

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DISEÑO DE MICRO/NANOMOTORES TIPO JANO DE ZnO/Fe_3O_4
Y ESTUDIO DE SUS MECANISMOS DE MOVIMIENTO**

POR

GUSTAVO OCHOA VAZQUEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES**

JULIO, 2018

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DISEÑO DE MICRO/NANOMOTORES TIPO JANO DE ZnO/Fe_3O_4
Y ESTUDIO DE SUS MECANISMOS DE MOVIMIENTO**

**POR
GUSTAVO OCHOA VAZQUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES**

Vo. Bo.

DR. ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS

JULIO, 2018

**DISEÑO DE MICRO/NANOMOTORES TIPO JANO DE ZnO/Fe₃O₄ Y
ESTUDIO DE MECANISMOS DE MOVIMIENTO**

Comité de tesis

Dr. Alejandro Vázquez Dimas

Presidente

Dr. Israel Alejandro López Hernández

Secretario

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Vocal

RESUMEN

Gustavo Ochoa Vazquez

Fecha de Graduación: Julio, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **DISEÑO DE MICRO/NANOMOTORES TIPO JANO DE ZnO/Fe₃O₄ Y ESTUDIO DE SUS MECANISMOS DE MOVIMIENTO**

Número de páginas: 117

Candidato para el grado de
Maestría en Ciencias con
orientación en Química de los
Materiales

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método de Estudio: En el presente trabajo se empleó el método de control térmico de partículas embebidas, con el objetivo de diseñar partículas tipo Jano, esto es, partículas asimétricas conformadas en un extremo por un material y en el otro extremo por otro material, generando así dos “caras” en la misma partícula. Para ello, se llevó a cabo la síntesis de magnetita mediante coprecipitación y las partículas obtenidas fueron encapsuladas con SiO₂ mediante el método de Stöber, con el fin de incrementar su tamaño. Posteriormente, dichas partículas se depositaron sobre un sustrato de polimetilmetaacrilato mediante spin coating, después se trató térmicamente a 120 °C durante 1 h para provocar una inmersión parcial de las partículas, y la cara expuesta se hizo reaccionar con Zn(OH)₂ para finalmente desprender las partículas mediante lavados con solventes orgánicos y realizar un tratamiento térmico a 300 °C durante 4 h para obtener las partículas de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energías dispersivas de rayos X.

Contribuciones y conclusiones: Los resultados obtenidos confirmaron que la magnetita fue obtenida sin ninguna fase secundaria y con un tamaño de partícula de aproximadamente 10 nm. Mediante el método de Stöber se lograron obtener partículas esféricas de Fe₃O₄@SiO₂ con un tamaño promedio de 263 ± 14 nm. Después del procedimiento de control térmico por partículas embebidas y el correspondiente tratamiento térmico a 300 °C durante 4 h, se obtuvieron partículas de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ con morfología asimétrica, cuyo análisis por energías dispersivas de rayos X demostró la presencia de los elementos Fe, Si y Zn. Además, dichas partículas fueron evaluadas como micromotores mediante reacción con H₂O₂, mostrando un movimiento aleatorio, registrando velocidades de 1.7 µm/s y 0.75 µm/s. Sin embargo, el cambio morfológico no favoreció la aplicación de estos como micromotores.

Firma del director: _____

ÁREA DE TRABAJO

El presente trabajo de investigación se desarrolló en el Laboratorio de Materiales I, del Centro de Laboratorios Especializados de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, bajo la dirección del Dr. Alejandro Vázquez Dimas. Así como también en el Laboratorio de Nuevos Materiales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más grandes agradecimientos a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones brindadas, así como los laboratorios prestados para realizar este proyecto. También agradecer a la División de Estudios de Posgrados de esta misma facultad, sobre todo al Posgrado con Orientación en Química de los Materiales por la formación brindada. Así mismo, agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada para la realización de este posgrado y proyecto.

Por otra parte, pero no menos importante, extender mi más sincero agradecimiento al Dr. Alejandro Vázquez Dimas por el apoyo siempre incondicional, los consejos brindados y la visión siempre formativa. También quisiera dar las gracias por los comentarios y observaciones siempre constructivas hacia mi proyecto por parte de mi Comité Tutorial integrado por el Dr. Javier Rivera de la Rosa, el Dr. Israel Alejandro López Hernández y por la Dra. Nora Aleyda García Gómez.

Igualmente, quiero agradecerle al Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro por permitirme utilizar su laboratorio, así como sus distintos equipos que facilitaron el trabajo a realizar de este proyecto.

Así mismo, agradecer a mis padres, Gustavo Ochoa Leal y Ma. Guadalupe Vázquez Esquivel, por el apoyo, confianza y amor brindado incondicionalmente durante mi posgrado y mi vida. También extender mi agradecimiento de todo corazón a Juany Cecilia Nava Ramírez, mi novia, por la paciencia, los consejos y el amor a lo largo de este proyecto, por ser mi apoyo siempre ante cualquier adversidad.

Por último, quiero agradecer de todo corazón a mis compañeros y amigos de trabajo por su apoyo siempre alentador durante todo este proyecto. En especial a Paco y a Toby, por siempre estar ahí cuando más lo necesitaba, que me ayudaron a aligerar la carga.

Gracias.

INDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Revolución 4.0	1
1.2. Nanotecnología	3
1.3. Nanotecnología y Remediación Ambiental	6
1.4. Micro/nanomáquinas	7
1.5. Tipos de Micro/nanomotores	12
1.6. Mecanismos de Movimiento	14
1.7. Morfologías de Micro/nanomotores	18
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	22
2.1. Aportación Científica	29
2.2. Hipótesis	29
2.3. Objetivo General	29
2.4. Objetivos Específicos	30

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS	31
3.1. Síntesis y Caracterización de Fe ₃ O ₄	31
3.2. Síntesis y Caracterización de micropartículas tipo núcleo/coraza de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	34
3.3. Preparación de sustratos de PMMA y deposición de partículas tipo núcleo/coraza de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ .	35
3.4. Síntesis de micro/nanomotores tipo Jano de Fe ₃ O ₄ /ZnO mediante la técnica de control térmico de partículas embebidas.	36
3.4.1. Síntesis de Zn(OH) ₂ sobre las nanopartículas tipo núcleo/coraza de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ .	37
3.4.2. Síntesis de micropartículas tipo Jano de ZnO/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ .	39
3.5. Transformación morfológica en la cara del ZnO de las micropartículas tipo Jano de ZnO/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ .	40
3.5.1. Morfología tipo barra de ZnO.	40
3.6. Evaluación de las partículas obtenidas como micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ y estudio de sus mecanismos de movimiento.	41
3.7. Técnicas de caracterización.	42
3.7.1. Difracción de rayos X en polvos.	42
3.7.2. Microscopía electrónica de transmisión.	44
3.7.3. Microscopía electrónica de barrido.	47
3.7.4. Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X.	49

3.7.5. Microscopía de fuerza atómica.	51
3.7.6. Microscopía óptica.	53
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1. Síntesis y Caracterización de Fe_3O_4 .	56
4.2. Síntesis y Caracterización de micropartículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$.	62
4.3. Síntesis de micro/nanomotores tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ mediante la técnica de control térmico de partículas embebidas.	67
4.3.1. Síntesis de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sobre las micropartículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$.	67
4.3.2. Preparación de sustratos de PMMA y deposición de partículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$.	72
4.3.3. Síntesis de nanopartículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$.	75
4.3.4. Síntesis de micropartículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ con morfología tipo barra.	82
4.4. Evaluación de las partículas obtenidas como micro/nanomotores tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ y estudio de sus mecanismos de movimiento.	83

CONCLUSIONES

88

REFERENCIAS

91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de síntesis para la obtención de nanopartículas tipo núcleo/coraza de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ .	63
Tabla 2. Condiciones de síntesis para la obtención de nanopartículas tipo núcleo/coraza de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ .	65
Tabla 3. Porcentaje en peso y atómico obtenido mediante EDS.	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Rotor molecular. b) tipos de micromotores. c) Sistema microelectromecánico.	9
Figura 2. Distintos mecanismos de movimiento según su naturaleza autónoma o no autónoma de los micro/nanomotores.	18
Figura 3. Distintas morfologías de micro/nanopartículas tipo Jano.	19
Figura 4. Difracción de rayos X para los planos atómicos.	43
Figura 5. Componentes de un microscopio electrónico de transmisión.	46
Figura 6. Componentes de un microscopio electrónico de barrido.	48
Figura 7. Proceso de interacción entre la muestra y un haz acelerado de electrones.	50
Figura 8. Componentes principales de un AFM.	52
Figura 9. Componentes básicos de un microscopio óptico.	54
Figura 10. Representación del arreglo óptico con ayuda de las lentes.	53
Figura 11. Difractograma del polvo obtenido en el Experimento 1.	57
Figura 12. Difractograma del polvo obtenido en el Experimento 2.	58

Figura 13. Planos indexados de la fase magnetita.	60
Figura 14. Micrografía del polvo obtenido en el Experimento 3 mediante SEM.	61
Figura 15. Micrografía del polvo obtenido empleando las condiciones propuestas en la Tabla 1.	64
Figura 16. Micrografía del polvo obtenido empleando las condiciones propuestas en la Tabla 2.	66
Figura 17. Micrografía obtenida mediante SEM del polvo generado a 1:500 de $Zn(NO_3)_2$.	68
Figura 18. Micrografía obtenida mediante SEM del polvo generado a 1:1000 de $Zn(NO_3)_2$.	69
Figura 19. Micrografía obtenida mediante SEM del polvo generado a 1:2000 de $Zn(NO_3)_2$.	70
Figura 20. Difractograma del polvo obtenido a 1:1000.	71
Figura 21. Micrografía obtenida mediante AFM del PMMA utilizado como sustrato.	73
Figura 22. Micrografía obtenida mediante AFM del polímero pretratado térmicamente a 120 °C por 30 min.	74
Figura 23. Distribución de tamaño de partícula del polvo obtenido.	75
Figura 24. Micrografías de partículas asimétricas de $ZnO/Fe_3O_4@SiO_2$ obtenidas mediante el control térmico de partículas embebidas.	77

- Figura 25.** Análisis elemental mediante EDS de las partículas de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ obtenidas mediante el control térmico de partículas embebidas. 78
- Figura 26.** Micrografía de micropartículas de Fe₃O₄@SiO₂ con crecimiento definido de ZnO sobre las caras expuestas. 80
- Figura 27.** a) Micrografía de una nanopartícula tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂. b) Alta resolución mostrando planos para Fe₃O₄. c) Alta resolución mostrando planos para ZnO. 81
- Figura 28.** Micrografía de una nanopartícula tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ con morfología tipo barra en la cara del ZnO. 82
- Figura 29.** Captura de movimiento del video dos de una partícula tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ a 1.7 μm/s. 85
- Figura 30.** Captura de movimiento del video dos de una partícula tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ a 0.75 μm/s. 86

NOMENCLATURA

g	Gramo
mg	Miligramo
mL	Mililitro
L	Litro
°C	Grado Celsius
min	Minuto
h	Hora
rpm	Revoluciones por minuto
M	Molaridad
ppm	Partes por millón
PMMA	Polimetilmetacrilato
ZnO	Óxido de zinc
Fe ₃ O ₄	Magnetita
SiO ₂	Dióxido de silicio
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Partículas tipo núcleo/coraza de magnetita@dióxido de silicio
Zn(NO ₃) ₂	Nitrato de zinc
NaOH	Hidróxido de sodio

NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
NH ₄ HCO ₃	Bicarbonato de amonio
KOH	Hidróxido de potasio
Zn(OAc) ₂	Acetato de zinc
CHCl ₃	Cloroformo
C	Carbono
Fe ²⁺	Ion de hierro(II)
Fe ³⁺	Ion de hierro(III)
Zn ²⁺	Ion de zinc
Cd ²⁺	Ion de cadmio
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
AFM	Microscopia de fuerza atómica
UANL	Universidad Autónoma de Nuevo León
FCQ	Facultad de Ciencias Químicas
CELAES	Centro de Laboratorios Especializados

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Revolución 4.0

La humanidad ha presenciado diferentes tipos de desarrollos a lo largo de la historia. El arte, la ciencia y la economía fueron áreas afectadas por estos desarrollos. Sin embargo, desde la revolución Industrial impulsada en el siglo XVIII, comenzó un incremento exponencialmente acelerado de la producción en masa, reflejándose en un incremento económico a nivel mundial [1].

Con esto, áreas como la ciencia y la tecnología crecieron con el tiempo, desencadenando otras innovaciones, como la producción en masa, las líneas de ensamblaje y el uso de la electricidad de forma doméstica. A este fenómeno que permitió aún más la producción en serie de diferentes

productos manteniendo de mejor manera la estrecha relación entre esta y su calidad, fue conocida como la segunda revolución industrial [2].

Con un mundo en donde la producción de tecnología se facilitó en menor tiempo y con mayor calidad, permitió el desarrollo de dispositivos automáticos generando industrias automatizadas reduciendo así tiempo, dinero y esfuerzo. A estos sistemas automáticos bajo computadores desencadenó la tercera revolución industrial [3].

