un flujo que varía en el tiempo e induce una fuerza electromotriz en las bobinas captoras, esta señal es comparada con la señal que simultáneamente es provista por un imán permanente en las bobinas de referencia. Ambas señales se comparan en un amplificador lock-in, que evita las derivas y filtra todas las señales que no sean de la misma frecuencia que la oscilación de la muestra, obteniéndose un valor para el momento magnético total de la muestra, en emu/g, en la dirección del campo. Un gaussímetro, permite además obtener el valor del campo magnético aplicado por las piezas polares en forma directa para una dada magnetización (165) (166).

4. FISISORCIÓN DE N₂

La adsorción y desorción de gases en la superficie de un polvo seco y limpio es el método más popular en la determinación del área superficial específica así como de la distribución de tamaños de poro. En un experimento de sorción de gas, el material es calentado y desgasificado a vacío o bien mediante la purga con un gas inerte para remover las moléculas ajenas adsorbidas en la superficie de la muestra bajo análisis. Dosis controladas de un gas inerte, como nitrógeno, kriptón o argón, son introducidas y adsorbidas en el material. La muestra se coloca en una cámara de vacío a temperatura baja y constante, usualmente la temperatura del nitrógeno líquido (-195.6 °C), y



posteriormente se sujeta a un amplio rango de presiones, para generar las isotermas de adsorción y desorción. La cantidad de moléculas gaseosas adsorbidas o desorbidas son determinadas mediante las variaciones de presión debidas a la adsorción o desorción de las moléculas del gas sobre el material. Distintas cantidades de moléculas gaseosas son adsorbidas o desorbidas a diferentes dosis, creando diferentes presiones en la cámara. Conociendo el área ocupada por una molécula de adsorbato, σ , que para el caso del nitrógeno $\sigma=16.2 \text{ \AA}^2$, y usando un modelo de adsorción, se puede determinar el área superficial del material (167).

5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) consiste en excitar una superficie con fotones de rayos X, con lo cual se arrancan electrones de los átomos de la muestra bajo estudio. La medida de la energía de ligadura de los electrones de los niveles internos de los átomos, localizados en una región superficial de unas cuantas capas atómicas, aproximadamente 10 nm, así como de las intensidades de los picos de fotoemisión permite determinar el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales (168). El uso de esta técnica también resulta de gran utilidad para realizar el decapado progresivo mediante bombardeo iónico en una región seleccionada.

6. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

La técnica de dispersión dinámica de luz mide el movimiento browniano de las partículas bajo estudio relacionándolo con su tamaño. Esto se logra mediante el uso de un láser ($\lambda=633 \text{ nm}$) que pasa a través de la muestra, analizando las fluctuaciones de la luz dispersada. De este modo, el fenómeno de dispersión de luz, presentado en la **Figura A.1** se genera cuando se incide un haz de luz en el seno de una muestra que contiene partículas suspendidas, con lo cual dicho haz choca con las partículas generando que sea desviado en una dirección distinta (169). El movimiento browniano se produce por la interacción entre las partículas suspendidas y las moléculas del líquido que se encuentran a su alrededor. Como las partículas se mueven continuamente, el patrón de interferencia también se desplaza, lo cual genera variaciones en la intensidad de luz dispersada, ya sea mediante fases constructivas o destructivas. Las fluctuaciones son detectadas por un fotocorrelador que compara dos señales en un periodo de tiempo. La función de correlación que genera se emplea para calcular la distribución de tamaños de partícula (170).