Continuando con la misma mentalidad, el mismo objetivo y aprovechando la era digital que comenzó a principios del segundo milenio, una nueva propuesta para el desarrollo de un nuevo tipo de manufactura utilizando todo los recursos científicos y tecnológicos, en el año de 2011, se mencionaba por primera vez el término revolución 4.0 en Hanover. Esta nueva revolución, que busca la interconexión entre empresas y mercados, empresas y clientes, empresas y competencia, etcétera, se concibió como idea dentro del gobierno alemán con el fin de aprovechar las tecnologías presentes [4].

Con estas propuestas, también el área científica comienza a renovarse. Con la idea de optimizar los procesos mediante simulación y ciberconexión. Áreas como la nanociencia y la nanotecnología comienzan a desarrollar procesos más eficientes, buscando un mayor control a estas dimensiones. Estos nuevos materiales que son fabricados bajo este propuesto son conocidos como materiales 4.0 [5].

1.2. Nanotecnología

Con el paso del tiempo y los distintos avances en la ciencia y tecnología, especialmente en la química y física, a mediados del siglo XX se desarrollaron distintas ideas conceptuales acerca de una nueva era en la humanidad.

El 28 de diciembre de 1959, el físico norteamericano Richard Feynman presentó la conferencia titulada “*There is plenty of room at the bottom*”, que tuvo lugar en un congreso de la Sociedad Americana de Física en el Instituto de Tecnología de California, la cual hablaba sobre la utilización, en un futuro, de herramientas de alta precisión capaces de manipular átomos y moléculas para desarrollar instrumentos a nanoescala [6]. El concepto de Feynman era que, a una escala tan pequeña y con los instrumentos necesarios, podríamos construir estructuras con nuevas propiedades en cualquier sentido que quisiéramos. Sin embargo, para la época, no existía forma para controlar la materia a tan bajas escalas.

Pasado el tiempo y con la idea de Feynman ya sembrada en el mundo científico, en 1974 el científico japonés Norio Taniguchi usó por primera vez el término “nano-tecnología” que, para él, se describía como los procesos de separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo,

molécula por molécula. Esto último se mencionó en la conferencia titulada “*On the Basic Concept of 'Nano-Technology'*”, que tuvo lugar en la Conferencia Internacional sobre producción, por parte de la Sociedad Japonesa de Ingeniería de Precisión, donde Taniguchi exponía los distintos procesos de devastación de materiales para precisar el control a escalas nanométricas [7].

Sin embargo, este término no fue publicado sino hasta 1986 por el científico Eric Drexler en su libro *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, donde propone la idea sobre el ensamble a nanoescala para la construcción de diferentes dispositivos y sobre la idea de lo que pasaría si estos mecanismos de ensamble fueran autónomos [8]. Además, menciona por primera vez el término “*Grey goo*” el cual lo define como la idea hipotética en la cual estos sistemas a nanoescala fueran capaces de operar por sí mismos y autoreplicarse [9]. A esta visión que tuvo Drexler la llamó “*Nanotecnología molecular*”.

Sin embargo, hasta el desarrollo del microscopio de efecto túnel por parte de los investigadores de IBM en 1989, existió evidencia contundente que aseguraba la manipulación de átomos a juicio propio [10]. Esto permitió que se sentaran los principios y fundamentos, que venía concretándose desde todos estos científicos, sobre una nueva rama de la ciencia: la nanociencia.

Casi a la par del desarrollo del instrumento anterior, en 1981 los científicos Harry Kroto, Richard Smalley y Robert Curl investigaban sobre nuevas formas alotrópicas del carbono ya que, hasta esa década, solo se

conocían dos formas alotrópicas de este elemento; el grafito y el diamante. Sin embargo, experimentando con láseres incididos sobre grafito, los espectros de masas obtenidos mostraron pesos exactos de 60 y 70 átomos de carbono. Este hallazgo sorprendió tanto a la comunidad científica que, en 1996, estos tres científicos fueron galardonados con el Premio Nobel en Química [11].

Estas nuevas formas alotrópicas, llamadas fullerenos, fueron bien recibidas por toda la comunidad científica, debido a sus propiedades físicas y químicas. Así mismo; representaron, en esencia, el descubrimiento de un nuevo material a tamaño nanométrico, así como también un nuevo método para la obtención de materiales nanométricos.

Es por esto que, a principios del año 2000, se incrementó el interés industrial de aumentar la producción de materiales a nanoescala para aprovechar sus propiedades. Por ejemplo, el 3 de diciembre del año 2003, el presidente de los Estados Unidos de América, George Bush, firmó una ley que permitió la expansión de los recursos designados a la investigación en las áreas de nanociencia y nanotecnología, aplicando un total de 3.63 billones de dólares para estas investigaciones [12].

Así mismo, en México también se impulsó la investigación en las áreas de nanociencia y nanotecnología. Pioneros como el Dr. Humberto Terrones y el Dr Miguel Yacamán, con ayuda del Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología, lograron fundar centros de investigación capaces de sustentar investigaciones en estos temas [13].

1.3. Nanotecnología y remediación ambiental

Diversas investigaciones lograron obtener materiales a escalas nanométricas que, debido a sus propiedades, podían ser orientados a tratar distintas problemáticas. La contaminación de mantos acuíferos, problemas en eficiencia de conversión y almacenamiento de energía, nuevos tipos de catalizadores, entre otros problemas fueron algunas tareas de las que se encargó la nanociencia.

Actualmente en México, una problemática con gran urgencia en tratar es la contaminación de mantos acuíferos. El 70% de los lagos, lagunas, ríos y otros cuerpos de agua tienen un grado de contaminación, esto según el último reporte realizado por parte del Programa de Tratamiento de Aguas de la Conagua [14].

Los desechos industriales son la primera causa de contaminación de los mantos acuíferos. Desechos como fármacos, pesticidas y metales pesados son algunos ejemplos de contaminantes que persisten en nuestras aguas. Sin embargo, la problemática que existe es la concentración y separación de estos para su posterior tratamiento.

Según datos estadísticos de la Conagua, las fuentes mineras son las industrias que más desechos de metales pesados vierten en los ríos y

lagunas. Los recientes accidentes por parte de Grupo México, como el recién ocurrido en los ríos Bacanuchi y Sonora, derramaron un aproximado de 40,000 metros cúbicos de lixiviados de CuSO_4 que, además, contenían iones de metales pesados como Pb, Zn, Ni y Cd, por lo que el interés por resolver estos problemas medioambientales es de necesidad para el país y el mundo entero [15].

1.4. Micro/nanomáquinas

Actualmente, a nivel mundial, se está desarrollando una tecnología capaz de tratar este tipo de problemáticas, las micro/nanomáquinas. Estas son dispositivos que pueden operar de manera independiente mediante reacciones químicas, físicas o biológicas y que su movimiento se rige por las leyes de la microfluídica [16].

Existen diferentes tipos de micro/nanomáquinas, como se puede apreciar en la figura 1. Por ejemplo, los sistemas micro electromecánicos que son dispositivos microfabricados con elementos activos y pasivos, capaces de realizar diferentes funciones como percibir, comunicar y actuar sobre su entorno. Actualmente se utilizan como sensores para la determinación de analitos a bajas concentraciones [17].

Otro tipo de micro/nanomáquinas son los rotores moleculares, los cuales recibieron el Premio Nobel en Química en el año 2016. Estas micro/nanomáquinas se basan en la biomimética de algunas biomoléculas como lo son las proteínas. Su estructura consiste en cadenas largas y flexibles de moléculas orgánicas que, al interactuar con su entorno, pueden girarse, torcerse o rodar, concediéndoles un movimiento. Sus recientes aplicaciones se han derivado más hacia el área de la biomedicina en el tema de la liberación de fármacos. Además, también pueden ser modificados como capturadores de iones de metales pesados [18].

Sin embargo, un tipo especial de micro/nanomáquinas, que atiende esto último, son los micro/nanomotores, debido a su facilidad de obtención y mejor control morfológico [19]. Los micro/nanomotores son dispositivos capaces de moverse debido a la conformación de distintos materiales que generan esta propiedad, aunado a las interacciones químicas o físicas que tengan con el medio que los rodee. Actualmente, estos dispositivos se emplean en el área de la biomedicina, como agentes liberadores de fármacos [20], en el área de seguridad, como detectores de explosivos [21] y en la remediación de aguas, como agentes preconcentradores de metales pesados [22].

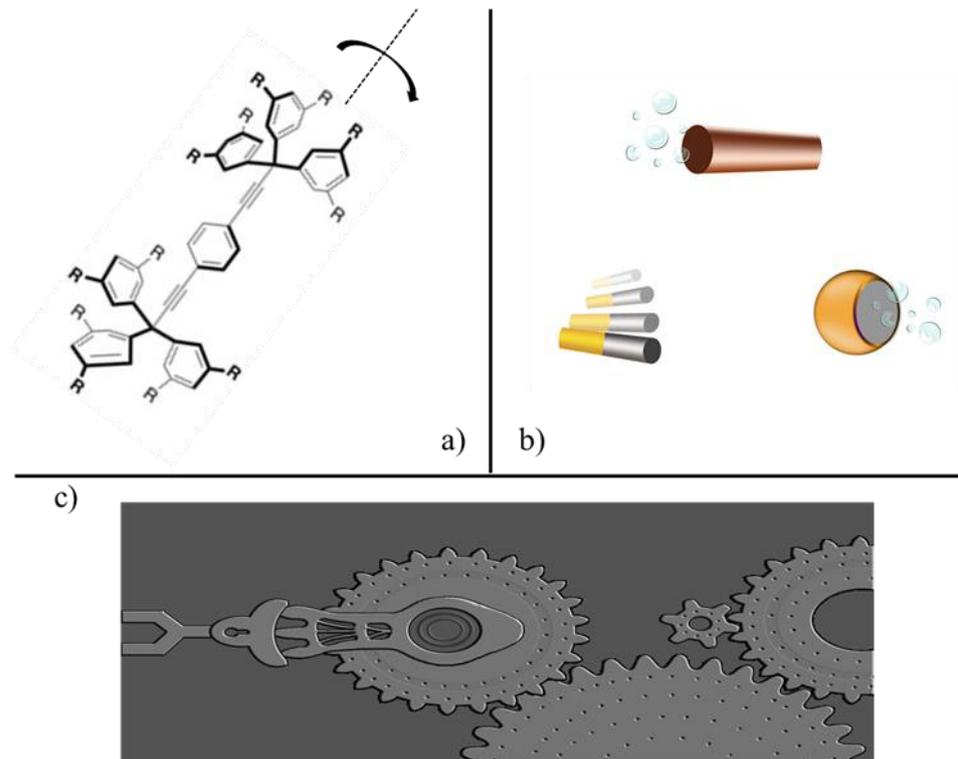


Figura 1.a) Rotor molecular. b) tipos de micromotores. c) Sistema microelectromecánico.

Este tipo de micro/nanomáquinas rigen su movimiento debido a dos grandes conceptos que, en comparación con los motores a macroescala, son completamente diferentes ya que, a dimensiones tan pequeñas, son otro tipo de fuerza las que rigen la dirección de su movimiento, así como la forma de moverse [23]. Estos conceptos son el número de Reynolds y el movimiento Browniano [24].

El número de Reynolds es un número adimensional utilizado en mecánica de fluidos empleado para caracterizar el movimiento de un fluido. Este valor indica si el flujo sigue un modelo laminar o turbulento, es decir, el número de Reynolds indica si las fuerzas inerciales son las que dominan el movimiento o las fuerzas de viscosidad [25]. Por ejemplo, a valores grandes en el número de Reynolds (10^4) las fuerzas dominantes son las inerciales y

el flujo o movimiento es del tipo laminar, en una sola dirección y por lo general en dos dimensiones. Para valores en el número de Reynolds pequeños (10^{-4}), la fuerza dominante es la viscosidad del medio, generando un movimiento turbulento, sin una dirección específica y en tres dimensiones. Debido a que se trata de un motor a micro o nanoescala, sus movimientos no se rigen por la inercia que experimenten, sino por la viscosidad que presente el medio por donde se mueven.

La ecuación que rige este número es:

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde se considera la longitud del micro/nanomotor (L), la densidad del medio por donde se mueve (ρ), la velocidad de la partícula (v) y la viscosidad del medio (μ).

Sin embargo, un número de Reynolds bajo, presenta dos grandes desafíos a resolver y considerar para el estudio de micro/nanomotores. El primero es que, debido a que las fuerzas inerciales ya no contribuyen de manera considerable al movimiento, solo puede existir un movimiento instantáneo producido por una fuerza instantánea. Es decir, para mantener el movimiento a este número de Reynolds se debe aplicar una fuerza constante ya sea química, eléctrica, magnética o acústica.

El segundo desafío para mantener un bajo número de Reynolds es el diseño del micro/nanomotor. Esto debido a que se deben diseñar partículas

que generen un movimiento no recíproco. Es decir, un micro/nanomotor con un movimiento de vaivén no generaría un movimiento direccional neto. A esto se le llama teorema *scallop* [26]. Para lograr esto, se necesitan diseños que rompan la simetría, como simetrías temporales o simetría en la forma o composición de la partícula, o bien reacciones superficiales.

El movimiento Browniano, que es el movimiento aleatorio de partículas que se hallan en un medio líquido o gaseoso, es el otro concepto a considerar para el movimiento de un micro/nanomotor. Este fenómeno fue observado por el biólogo y botánico escocés Robert Brown en 1829 mientras miraba a través de un microscopio, las partículas atrapadas dentro de un grano de polen [27].

Debido a que a un número de Reynolds bajo, las partículas están expuestas a rápidos choques térmicos provocados por las moléculas del medio por donde se mueven, se genera un movimiento Browniano de las partículas. Sin embargo, no solo se ve afectado el movimiento traslacional de las partículas, sino también el movimiento se ve alterado por la rotación de estas.

La difusión traslacional de partículas puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (\text{Ec.2})$$

Así mismo, la difusión rotacional de las partículas está dada por la siguiente ecuación:

$$D_t = \frac{k_B T}{8\pi\eta a^3} \quad (\text{Ec.3})$$

En ambas ecuaciones k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura (K), η es la viscosidad del medio por donde se mueve la partícula y a es el radio de la partícula en movimiento. Estos dos tipos de difusión generan aleatoriedad en el movimiento de un micro/nanomotor dificultando su desplazamiento en una dirección específica.

Considerar un bajo número de Reynolds e intentar disminuir las interacciones que puedan generar un movimiento Browniano, conlleva que, en el diseño de un micro/nanomotor, se debe considerar una morfología del tipo asimétrica y un control en el tamaño de partícula, ya que, a un menor tamaño de partícula, incrementa las interacciones con el medio por donde se mueve [28].

1.5. Tipos de micro/nanmotores

Los micro/nanmotores pueden ser clasificados en dos grandes tipos, dependiendo el tipo de energía que se suministre. Por ejemplo, aquellos micro/nanmotores que utilizan una fuente de energía externa a ellos, se les

conoce como no autónomos, debido a que su trayectoria de movimiento depende de la interacción física entre esta fuente de energía externa y el micro/nanomotor [28].

Energías externas como un campo eléctrico, un campo magnético o un gradiente de concentración, generan movimientos unidireccionales que pueden llegar a ignorar las interacciones con las demás moléculas que existen en el sistema. Sin embargo, existe evidencia que, en campos electromagnéticos oscilantes, se puede observar un desplazamiento completamente independiente de la fuerza aplicada al sistema [28].

Los micro/nanomotores cuyos desplazamientos y trayectorias son totalmente independientes de la energía aplicada al sistema se les conoce como micro/nanomotores autónomos. Por lo general utilizan energía del tipo química, producto de una reacción química entre el micro/nanomotor y un combustible [29].

Estos micro/nanomotores, también conocidos como catalíticos, pueden generar su movimiento mediante diferentes mecanismos gracias a la conformación específica de los materiales que lo componen [30]. De manera general, los micro/nanomotores autónomos se pueden dividir en tres tipos según lo anterior.

El primer tipo de micro/nanomáquinas, son las micro/nanobombas. Estas no tienen un desplazamiento por el sistema de manera rotacional o traslacional, sino que se mantienen estáticas, pero genera micro o nano flujos en todo el fluido que los rodea. Sus diseños están basados en los mecanismos de auto-electroforesis y auto-difusioforesis [31].

Los otros dos tipos de micro/nanomáquinas autónomas son los rotores y motores, los cuales están diseñados con estructuras asimétricas en donde, en uno de sus lados, se tiene una mayor reactividad química entre esa parte de la partícula y el combustible empleado [28]. Por lo general, se emplean morfologías de barras para los rotores y morfologías esféricas para los motores.

La diferencia consiste en que los micro/nanorrotors no generan un movimiento traslacional en todo su medio, sino que el movimiento es circular en un punto fijo del sistema [31]. Por otro lado, los micro/nanomotores son aquellas partículas que se mueven a lo largo del sistema de manera traslacional, debido a los distintos mecanismos que estos presentan.

1.6. Mecanismos de movimiento

Un micro/nanomotor genera su movimiento mediante dos grandes mecanismos. La auto-difusioforesis es el mecanismo que se origina cuando existe un gradiente en la concentración que se produce por las reacciones químicas superficiales que ocurren en la parte más reactiva del micro/nanomotor y el combustible. Puede clasificarse en dos categorías, electrolítica o no electrolítica, dependiendo si las especies químicas que

contribuyen al gradiente de concentración están o no cargadas, respectivamente [32].

La auto-difusioforesis electrolítica es el tipo de mecanismo más común en micro/nanomotores. Este mecanismo funciona con ayuda de un gradiente electrolítico que se forma a lo largo de toda la superficie con carga del micro/nanomotor. Dos efectos son los que contribuyen al movimiento del micro/nanomotor, un efecto electroforético y uno quimioforético. En estos dos casos, la velocidad con la que ocurre el movimiento difusioforético se describe con la siguiente ecuación.

$$U = \frac{\nabla c}{c_0} \left[\left(\frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \right) \left(\frac{k_B T}{e} \right) \frac{\varepsilon(\zeta_p - \zeta_w)}{\eta} \right] + \frac{\nabla c}{c_0} \left[\left(\frac{2\varepsilon k_B^2 T^2}{\eta \varepsilon^2} \right) \{ \ln(1 - \gamma_w^2) - \ln(1 - \gamma_p^2) \} \right] \quad (\text{Ec.4})$$

Siendo el primer término el correspondiente al efecto electroforético y el segundo término al efecto difusioforético. Donde ∇c es el gradiente de concentración del electrolítico, ζ_p el potencial z generado sobre la superficie de la partícula, U es la velocidad del movimiento difusioforético, D^+ y D^- son los coeficientes de difusión del catión y el anión, respectivamente; c_0 es la concentración de iones iniciales, e es la carga del electrón, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura empleada en K, ε es la permitividad dieléctrica de la solución, η es la viscosidad del medio y γ_w y γ_p son $\tan^{-1}(e \zeta_w / 4k_B T)$ y $\tan^{-1}(e \zeta_p / 4k_B T)$, respectivamente [33].

Debido a que los rangos de difusión tanto de los cationes como de los aniones de una solución electrolítica, generan un campo eléctrico que

impulsa a la partícula cargada. Esto corresponde al primer término de la ecuación. Por otro lado, los cationes y aniones interactúan con la doble capa electroquímica de las partículas cargadas, resultando una presión sobre esta, generando así el movimiento. Esto corresponde al segundo término de la ecuación.

Sin embargo, también puede generarse movimiento en medios neutros. El mecanismo que se sigue para generar un movimiento a estas condiciones es la auto-difusioforesis no electrolítica. Esto generalmente ocurre en solución con muy alta fuerza iónica. Aunque los efectos producidos entre el medio y la partícula no son tan fuertes, alcanza a generar desplazamientos traslacionales. En auto-difusioforesis no electrolítica, las fuerzas de movimiento surgen por una exclusión estérica entre el medio y la superficie de las partículas [34]. Es por esto que micro/nanomotores con morfologías asimétricas pueden sufrir una presión de este tipo, induciendo el movimiento.

Otro tipo de mecanismo que produce un movimiento traslacional de un micro/nanomotor es la quimiotaxis. Este fenómeno se ha observado en sistemas naturales como un comportamiento que desplaza a un organismo en dirección hacia un sistema con mayor concentración de nutrientes como, vitaminas, minerales o proteínas [35]. Sin embargo, recientemente se ha observado este comportamiento en sistemas sintéticos como lo es un micro/nanomotor. Este tipo de mecanismo puede desencadenar varios efectos de propulsión, entre ellos la propulsión por burbuja [19].

La propulsión por burbuja ocurre cuando se descompone un combustible sobre la superficie de la parte más activa de un micro/nanomotor, produciendo microburbujas que empujan a la partícula en dirección contraria a dicha burbuja [29]. Este empuje puede ser obtenido mediante la descomposición catalítica del H_2O_2 , sin embargo, no solamente se puede emplear este tipo de combustible, sino también enzimas, azúcares o hasta la misma agua. Así mismo, estas partículas se desplazan en función al gradiente de concentración que se vaya generando como producto de las reacciones entre el combustible y el micro/nanomotor.

Aunado a este tipo de mecanismo, existe un comportamiento que solo ocurre en micro/nanomotores asimétricos y que estén en muy baja concentración en relación con todo el medio por donde se desplazan. Este comportamiento generado se le conoce como comportamiento colectivo. Este fenómeno se observa como un único desplazamiento de varias partículas como una unidad [32]. En mecanismos donde el impulso sea originado por la propulsión provocada por la generación de micro o nanoburbujas, bajo las condiciones anteriores, inclusive se puede observar una única burbuja generada mediante varias partículas. Este comportamiento colectivo es parecido al que se observa en la naturaleza como los cardúmenes, parvadas y manadas, sin embargo, en sistemas sintéticos, este tipo de comportamiento está regido por la quimiotaxis de los micro/nanomotores. La figura 2 resume los distintos tipos de movimiento de un micro/nanomotor.

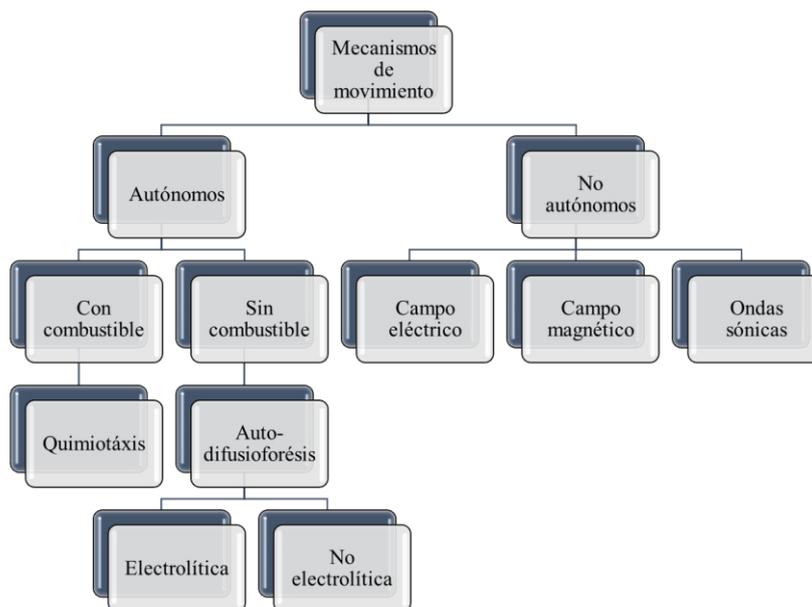


Figura 2. Distintos mecanismos de movimiento según su naturaleza autónoma o no autónoma de los micro/nanomotores.

1.7. Morfologías de micro/nanomotores

Algunas morfologías que se diseñan para favorecer la propulsión por burbuja son, por ejemplo, las cápsulas de polímero, que suelen tener alrededor de la partícula cadenas de moléculas orgánicas que impulsan a la capsula de polímero por interacción entre partículas del medio y estas cadenas [36].

Los micro/nanomotores en forma de cono, también conocidos como micro/nanocohetes, son partículas en forma de cono hueco con la cúspide chata. Se caracterizan por estar recubiertos de un material catalizador por

dentro y que, además, logran bombear, hacia su interior, el medio por donde se mueven para producir micro o nano burbujas que les ayuden a desplazarse. Por lo general, su interior está recubierto por metales como Au y Pt, que los vuelve especialmente caros y, además, difíciles de sintetizar [37].

Por otro lado, existe un tipo de micro/nanomotores esféricos con morfología asimétrica compuestos de dos o más materiales diferentes conocidas como partículas tipo Jano que, en comparación con las otras morfologías, éstas pueden ser obtenidas con técnicas de diseño fáciles [38].

Los micro/nanomotores tipo Jano son nombrados así en analogía al dios romano Jano, el cual, según la mitología romana, presentaba dos caras en su cabeza, las cuales, una miraba hacia el pasado y la otra hacia el futuro [39]. Estas partículas constan de dos “caras” de distintos materiales y se destacan debido a sus distintas morfologías de conformación de estos dos o más materiales en una sola partícula, así como por su naturaleza química, que les proporciona propiedades fisicoquímicas únicas, aprovechándose como micro/nanomotores catalíticos [40].

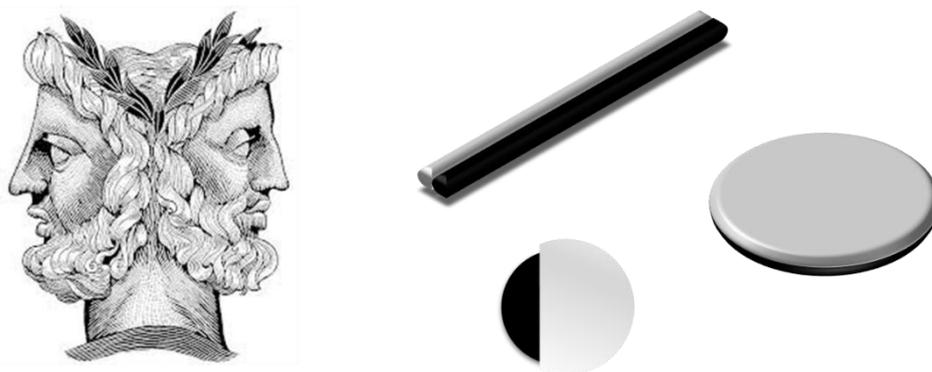
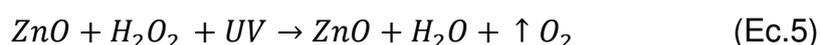


Figura 3. Distintas morfologías de micro/nanopartículas tipo Jano.

Por lo general, este tipo de morfología favorece el mecanismo de movimiento por propulsión por burbuja, debido a que en una cara de la partícula tipo Jano puede emplearse materiales del tipo óxidos de semiconductores como el TiO_2 o el ZnO . Estos materiales semiconductores son altamente empleados en este tipo de micro/nanomotores por su propiedad fotocatalítica [41].