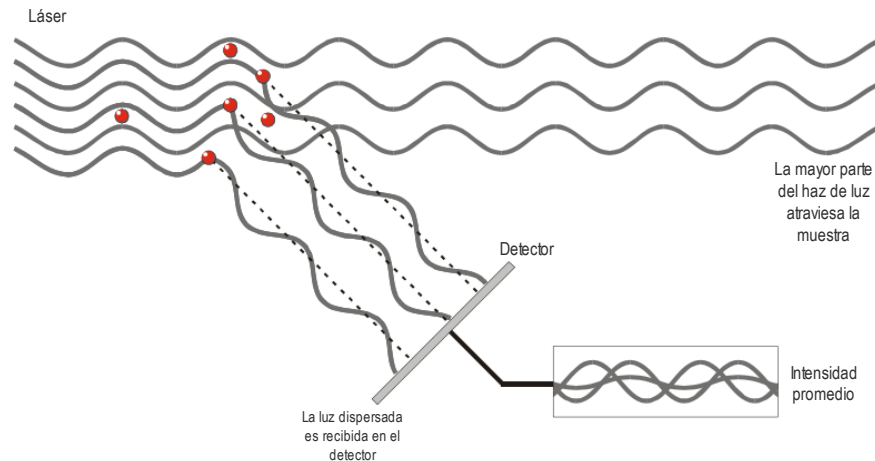


Figura A.1. Principio de medición de la técnica de DLS (171).

7. DISPERSIÓN DE LUZ ELECTROFORÉTICA (ELS)

El potencial ζ es un parámetro que indica el grado de estabilidad de un sistema coloidal y se obtiene a partir de la medición de la movilidad electroforética empleando la ecuación de Henry (169) (171). A través de un experimento de dispersión de luz electroforética, un haz de luz coherente ilumina las partículas dispersas en el medio que es sujeto a un campo eléctrico. Las partículas cargadas se mueven hacia el cátodo o el ánodo dependiendo de su carga neta superficial. Debido al movimiento, la frecuencia de la luz dispersada de las partículas será diferente de la del haz incidente debido al efecto Doppler (**Figura A.2**). A partir de la fluctuación de la frecuencia, se puede determinar la velocidad de las partículas viajando en el medio, y en consecuencia, la movilidad electroforética y el coeficiente de difusión pueden ser medidos simultáneamente (167).

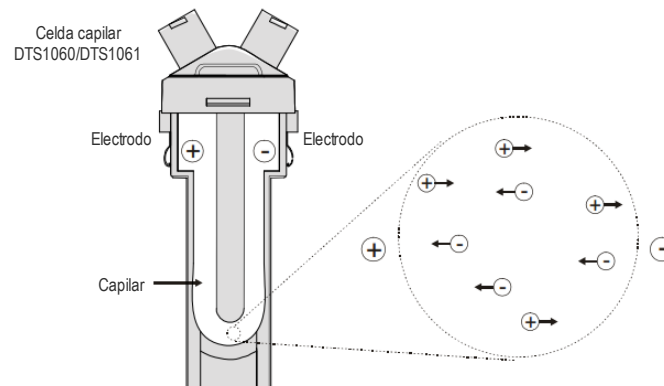


Figura A.2. Desplazamiento de partículas bajo la influencia de un campo eléctrico (171).

La técnica que se empleó para medir indirectamente el potencial ζ fue la Velocimetría de Láser Doppler (LDV), la cual consiste en el uso de una celda que cuenta con dos electrodos a los cuales se les aplica una diferencia de potencial, que posteriormente genera que las partículas de la muestra contenidas en dicha celda se orienten y desplacen a una velocidad determinada en la dirección del campo eléctrico aplicado (167).

La velocidad se mide a través de la luz dispersada que producen las partículas al moverse dentro de la celda (**Figura A.3**). De este modo, la luz que se dispersa se mide simultáneamente con un haz de referencia, lo cual provoca una fluctuación en la intensidad de la señal; así, la velocidad de fluctuación es proporcional a la velocidad de las partículas (172).