Del lado de la cara de material fotocatalizador se genera la siguiente reacción química.



Siendo, esta cara fotocatalítica, el motor que impulsa toda la partícula a través de las burbujas desprendidas. Así mismo, esto añade, además de la característica de movimiento autónomo, la propiedad de *switch* a un micro/nanomotor. Esto es, que el movimiento puede ser generado o cancelado con solo retirar la fuente de luz externa para dejar de hacer la reacción del tipo óxido-reducción entre esta cara y el combustible [40]. Esta propiedad aumenta el abanico de aplicaciones para estos micro/nanomotores tipo Jano.

Por otro lado, la segunda cara de los micro/nanomotores tipo Jano son conformadas por distintos materiales según su aplicación. Por ejemplo, actualmente existe interés por el empleo de materiales magnéticos para destinar estos micro/nanomotores como materiales para la extracción de metales pesados a concentraciones trazas.

A pesar de que estos materiales pueden ser utilizados como herramientas analíticas, el estudio más detallado en cada combinación de materiales, así como los distintos mecanismos de movimiento que pudieran seguir según estas variables, sigue siendo un tema a estudiar para mejorar o descubrir nuevas aplicaciones en las que puedan funcionar estas micro/nanomáquinas como lo son los micro/nanomotores.

Por eso, un sistema de partículas tipo Jano donde, una de sus caras sea un material fotocatalizador capaz de generar micro/nanoburbujas para su impulso y que además, este movimiento pueda ser suspendido a voluntad resulta interesante. Por otro lado, la combinación de este material más un material magnético, como la Fe_3O_4 , podría conferir la propiedad de atraer iones para su pre-concentración y posterior extracción y tratar problemas ambientales.

La suma de estas dos propiedades en una partícula podría generar micro/nanomotores con movimiento autónomo que pudieran mejorar los resultados obtenidos por otras técnicas analíticas actuales. Es por esto, que el presente trabajo se realizó el diseño de micro/nanomotores tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y se estudiaron sus mecanismos de movimiento empujando H_2O_2 como combustible.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se abordan los principales trabajos que sirvieron como base para el diseño y desarrollo de la presente investigación.

J.S Beatriz *et al.* [42] en el año de 2016 reportaron un artículo de revisión donde exponen las diferentes morfologías de micro/nanomotores y los distintos mecanismos de movimiento que presentan. Ellos dividen estos dispositivos miniaturizados en mili, micro y nanomotores según las dimensiones que presentan, algunos ejemplos son las capsulas de polímeros; los microcohetes y las micropartículas tipo Jano; y las nanobarras y nanorresortes, respectivamente. Los mecanismos de movimiento que predominan son del tipo no autónomo, así como también debido al efecto Marangoni. Sin embargo, las morfologías tipo micro/nanocohetes y partículas tipo Jano presentan también mecanismos del tipo autónomo debido a que pueden diseñarse empleando materiales fotocatalíticos que, en presencia de algún combustible, como el H_2O_2 , pueden producir reacciones

del tipo óxido-reducción, liberando como producto, burbujas de O₂ ayudando así a su propulsión y desplazamiento por el medio.

Por otro lado, los micro/nanomotores tipo Jano, en comparación con las otras morfologías, se destacan por su fácil obtención ya que, por lo general, este tipo de morfología no requiere de plantillas prefabricadas para su diseño, además, por su estabilidad debido a la fácil combinación de diferentes materiales y por su sencillo uso como micro/nanomotores del tipo autónomos. También añaden los autores que este tipo de dispositivos pueden ser aplicados como potentes herramientas analíticas para la detección de contaminantes a concentraciones trazas.

J. Moran y J Posner [43] presentaron en este año un artículo donde explican los distintos mecanismos de movimiento para micro/nanomotores catalíticos que emplean H₂O₂ como combustible. Algunos mecanismos son la inducción del movimiento por tensión superficial [16], la auto-electroforesis, la propulsión por burbuja y la auto-difusioforesis, siendo estos dos últimos mecanismos los más comunes en micro/nanomotores catalíticos.

Por otro lado, existen distintos materiales con los cuales se pueden generar partículas tipo Jano. En 2013, C. Kaewsaneha *et al.* [41] reportaron las distintas combinaciones de materiales para una partícula tipo Jano y sus diferentes métodos de síntesis. En cuanto a los materiales utilizados para la conformación de partículas tipo Jano, existen diferentes reportes como copolímero-copolímero [44], orgánico-inorgánico [45] e inorgánico-inorgánico [46], siendo estas últimas las más empleadas como micro/nanomotores debido a su naturaleza química. Este tipo de partículas Jano están

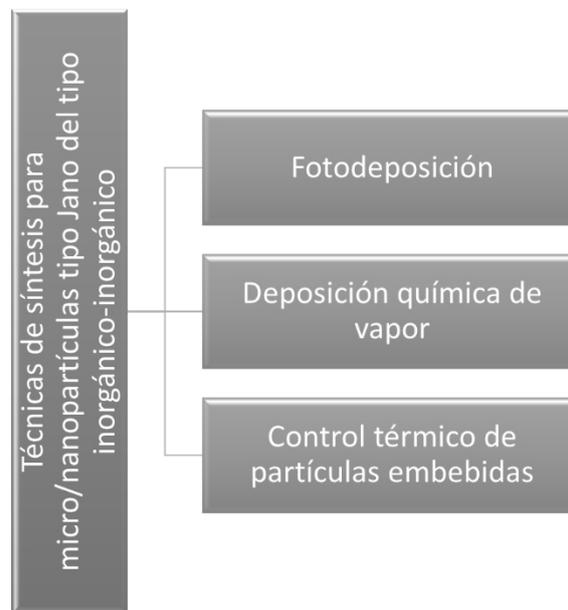
constituidas por materiales tipo metal/metal, óxido metálico/metal u óxido metálico/óxido metálico. C. Kaewsaneha *et al.* reportaron también las distintas aplicaciones de micro/nanomotor tipo Jano. Un ejemplo son los micro/nanomotores de SiO₂/Mg, donde el componente metálico realiza reacciones tipo óxido-reducción con el agua, generando burbujas de H₂ confiriéndole movimiento al micro/nanomotor. Sin embargo, el control de este tipo de material es difícil debido a la alta reactividad de los elementos metálicos empleados. Existen alternativas, como el uso de óxidos metálicos, por ejemplo, el TiO₂ o el ZnO, que permiten un mejor manejo del material, obteniendo las mismas propiedades de movimiento como micro/nanomotores. Esto debido a sus propiedades como fotocatalizadores.

Además, los autores reportan distintos métodos de síntesis, como la fotodeposición, que consiste en la deposición de un metal, reduciendo su ion mediante una longitud específica del campo electromagnético [47]. Otro método de síntesis es la deposición en plantilla, que consiste en el crecimiento de un material sobre preformas con morfologías específicas, sin embargo, el difícil micro o nano control en las plantillas que se utilizan como preformas dificultan la obtención de micro/nanomotores con morfologías tipo Jano [48].

Actualmente la técnica más empleada, según C. Kaewsaneha *et al.*, es la técnica por control térmico de partículas embebidas, destacándose por su sencillez, rapidez y buen control morfológico [49]. Esta técnica consiste en la deposición de partículas de un primer material sobre sustratos de algún polímero para después, mediante un control térmico, por lo general cerca de su temperatura de transición vítrea, lograr sumergir parcialmente este primer

material. Como segundo paso en esta técnica, la cara expuesta de la partícula embebida se recubre de un segundo material. Con esta técnica se pueden acoplar materiales inertes con materiales reactivos para su aplicación como micro/nanomotores de morfología tipo Jano. El esquema 1 muestra las distintas técnicas que se pueden utilizar para la obtención de partículas tipo Jano.

Esquema 1. Técnicas de síntesis para micro/nanopartículas tipo Jano.



L. Soler y S. Sánchez [22], en el año 2014 reportaron un artículo de revisión donde destacan el uso de micro/nanomotores catalíticos como posible material para la remediación ambiental, debido a las propiedades que estos presentan. Además, los autores mencionan las distintas áreas donde pueden utilizarse, como por ejemplo en el monitoreo ambiental, mediante el sensado de contaminantes en tiempo real [50], la separación de

fases oleosas, esto funcionalizando la superficie de los micro/nanomotores [51] y la remediación de aguas [52], debido a que los micro/nanomotores son dispositivos reusables y con una gran vida útil, además de que estos dispositivos pueden aprovechar el ambiente químico del sistema en el que se encuentran, realizando distintas funciones como adsorber y descomponer componentes nocivos. También, el autor explica que el seguimiento de los tratamientos ambientales utilizando micro/nanomotores, por lo general, se realizan observando el cambio en la velocidad del micro/nanomotor, esto debido a que la viscosidad, los iones y los distintos analitos contenidos en las muestras, pueden alterar la dinámica de los micro/nanomotores, modificando su velocidad. Por otro lado, también explican que estas aplicaciones están en función de las diferentes combinaciones de materiales en estos micro/nanomotores, aprovechando sus propiedades individuales. Existen reportes donde se utilizan partículas magnéticas para la preconcentración y separación de metales pesados a concentraciones traza en muestras ambientales [53, 54]. Además, el empleo de materiales magnéticos a base de Fe, pueden generar reacciones del tipo Fenton mejorando la degradación de contaminantes. Es por eso que el acoplamiento de un material magnético en un micro/nanomotor podría presentar ventajas en las distintas técnicas para la remediación ambiental, además de facilitar aún más la recuperación de estas partículas.

Por otro lado, no existen trabajos donde se empleen ZnO y Fe₃O₄ como materiales para micro/nanomotores tipo Jano, sin embargo, existen diversos estudios donde se aborda la síntesis de diferentes estructuras entre ZnO y Fe₃O₄. Un ejemplo es lo reportado por J. Wang *et al.* [55], en este

mismo año, donde emplearon nanopartículas tipo núcleo/corza de ZnO/Fe₃O₄, probándolas como material fotocatalizador frente a una muestra de rodamina B. Aunque el autor no utilizó estos dos materiales para sintetizar micro/nanomotores autónomos, este reporte es interesante debido a que provee información acerca de la factibilidad de la unión entre estos dos materiales, generando partículas tipo núcleo/coraza estables, siendo posible el acoplamiento de estos dos materiales para la obtención de micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄.

El ZnO, además de sus propiedades como fotocatalizador, presenta la facilidad de modificar su morfología según el método de síntesis empleado para la preparación de este material. S. Maiti *et al.* [56] en el año 2015 reportaron un artículo de revisión donde exponen los distintos métodos de síntesis, sus condiciones de trabajo, la morfología obtenida y el tamaño promedio de partícula del ZnO. Entre varios métodos destacan el método por precipitación, en solución y baño químico, debido a sus ligeras condiciones de síntesis. El método de síntesis por precipitación [57] permite la obtención de nanopartículas esféricas a partir de Zn(NO₃)₂ y NaOH. Por otro lado, procesos en solución [58] a partir de Zn(NO₃)₂ y NH₄HCO₃ permiten obtener nanopartículas tipo flor, mientras que la deposición por baño químico [59] generan nanobarras de ZnO a partir de Zn(OAc)₂, CH₃OH, KOH, CHCl₃ y n-butilamina. Controlar estas condiciones permitiría obtener distintas morfologías en la cara de ZnO de los micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄ que se podrían adaptar a distintas aplicaciones.

De acuerdo con la revisión bibliográfica, actualmente se utilizan micro/nano partículas con propiedades magnéticas para la remediación

ambiental. Sin embargo, no existen reportes de micro/nanomotores tipo Jano con alguna modificación morfológica en alguna de sus caras, por lo que, conocer los distintos mecanismos que pudieran existir al realizar un cambio en su morfología es de gran interés para permitir la expansión de futuras aplicaciones y control sobre el movimiento de la partícula.

Es por eso que en el presente trabajo se utilizará ZnO y Fe₃O₄ como materiales constituyentes para diseñar micro/nanomotores tipo Jano con morfologías diferentes en la cara de ZnO y se estudiarán los distintos mecanismos de movimiento que presenten, esto empleando H₂O₂ como combustible.

2.1. Aportación Científica.

Micro/nanomotores de ZnO/Fe₃O₄ de morfología tipo Jano.

2.2. Hipótesis.

Los micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄ diseñados con diferentes morfologías en la cara de ZnO presentan distintos mecanismos de movimiento.

2.3. Objetivo General.

Obtener micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄ con diferentes morfologías en la cara de ZnO y estudiar sus mecanismos de movimiento.

2.4. Objetivos Específicos.

- Sintetizar Fe_3O_4 por coprecipitación.
- Realizar la caracterización de la Fe_3O_4 mediante DRX y SEM.
- Sintetizar micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mediante el método Stöber.
- Realizar la caracterización de las micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mediante SEM.
- Sintetizar partículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ por la técnica de partícula embebida.
- Realizar la caracterización de las partículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mediante DRX, SEM y TEM.
- Modificar la morfología en la cara de ZnO en las partículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.
- Caracterizar las partículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con diferentes morfologías mediante SEM.
- Estudiar mediante microscopía óptica los mecanismos de movimientos de las partículas tipo Jano empleadas como micro/nanomotores.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1. Síntesis y Caracterización de Fe₃O₄.

Para las distintas rutas de síntesis de magnetita (Fe₃O₄) se emplearon los reactivos FeCl₂ • 4H₂O, FeCl₃ • 4H₂O, (ambos al 98% de pureza, Sigma Aldrich), NaOH (al 28% p/v, Desarrollo de Especialidades Químicas) y NH₄OH (al 28.9 % p/v, Desarrollo de Especialidades Químicas). Las soluciones preparadas para las diferentes síntesis de magnetita se realizaron con agua destilada proporcionada por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Se realizaron tres tipos de experimentos para la obtención de nanopartículas de magnetita con el fin de encontrar las mejores condiciones de síntesis y reproducibilidad para los posteriores pasos de esta

metodología. En estos experimentos, se evaluaron dos agentes precipitantes como lo son el NaOH y NH₄OH y el uso de atmosfera inerte.

Para el primer experimento, se siguió la ruta de síntesis propuesta por Wang *et al.* [55] donde se trabajó con soluciones de FeCl₂ • 4H₂O y de FeCl₃ • 6H₂O a concentraciones de 0.03 M y 0.015 M, respectivamente. Estas soluciones se obtuvieron disolviendo 0.597 g de FeCl₂ • 4H₂O y 1.662 g de FeCl₃ • 6H₂O en 200 mL de agua destilada. Posteriormente, se agitó mecánicamente manteniendo una temperatura de 55 °C y se añadieron 100 mL de una solución 0.24 M de NaOH. Después se mantuvo la temperatura a 60 °C por 1 h bajo agitación constante. El precipitado obtenido se separó con ayuda de un imán, decantando el sobrenadante. Se lavó tres veces con etanol y agua destilada y se dejó secar al aire por un día. La muestra obtenida se preparó moliéndola en un mortero de ágata y se caracterizó mediante DRX.

Por otra parte, con el fin de observar las diferencias en el uso de NH₄OH como agente precipitante, la síntesis que se realizó fue similar a lo reportado por Thapa y *et al.* [60]. Se empleó una solución 0.014 M de FeCl₂ • 4H₂O como fuente de hierro y una solución 7 M de NH₄OH. Se utilizaron 10 mL de la solución de Fe²⁺ colocándolos en un vaso de precipitados de 100 mL, la cual se agitó mecánicamente y se calentó a 90 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se añadieron lentamente 20 mL de la solución de NH₄OH. Posteriormente, la solución se filtró mediante un embudo de filtración rápida sin vástago, utilizando papel filtro Whatman No. 42. El sólido filtrado se dejó secar al aire por todo un día. Además, una vez seco, se

preparó la muestra para su posterior caracterización mediante DRX, moliéndola con ayuda de un mortero de ágata.

Las siguientes condiciones de síntesis se siguieron según lo reportado por Farshad Yazdani *et al.* [61]. Además, para la elaboración de cada solución empleada se prepararon 350 mL de agua destilada libre de CO₂ y O₂ disuelto, esto mediante la agitación por ultrasonido durante 30 min empleando un ultrasonido marca Fisher Scientific, modelo FS30 y mediante el burbujeo constante de N₂.

En un vaso de precipitados de 250 mL, se mezclaron 50 mL de la solución 0.1 M de FeCl₃ • 6H₂O y 25 mL de la solución 0.1 M de FeCl₂ • 4H₂O, agitándose mediante ultrasonido. Una vez listo lo anterior, se procedió a burbujear N₂ constantemente mientras se añadían 35 mL de la solución de NaOH 1M. Esto se dejó reaccionar durante 30 min.

El polvo obtenido se precipitó con ayuda de un imán, dejándolo todo un día para después decantar el sobrenadante y separar el precipitado. Después de esto, el precipitado se lavó tres veces con abundante agua para dejarlo secar al aire por 12 h. Una vez seco, se preparó la muestra moliendo el polvo con ayuda de un mortero de ágata para su posterior caracterización por DRX (Phaser Bruker, D2), ubicado en el Laboratorio de Materiales II, en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y por microscopía electrónica de barrido (FE-GeminiSEM 450, Zeiss, México) ubicado en el Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fiscoquímicas y Estructura Molecular UG-UAA-CONACyT.

3.2. Síntesis y Caracterización de micropartículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$.

La síntesis de nanopartículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ se realizó mediante lo reportado por Chávez Villanueva [62] con el objetivo de encapsular las nanopartículas de Fe_3O_4 previamente obtenidos e incrementar el tamaño de partícula.

Se comenzó pesando 0.05 g de Fe_3O_4 para después suspender este polvo en una solución conteniendo 15 mL de agua destilada, 45 mL de etanol y 2 mL de NH_4OH para proseguir con un agitado mediante ultrasonido por 15 min. Pasado este tiempo, se añadieron 3.6 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) para continuar agitando por ultrasonido durante 45 min más. Se procedió a recuperar el polvo con la ayuda de un imán, decantando el sobrenadante, para después lavarlo tres veces con abundante etanol y dejándolo secar por 24 h.

Este material se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM JEOL JSM 6701F, México) para observar el tamaño de partícula obtenido. Esto se realizó preparando la muestra mediante la redispersión del polvo en isopropanol y su deposición en placas de aluminio pulido.

3.3. Preparación de sustratos de PMMA y deposición de partículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

La preparación de los sustratos de PMMA consistió en un pretratamiento térmico del material con el fin de alisar la superficie y obtener una distribución homogénea de las partículas sobre estos sustratos. Para esto se cortaron sustratos de 2 cm x 1 cm directamente de una placa de PMMA comercial marca Optix, colocando los sustratos ya cortados en cajas Petri (Pyrex) para después calentarlos en una estufa de secado (Quincy Lab, 20 AF Lab Oven, México).

Con el fin de conocer la temperatura óptima de pretratado para el alisado de los sustratos, se realizaron tres experimentos variando el tiempo de calentamiento. A 120 °C se dejaron los sustratos ya cortados por 30, 60 y 120 min. Posterior a esto, mediante microscopía de fuerza atómica (AA3000, Angstrom Advanced Inc., México) se caracterizó topográficamente las muestras resultantes de cada variable experimental.

Para los depósitos de nanopartículas tipo núcleo@coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, se preparó una dispersión de partículas a 50 ppm de concentración, utilizando 0.5 mg del material previamente sintetizado en isopropanol como medio dispersante. Los depósitos se realizaron sobre los

sustratos tratados térmicamente y mediante la técnica de *spin-coating* (Materiales I, México) a 2400 rpm.

3.4. Síntesis de micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ mediante la técnica de control térmico de partículas embebidas.

Como primer paso para la síntesis de micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂, las partículas previamente depositadas sobre sustratos de PMMA pretratados térmicamente a 120 °C por 30 min, se embebieron mediante un control térmico de partículas embebidas, esto a 120 °C por 1 h, empleando una estufa de secado. Después, pasado este tiempo se retiraron los sustratos para dejarlos enfriar a temperatura ambiente y proceder con la metodología.

3.4.1. Síntesis de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sobre las nanopartículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Con la finalidad de conocer la concentración necesaria para un crecimiento óptimo de ZnO sobre las caras expuestas de las nanopartículas previamente embebidas, se realizaron de manera paralela una serie de experimentos para obtener nanopartículas tipo núcleo@coraza@coraza de $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, esto con partículas no depositadas.

Para ello se siguió la ruta de síntesis reportada por Wang y *et al.* [55]. Sin embargo se trabajó con $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ partiendo de la misma concentración del ion Zn^{2+} pero utilizando diluciones 1:500, 1:1000 y 1:2000 como condiciones para llevar a cabo la síntesis. Esto debido a la baja cantidad de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ depositada en los sustratos empleados.

Para esto se pesaron 0.0059, 0.0015 y 0.0029 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, los cuales se disolvieron por separado en 30 mL de agua destilada para después añadir 0.05 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ previamente sintetizado. Con la finalidad de recubrir completamente este material, se dispersaron en los 30 mL de cada una de las soluciones durante 45 min en ultrasonido. Posterior a esto, se añadió una solución de 30 mL de NaOH a pH 11. Se dejó reaccionar por 30 min para después decantar el producto final con ayuda de un imán,

dejarlo secar al aire por 24 h, realizar un tratamiento térmico a 300 °C por 4h para la formación de ZnO y realizar sus respectivas caracterizaciones mediante SEM y DRX [63].

Una vez analizadas las pruebas, se procedió a utilizar la dilución a 1:1000 para continuar con la síntesis de ZnO sobre las caras expuestas de las nanopartículas embebidas de Fe₃O₄@SiO₂. Esto se realizó empleando 15 sustratos previamente alisados y con nanopartículas embebidas bajo las condiciones de 120 °C por 1h.

Se colocaron 5 sustratos en tres vasos de precipitados de 100 mL para su mejor manejo, añadiendo 30 mL de una solución de Zn(NO₃)₂ a la dilución a 1:1000. Estos sustratos sumergidos se dejaron reposar evitando todo tipo de agitación por 24 h con el fin de favorecer una buena adsorción de los iones Zn²⁺ sobre la superficie de las caras expuestas del material embebido.

Una vez pasado el tiempo, se añadieron a cada vaso 30 mL de una solución de NaOH a un pH de 11 para la formación de Zn(OH)₂ sobre la superficie de las caras expuestas de las nanopartículas embebidas. Se dejó reaccionar durante 30 min sin agitación cada uno de los vasos de precipitados.

Pasado este tiempo, se decantó la solución de cada uno de los vasos dejando únicamente los sustratos en el fondo. Después, con ayuda de unas pinzas, se retiraron cada uno de los sustratos y se lavaron diez veces cada uno, sumergiéndolos de manera vertical en un vaso de precipitados que

contenía agua destilada. Se dejaron secar al aire por 24 h para su posterior manejo.

3.4.2. Síntesis de micropartículas tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂.

Una vez secos los sustratos con nanopartículas embebidas de Zn(OH)₂/Fe₃O₄@SiO₂, se procedió a desprenderlas de los sustratos de PMMA. Esto se realizó sumergiéndolos en un vaso de precipitado de 100 mL conteniendo 15 mL de isopropanol para después colocarlos bajo ultrasonido durante 5 min. Después, con ayuda de unas pinzas se retiraron cada uno de los sustratos y se lavaron con isopropanol para arrastrar las nanopartículas que se hayan quedado sobre la superficie de estos.

Una vez obtenida la solución final, se procedió a separar las nanopartículas del medio con ayuda de una centrífuga (LW Scientific, U8V-1, Materiales I, México). Se centrifugó a 2800 rpm por 5 min, realizando lavados de isopropanol y acetona. En total se realizaron diez lavados, 6 con isopropanol y 4 con acetona.

El polvo obtenido después de centrifugar se dejó secar al aire por 30 min y se procedió a calcinarlo con el fin de transformar el Zn(OH)₂ en ZnO. Esto se realizó en una mufla (Barnstead Thermolyne, FBK115M, Materiales

I, México) a 300 °C por 4 h. El polvo obtenido se caracterizó por microscopía electrónica de barrido.

3.5. Transformación morfológica en la cara del ZnO de las micropartículas tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂.

Todas las síntesis realizadas en este apartado se llevaron a cabo mediante el mismo procedimiento del punto 3.4.2, sobre la cara expuesta del ZnO y sin realizar el desprendimiento de partículas para su posterior calcinamiento.

3.5.1. Morfología tipo barra de ZnO.

Este tipo de morfología se obtuvo por la técnica de deposición en baño químico [58]. Los sustratos con las partículas tipo Jano embebidas se sumergieron en una solución con Zn(OAc)₂, Zn(NO₃)₂, NaOH, dietilentriamina y metanol. El baño químico se realizó a una temperatura

entre 90-95 °C y la deposición se llevó a cabo por 1 h. Una vez realizado esto, se disolvió el PMMA para recuperar las partículas tipo Jano. Esto se realizó bajo las mismas condiciones mencionadas en el apartado 3.4.3. Así mismo se procedió a calcinar a 300 °C por 4 h para la formación del respectivo óxido.

3.6. Evaluación de las partículas obtenidas como micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ y estudio de sus mecanismos de movimiento

Las partículas obtenidas mediante las técnicas previamente descritas se evaluaron como micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ mediante el uso de H₂O₂ al 30% p/v como combustible. El movimiento generado se observó mediante un microscopio óptico (OMAX, MD82ES10) empleando una lente de 40X para registrar el tipo de movimiento, la trayectoria y su mecanismo [64].

Como primer paso, las nanopartículas tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ se redispersaron en 0.5 mL agua empleando un baño de ultrasonido durante 15 min. Posteriormente se colocaron 0.04 mL de la anterior dispersión en una caja Petri de 35 mm de diámetro y se añadieron 2 mL de H₂O₂, y se procedió a enfocar las partículas con el microscopio óptico. Con el fin de

inducir el movimiento activando la reacción catalítica entre la cara de ZnO y el combustible, se irradió la muestra con una lámpara comercial de luz UV (Tecno Lite, HEL-20W, 58 mm x 160 mm, México). Tanto el movimiento como la trayectoria se registraron mediante microvideos y micrografías tomadas mediante el mismo microscopio. Así mismo, el mecanismo de movimiento generado por los micro/nanomotores se determinó únicamente por la observación de estos y la comparación con lo reportado.

3.7. Técnicas de caracterización.

3.7.1. Difracción de rayos X en polvos.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con una corta longitud de onda del orden de las distancias interatómicas de los sólidos. Esta radiación de alta energía, al interactuar con sustancias sólidas, parte de esta radiación se difracta en todas direcciones debido al choque entre haz y átomo componente de la muestra sólida [65].