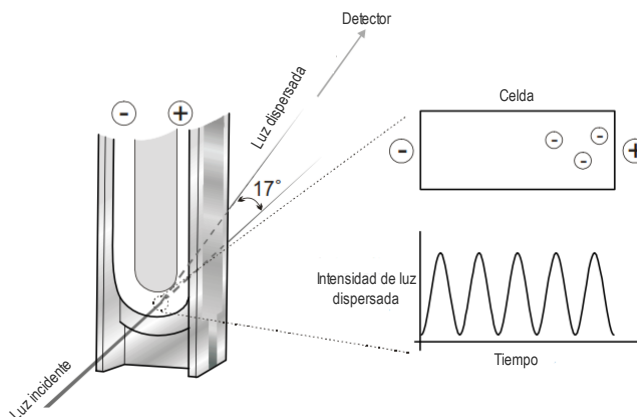


Figura A.3. Principio de medición del potencial ζ de las partículas mediante LDV (171).

8. VOLTAMETRÍA CÍCLICA (CV)

La voltametría cíclica es una técnica muy utilizada para estudiar procesos electroquímicos. La idea fundamental de la técnica es la aplicación de un potencial periódico que de forma alternativa oxidará y reducirá al material bajo estudio mediante la extracción o inyección de electrones, respectivamente. Un potencial periódico, usualmente triangular, es aplicado entre el electrodo de referencia y el de trabajo (**Figura A.4**). El material estudiado entonces es oxidado y reducido en el electrodo de trabajo. Si sólo se emplearan dos electrodos, el electrodo de trabajo y el de referencia, la reacción redox en el electrodo de trabajo causaría un flujo de corriente entre ambos electrodos. Esto a su vez haría que el potencial del electrodo de trabajo cambiara con respecto al electrodo de referencia. Por esta razón, para mantener siempre el potencial en el valor deseado, se requiere de un contra electrodo. Un flujo de corriente sobre el contra electrodo se usa para compensación, de tal modo que el potencial periódico entre el electrodo de trabajo y el de referencia pueda ser controlado de forma precisa (173).

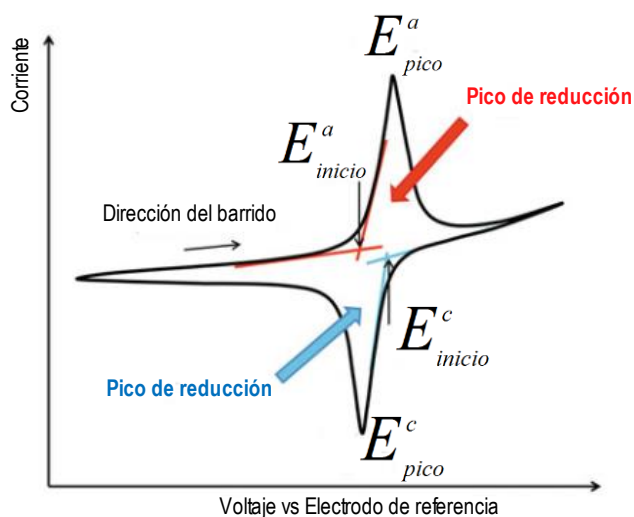


Figura A.4. Representación esquemática de una medición de CV (173).

9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

El fundamento de este microscopio es el mismo que en SEM. Se hace incidir un haz de electrones en los átomos de una muestra muy delgada, con grosores no mayores a 200 nm, lo cual permite que los electrones atraviesen la muestra, y algunos de ellos pueden ser dispersados elásticamente o inelásticamente. En TEM se utiliza un haz de electrones focalizado mediante lentes electromagnéticas y un sistema de alto vacío para asegurar que los electrones no sean desviados antes de llegar a la muestra. Los electrones incidentes que atraviesan la muestra sin ser desviados son los que forman las imágenes en campo claro. Los electrones que al atravesar la muestra son desviados de su trayectoria original sin perder energía, son los electrones dispersados elásticamente; estos electrones son los que permiten formar los patrones de difracción de electrones, de los cuales se puede inferir la estructura espacial de los átomos en la muestra. La magnitud del cambio de trayectoria y de pérdida de energía de los electrones está en función del número atómico, por lo tanto, los contrastes en las distintas zonas de una imagen generada por TEM están en función del número atómico (162).