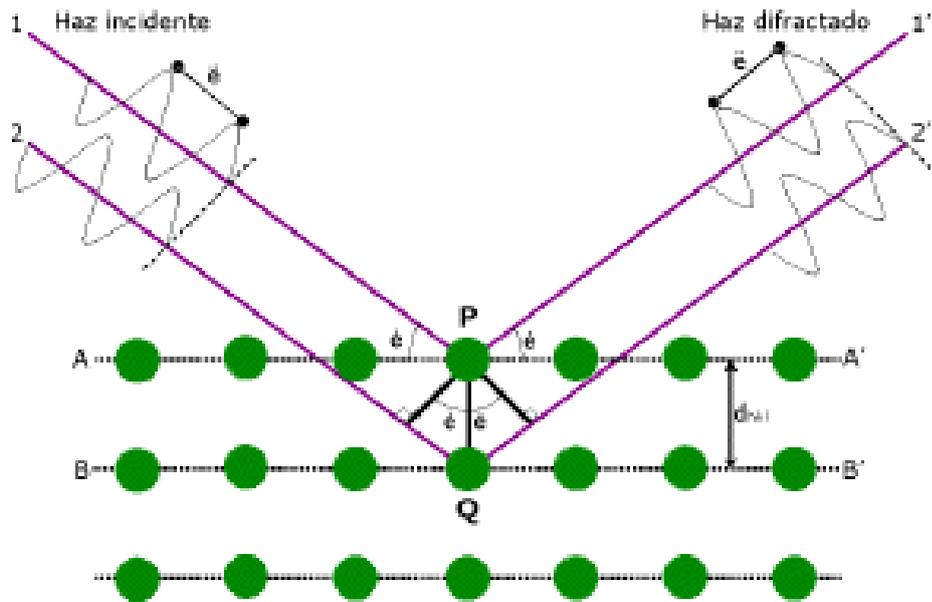


Figura 4. Difracción de rayos X para los planos atómicos.

En la figura 4, se señalan las condiciones idóneas para la difracción de rayos X para un acomodo atómico repetitivo y a largo alcance. Aquí se consideran dos planos paralelos, de A a A' y de B a B'. Estos tienen los mismos índices de Miller h , k y l y se encuentran separados a una distancia interplanar d_{hkl} . Continuando con el análisis ideal, cuando dos haces de rayos X en fase, señalados como 1 y 2, incide en estos dos planos según un el ángulo θ , logran ser difractados por los átomos P y Q, causando una interferencia de manera constructiva de estas ondas difractadas, siempre y cuando las diferencias de recorrido entre el haz 1 y su interacción con el átomo P, al igual que el haz dos con su interacción con el átomo Q, sean equivalentes a un número entero n de longitud de onda.

Esto se puede describir con la ecuación 6, conocida como la Ley de Bragg.

$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero. Así mismo, λ es la longitud de onda correspondiente a los rayos X y θ el ángulo de incidencia de este haz. Siendo esta ecuación una expresión matemática sencilla que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interplanar de los materiales sólidos [66].

Las muestras que se utilizan para esta técnica, suelen ser pulverizadas para generar una orientación de aleatoria y así obtener un resultado confiable. Para este trabajo, las muestras caracterizadas mediante DRX fueron pulverizadas con ayuda de un mortero de ágata para sus posteriores análisis.

3.7.2. Microscopía electrónica de transmisión.

Una fuerte técnica de caracterización morfológica de materiales es la microscopía electrónica de transmisión. Su potencia llega a ser de alta resolución permitiendo la observación, inclusive, de planos atómicos. Esto

debido al uso del carácter ondulatorio de los electrones con la posibilidad de transmitirlos a través de la muestra o dispersarlos en ella [67].

La microscopía electrónica de transmisión utiliza un haz de electrones focalizados que atraviesan una muestra delgada. Estos electrones transmitidos son capturados por un fotodetector generando una señal que es transformada a una imagen con ayuda de un computador. A este tipo de imágenes se les conoce como de campo claro. Sin embargo, no todos los electrones logran atravesar la muestra, sino que son dispersados por ella, generando imágenes conocidas como campo oscuro.

Por otro lado, al manejar una radiación de alta energía, es de esperarse una interacción entre esta y la materia a nivel atómico. Una de las tantas técnicas de los microscopios electrónico de transmisión es la difracción de electrones. El fenómeno ocurrido es el mismo que en a la difracción de rayos X, pudiendo observar distancias interplanares y planos atómicos.

La arquitectura básica de un microscopio electrónico de transmisión se puede observa en la figura 5. Este consta de una fuente de electrones lanzados a 200 KeV, que son focalizados por una serie de condensadores. Una vez que este haz pasa por la apertura del condensador, interacciona con la muestra, atravesándola. Estos electrones transmitidos son amplificados por un conjunto de lentes objetivas, que finalmente estos llegarán hasta un detector y obteniendo como resultado una imagen en campo claro [68].

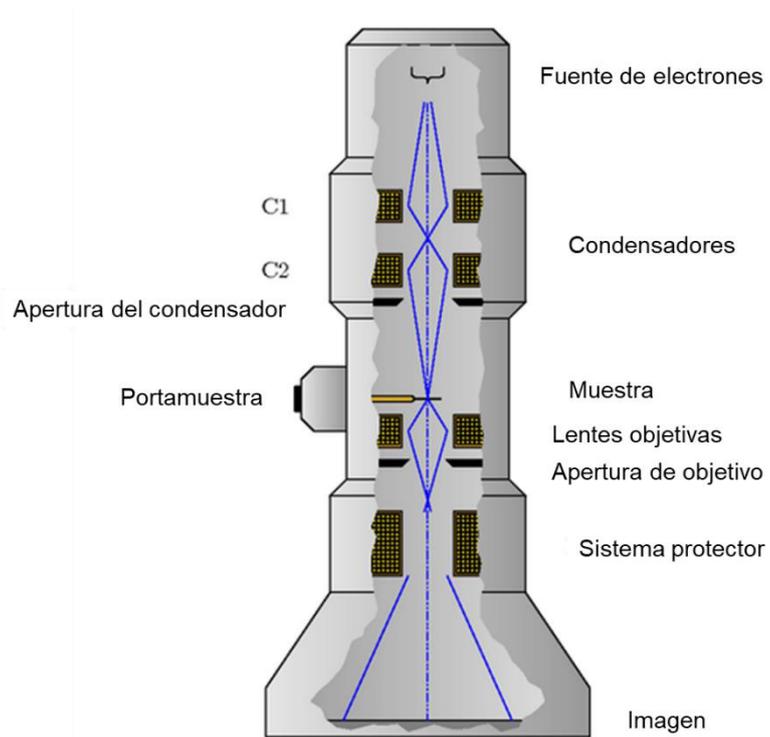


Figura 5. Componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

Las muestras son colocadas en rejillas de un metal o polímero conductor. Estas son sujetadas con el portamuestras que permite el movimiento libre tanto en el eje x como en el eje y . Así mismo, este portamuestras puede rotar a la muestra para realizar micrografías de canto. Estas muestras deben tener ciertas características para poder ser observadas mediante TEM.

Una de las primeras condiciones para la preparación de muestras es el espesor. Este debe medir entre 10 y 500 nm para lograr la transmisión de los electrones sobre ella. Por otro lado, las muestras deben estar completamente secas ya que, algunas de ellas, se preparan con solventes orgánicos que, con la energía tan alta del haz de electrones, se descomponen generando aberraciones en los resultados.

Las muestras de este trabajo que se midieron mediante TEM fueron preparadas mediante la dispersión de las partículas tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ en isopropanol como medio dispersante. Se colocaron 6 gotas de esta dispersión sobre rejillas para TEM y se secaron por 30 min con ayuda de un foco de luz incandescente.

3.7.3. Microscopía electrónica de barrido.

Al igual que el TEM, con el microscopio electrónico de barrido podemos observar las morfologías presentes en las muestras. Esta técnica consiste en la irradiación de un haz focalizado de electrones, produciendo electrones secundarios que son emitidos desde la superficie de la muestra y son capturados por un fotodetector. Con esto, se puede observar la topografía de la superficie mediante un barrido de la superficie, generando una imagen de los electrones secundarios detectados [69].

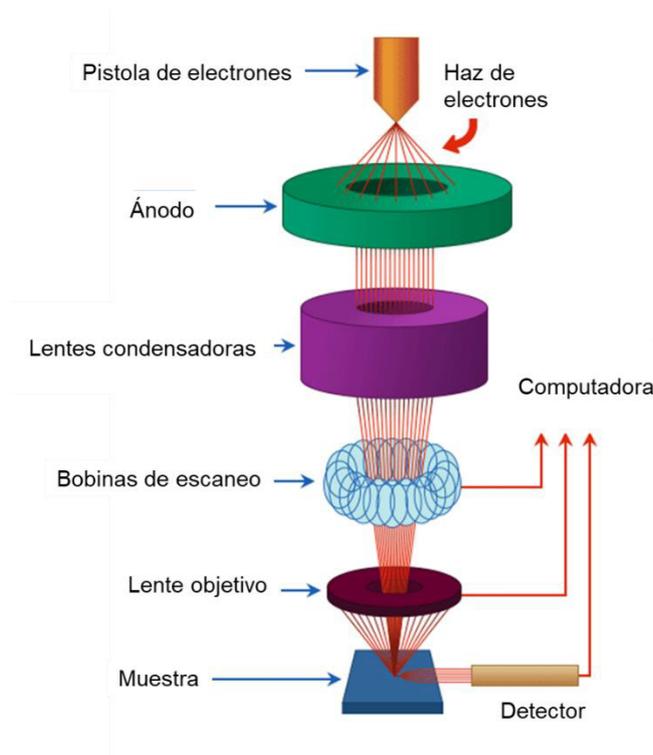


Figura 6. Componentes de un microscopio electrónico de barrido.

La figura 6 expone los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido. Este contiene una fuente productora de electrones, una superficie donde colocar la muestra, un detector de los electrones secundarios generados y una computadora para procesar la imagen obtenida.

Por otro lado, el haz de electrones focalizado viaja a través de la columna donde se encuentran todos los demás componentes, la cual se encuentra en alto vacío. La fuente de electrones suele ser del tipo termoiónico, el cual al ser calentado libera electrones, los cuales son dirigidos hasta la muestra. Otros equipos emplean cañones de electrones de emisión de campo, los cuales, al aplicárseles una diferencia de potencial, generan el efecto túnel, obteniendo imágenes de alta resolución.

Existen distintas técnicas para la preparación de muestras. Sin embargo, para este trabajo se manejó la deposición de las muestras en sustratos de aluminio metálico previamente pulido hasta el grado de acabado espejo. Las muestras aquí manejadas se suspendieron en isopropanol mediante agitación por ultrasonido hasta una dispersión completa. De esta, se añadieron tres gotas sobre los sustratos de aluminio para después almacenarlas y proceder al análisis.

3.7.4. Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X.

Esta técnica es ampliamente utilizada para realizar microanálisis de manera cualitativa de rayos X. Dentro de la columna del SEM, el haz de electrones adquiere energía del tipo cinética debido a la aceleración que sufre por las bobinas del instrumento. Al incidir este haz sobre la muestra, esta energía se trasfiere a la superficie de la muestra, generando una variedad de señales útiles para diferentes análisis.

Uno de los fenómenos que puede ocurrir por esta interacción, es la expulsión de un electrón de una capa atómica interna, generando un ion excitado. Mediante un proceso de relajación, ese ion en estado excitado libera la energía adquirida, volviendo a su estado de energía basal. El proceso más probable que ocurre es la transición de un electrón de una

capa exterior hacia la vacante generada en una capa interna, como se puede observar en la figura 7 [70].

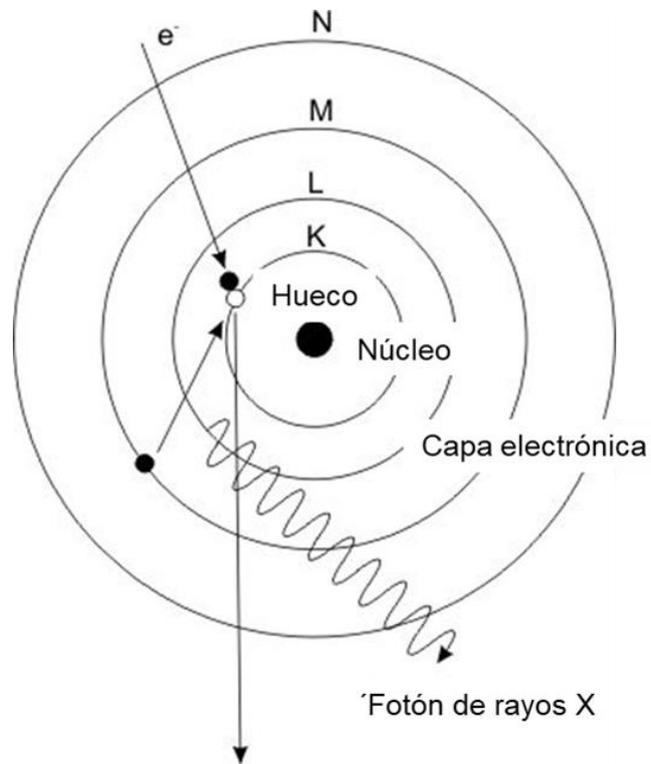


Figura 7. Proceso de interacción entre la muestra y un haz acelerado de electrones.

La recombinación electrónica de este tipo genera una pérdida de energía, es decir, la diferencia energética entre la capa con el electrón y la capa de la vacante que será ocupada. Esta energía es del tipo rayos X, siendo estos característicos para cada elemento, contribuyendo a un microanálisis de la muestra.

3.7.5. Microscopía de fuerza atómica.

La microscopía de fuerza atómica forma parte de un conjunto de técnicas de caracterización conocidas como STM, por sus siglas en inglés (Scanning Probe Microscopy). En comparación con los microscopios ópticos y electrónicos, que sus resoluciones están limitadas a la difracción misma de la luz y al uso de alta energía, respectivamente; el microscopio de fuerza atómica genera imágenes de alta resolución debido al tacto entre una punta y la superficie de una muestra, esto debido a los cambios en la magnitud de esta interacción.

Estos cambios se deben a las fuerzas de interacción-repulsión entre los átomos de la punta y la muestra que logran flexionar esta punta como respuesta a estas fuerzas. Así mismo, existen tres modos de trabajo típicos en AFM, el modo contacto, no contacto (*tapping*) y por efecto túnel. Como se observa en la figura 8, para un modo de contacto, un láser es colocado sobre la punta, la cual detecta los mínimos cambios generados en los ejes x , y y z en toda la muestra [71].

Dado que estas mediciones decaen rápidamente con la distancia, es necesario que la separación entre la punta y la muestra sea del orden o inferior al nanómetro, lo que proporcionaría una muy alta resolución.

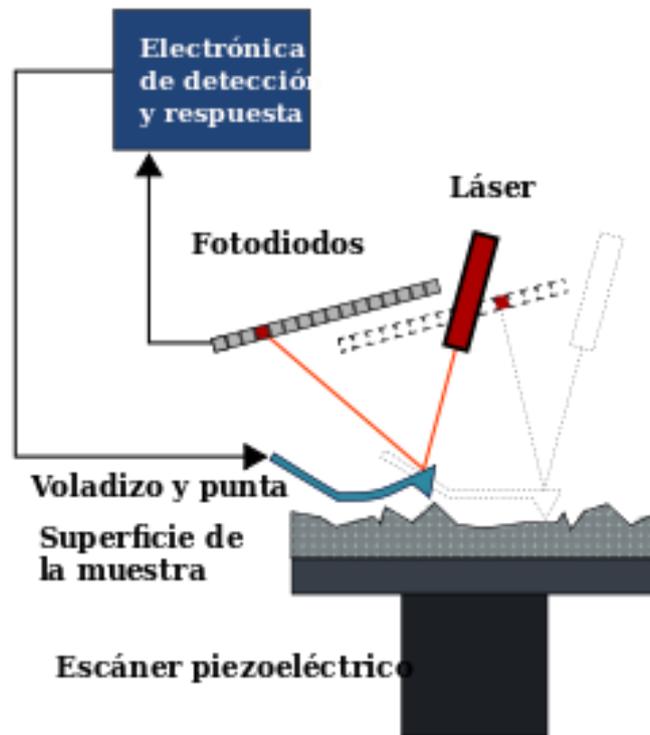


Figura 8. Componentes principales de un AFM.

El tipo de muestra a medir varía según el modo de trabajo que se emplee un AFM. El modo contacto, permite medir muestras sólidas, sin embargo, existen limitantes. Para este modo, la muestra debe ser rígida a largo alcance o que se encuentre fija sobre algún sustrato si se trabaja con polvos. Es por esto, que las muestras analizadas en este trabajo pudieron ser medidas debido a sus características.

3.7.6. Microscopía óptica.

Esta técnica fue la pionera para el desarrollo de las nuevas técnicas de visualización ópticas como lo son las electrónicas y de transmisión. La microscopía óptica basa su fundamento en los arreglos ópticos de la luz que atraviesa una muestra con ayuda de una serie de lentes capaces de hacer converger o divergir estos rayos de luz. Mediante la combinación de estas lentes se puede generar una imagen aumentada de cualquier objeto. Siendo la figura 9 las partes básicas constituyentes de un microscopio óptico se logran distinguir de manera general dos sistemas [72].

El primero es un sistema óptico, el cual incluyen los lentes y elementos de manipulación de la luz necesarios para generar una imagen aumentada. El segundo sistema incluye la parte mecánica del microscopio, proporcionando soporte estructural al primer sistema.



Figura 9. Componentes básicos de un microscopio óptico.

El sistema óptico incluye una fuente de luz, la cual emite rayos de luz hacia la muestra. Estos son concentrados y dirigidos hacia la muestra con ayuda de un condensador, pudiendo regular su intensidad mediante un diafragma. Este haz de luz focalizado es captado por una serie de lentes generadoras del aumento de la imagen ubicados en los objetivos, siendo esta imagen real ampliada con ayuda del componente final en esta serie de lentes, el ocular. Un ejemplo de este fenómeno sería lo representado por la figura 10 [73].

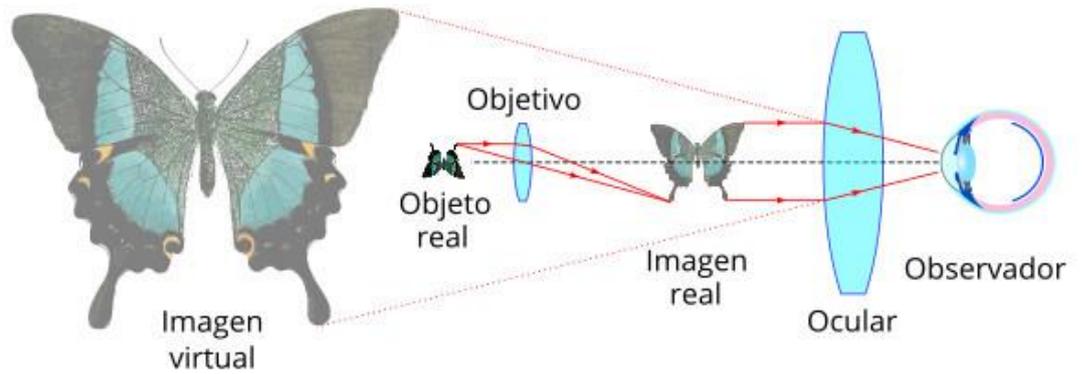


Figura 10. Representación del arreglo óptico con ayuda de las lentes.

El sistema mecánico lo constituyen la base y el brazo que dan soporte al microscopio, siendo este último el que conecta el sistema óptico. También se incluye una platina, la cual es una base donde se coloca la muestra y puede ser movida de manera, tanto horizontal como verticalmente con ayuda de los tornillos macrométricos y micrométricos. Esto último permite un ajuste de enfoque y colocación del punto a observar en una muestra.

En la microscopía óptica, se pueden medir tanto muestras líquidas como sólidas, sin embargo, la condición de transparencia es fundamental para algunos tipos de muestras, ya que se requiere el atravesamiento de la luz sobre esta. Esta técnica se empleó en este trabajo para realizar las distintas mediciones de movimiento de las partículas tipo Jano de $\text{ZnO/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, realizando una preparación de estas como se menciona en el apartado 3.6 de esta tesis.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Síntesis y caracterización de Fe₃O₄.

El material obtenido empleando fuentes de Fe²⁺ y Fe³⁺ utilizando NaOH como agente precipitante, fue caracterizado por difracción de rayos X para la identificación de las fases presentes. El difractograma obtenido del experimento 1 así como distintas fichas tanto de la fase magnetita como de otras fases, se muestra en la Figura 11. En dicha imagen se puede observar que el material obtenido presenta impurezas de distintos hidróxidos de hierro debido al uso de NaOH como agente precipitante, además de la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ por la continua presencia de oxígeno durante la reacción.

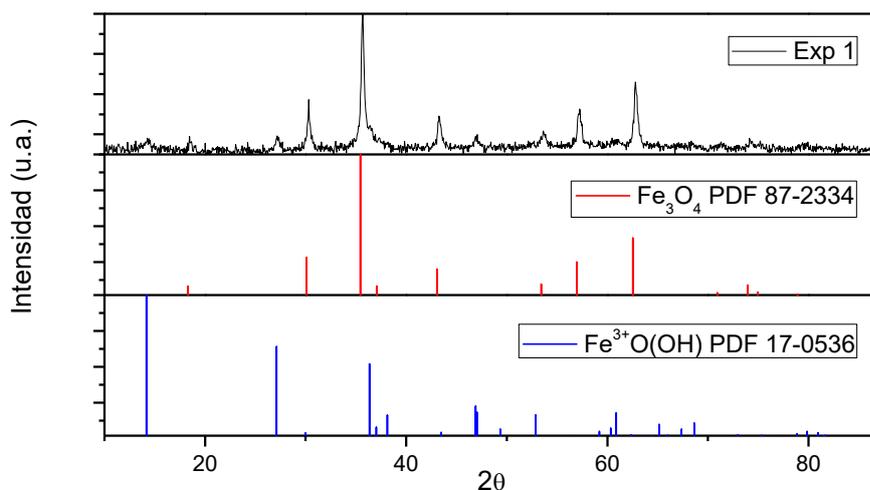


Figura 11. Difractograma del polvo obtenido en el Experimento 1.

A pesar del uso común de NaOH en el método de coprecipitación para la obtención de magnetita, esta base fuerte obliga al sistema a obtener mezclas de distintos hidróxidos de Fe que son difíciles de separar y que no tienen ningún carácter magnético.

Otra base comúnmente empleada es el NH_4OH que permite un mejor control de tamaño de partícula, así como un mejor control para la obtención de la fase magnetita de manera estable. En este experimento, se empleó únicamente una fuente de Fe^{2+} con el fin de que la oxidación que se presenta por el contacto con el oxígeno del aire genere *in situ* el Fe^{3+} . El polvo obtenido presentó propiedades magnéticas y presentaba un color café oscuro que, además, se caracterizó mediante difracción de rayos X con el fin de observar la fase formada.

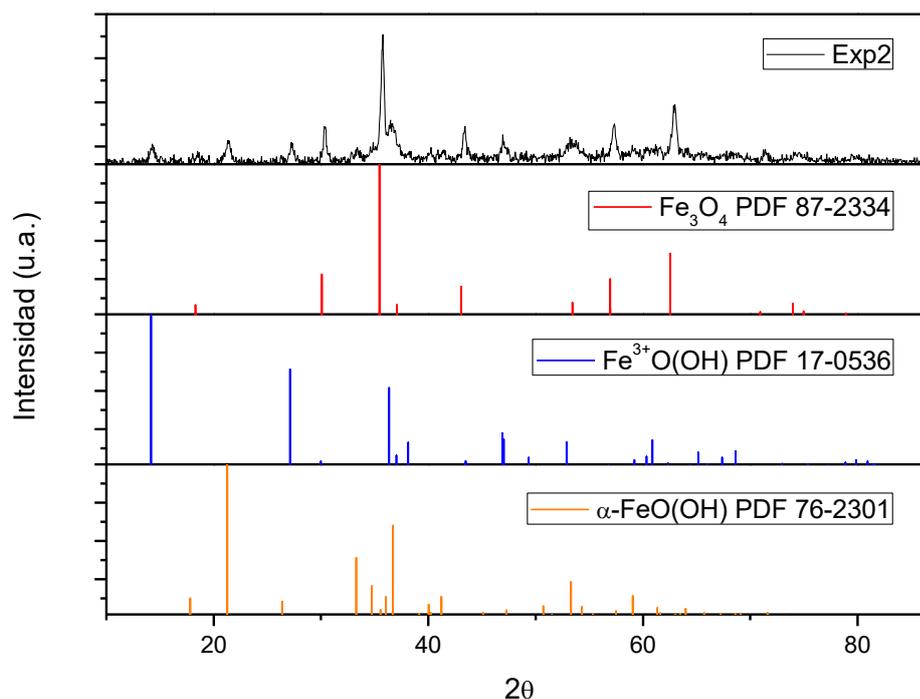


Figura 12. Difractograma del polvo obtenido en el Experimento 2.

En la figura 12 se puede apreciar que al igual que el material obtenido bajo las condiciones del Experimento 1, el polvo obtenido por el Experimento 2 se encuentra de manera impura con presencia de una mezcla de hidróxidos, productos del exceso de hidróxido de amonio. Esto debido a que el uso de esta base genera un gran número de rutas para la obtención de distintas fases de óxidos de hierro y que el control de éstas radica en la relación de concentraciones entre las fuentes de Fe²⁺, Fe³⁺ y NH₄OH y que, aunque muchas de estas fases son precursoras para la obtención de magnetita, el control en la reacción para alcanzar la fase deseada se vuelve difícil.

Una de las tres fases presentes tanto en el producto del Experimento 1 como del Experimento 2, es la ledipocrosita (Patrón azul) que es un hidróxido de Fe³⁺ que se obtiene mediante la oxidación del Fe²⁺ y que

comúnmente se genera cuando la única fuente de hierro que se utiliza es una sal de Fe^{2+} . A pesar de que la ledipocrosita es un precursor de la magnetita, por lo general viene acompañada de una mezcla de hidróxidos de hierro que dificulta su separación y posterior tratamiento para la obtención de la fase magnética [74]. Debido a esto, se decidió realizar un tercer experimento donde se controlara la atmosfera y la relación tanto de los precursores como de la base.

En este experimento se generó una atmosfera inerte suministrando N_2 dentro del sistema para evitar la oxidación del Fe^{2+} producto de la reacción entre el oxígeno del aire y el sistema. El producto obtenido presentó propiedades magnéticas y un color negro, típico de la fase magnetita. Además, el polvo obtenido se caracterizó por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido para la identificación de fase y para observar el tamaño de partícula, respectivamente.

El experimento 3 no presentó fases secundarias, mostrando únicamente la fase Fe_3O_4 que indexa para los planos (220), (331), (400), (511) y (440) para la ficha PDF 87-2324 como se puede observar en la figura 13. Esto se atribuye al uso de NH_4OH como base en atmosfera inerte, debido a que la oxidación del Fe^{2+} no ocurre de manera abrupta por la reacción entre este ion y el oxígeno del aire, solamente ocurre una oxidación *in situ* por el ambiente acuoso del sistema, generando la relación adecuada entre Fe^{2+} y Fe^{3+} para la coprecipitación de estos dos y, finalmente, la obtención de la fase magnetita.

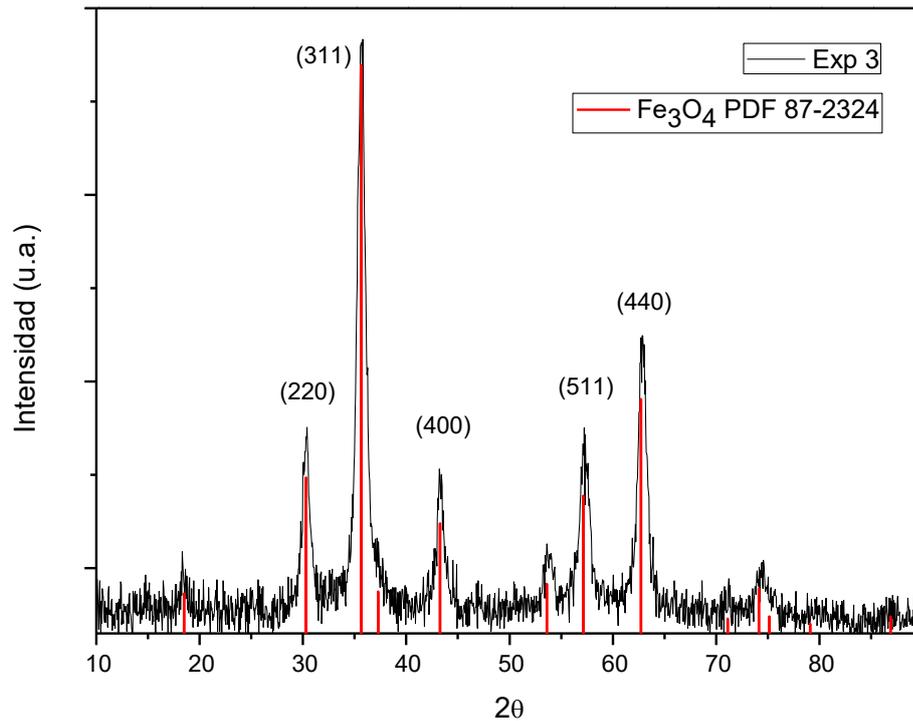


Figura 13. Planos indexados de la fase magnetita.

Realizando un análisis más profundo del material, las reflexiones de la muestra coinciden con los planos de reflexión de la magnetita. Estos planos que se observan en la Figura 13, coinciden con la estructura típica de la magnetita, la espinela inversa. Siendo el control en la oxidación de la fuente de Fe^{2+} lo que permite la estructuración en este acomodo espacial.

Realizando un calculo del tamaño de cristalito empleando la ecuación de Scherrer, representada matemáticamente según la ecuación 7

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde k es un facto adimensional cuyo valor típico es de 0.94. λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho de pico y θ el ángulo de Bragg. Calculando para el plano (220) un tamaño de cristalito de 4.5 nm y

para el palno (440) un tamaño de cristalito de 9.7. Esto debido a que la reflexión de mayor intensidad se encuentra traslapado con otra reflexión, pudiendo arrojar un resultado erróneo.

Sin embargo, las condiciones de temperatura y presión, así como también la velocidad de adición del agente precipitante que se manejan en el método de coprecipitación, genera poco control en el tamaño de partícula, produciendo nanopartículas de este material. Como se observa en la Figura 14, el polvo analizado por microscopia electrónica de barrido presenta un tamaño de partícula alrededor de 10 nm, además de aglomeraciones debido a la atracción magnética entre las partículas. Este tamaño de partícula obtenida mediante este tipo de método es similar lo reportado por parte de Hariani *et al.* [75].

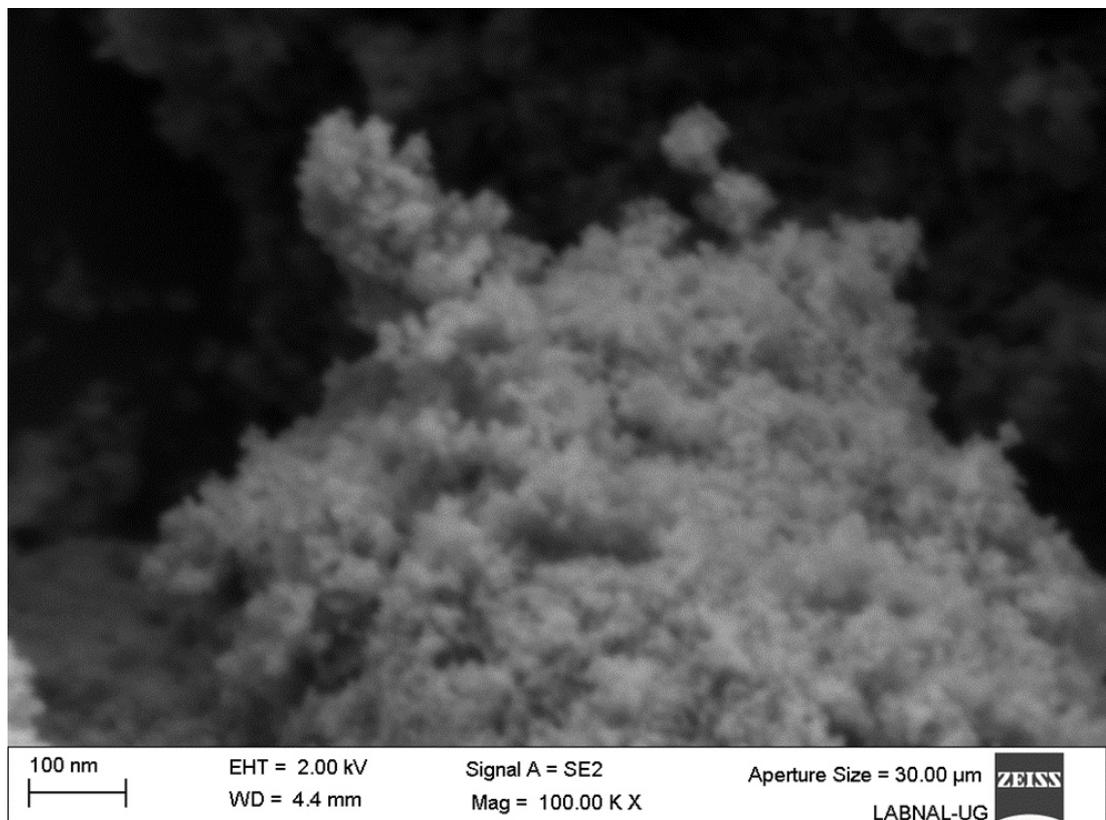


Figura 14. Micrografía del polvo obtenido en el Experimento 3 mediante SEM.

A pesar de que el método permite la obtención de nanopartículas de magnetita, el tamaño complicó los pasos posteriores para la obtención de micro/nanomotores. Por ello se decidió encapsular estas nanopartículas en SiO₂ mediante el método Stöber [62] con el fin de aumentar el tamaño de partícula y así facilitar todo el procedimiento para la obtención de micro/nanomotores.

4.2. Síntesis y Caracterización de micropartículas tipo núcleo/coraza de Fe₃O₄@SiO₂.

La Tabla 1 muestra las condiciones de síntesis de un primer experimento aplicando el método Stöber propuesto por Wang *et al.*, donde se destaca la adición lenta de TEOS para la formación de nanopartículas tipo núcleo/coraza. El polvo obtenido se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de observar su morfología.

Tabla 1. Condiciones de síntesis para la obtención de nanopartículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Condiciones	
Fe_3O_4	0.1 g
H_2O	10 mL
EtOH	180 mL
NH_4OH	8 mL
TEOS	Gota a gota
t	45 min

El polvo obtenido presentó un cambio de color de negro a café claro, indicio de un recubrimiento con SiO_2 sobre las nanopartículas de magnetita, esto debido a que las nanopartículas de SiO_2 que produce el método Stöber son de color blanco. Por otro lado, el polvo continuó presentando propiedades magnéticas, hecho que indicó que la magnetita no sufrió algún cambio de fase.

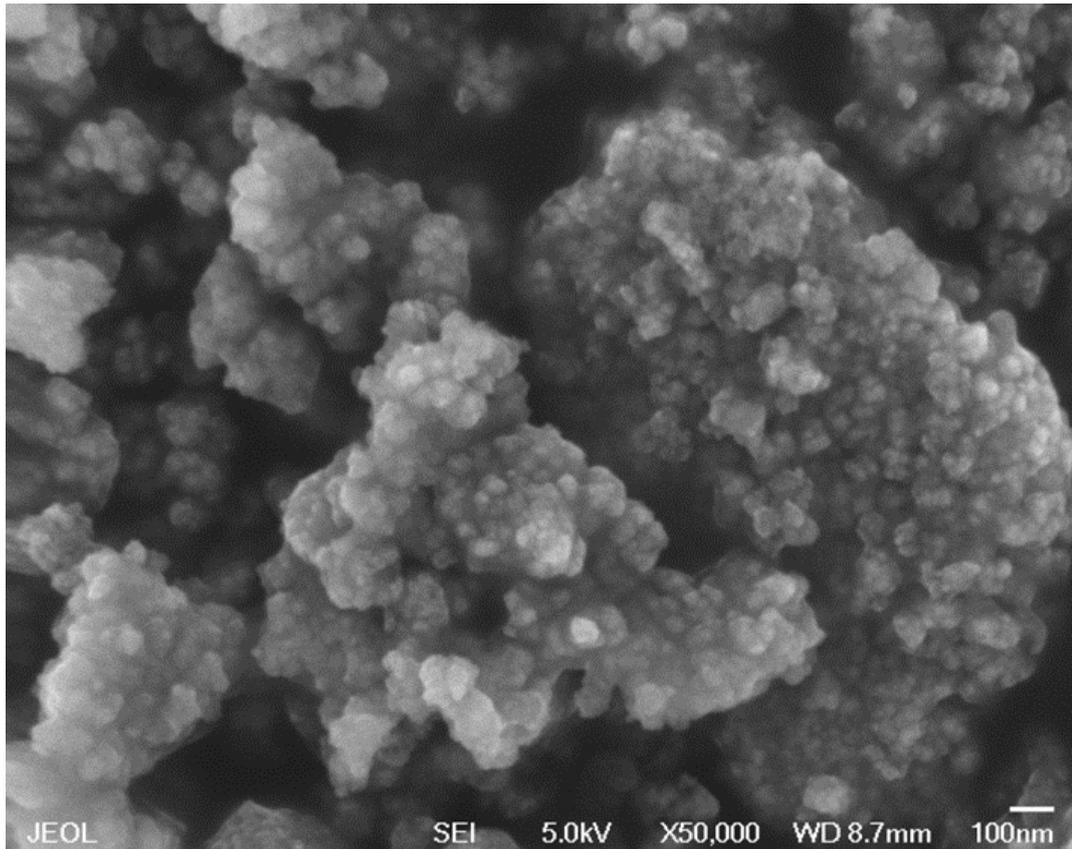


Figura 15. Micrografía del polvo obtenido empleando las condiciones propuestas en la Tabla 1.

Sin embargo, como se observa en la Figura 15, no se obtuvo una morfología definida, condición necesaria para continuar con la preparación de los micro/nanomotores y, aunque el tamaño de partícula sí se incrementó, se seguían obteniendo aglomerados de partículas. Es por esto que se decidió probar otras condiciones de síntesis para generar un mejor control en la morfología de las partículas tipo núcleo/coraza.

La Tabla 2 resume las condiciones empleadas por Chávez *et al.*, para la obtención de nanopartículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ empleando el método Stöber con una variación en la cantidad añadida de TEOS y magnetita a emplear. El polvo obtenido, al igual que el anterior,

presentó un color café claro y propiedades magnéticas. Además, se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de observar su morfología y tamaño de partícula.

Tabla 2. Condiciones de síntesis para la obtención de nanopartículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Condiciones	
Fe_3O_4	0.05 g
H_2O	15 mL
EtOH	45 mL
NH_4OH	2 mL
TEOS	3.6 mL
t	45 min

Como se puede observar en la Figura 16, el control morfológico fue más preciso, obteniendo partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con morfología esférica, cabe señalar que las partículas muestran una textura superficial, indicativo de que se formaron por encapsulamiento de aglomerados de Fe_3O_4 . El éxito en el control morfológico fue debido al uso de un volumen controlado de TEOS, así como la adición de manera lenta de este reactivo, permitiendo la difusión de cadenas de este reactivo sobre aglomerados de nanopartículas de Fe_3O_4 , teniendo mayor control en el encapsulamiento, como lo reportado por An *et al.* [76].

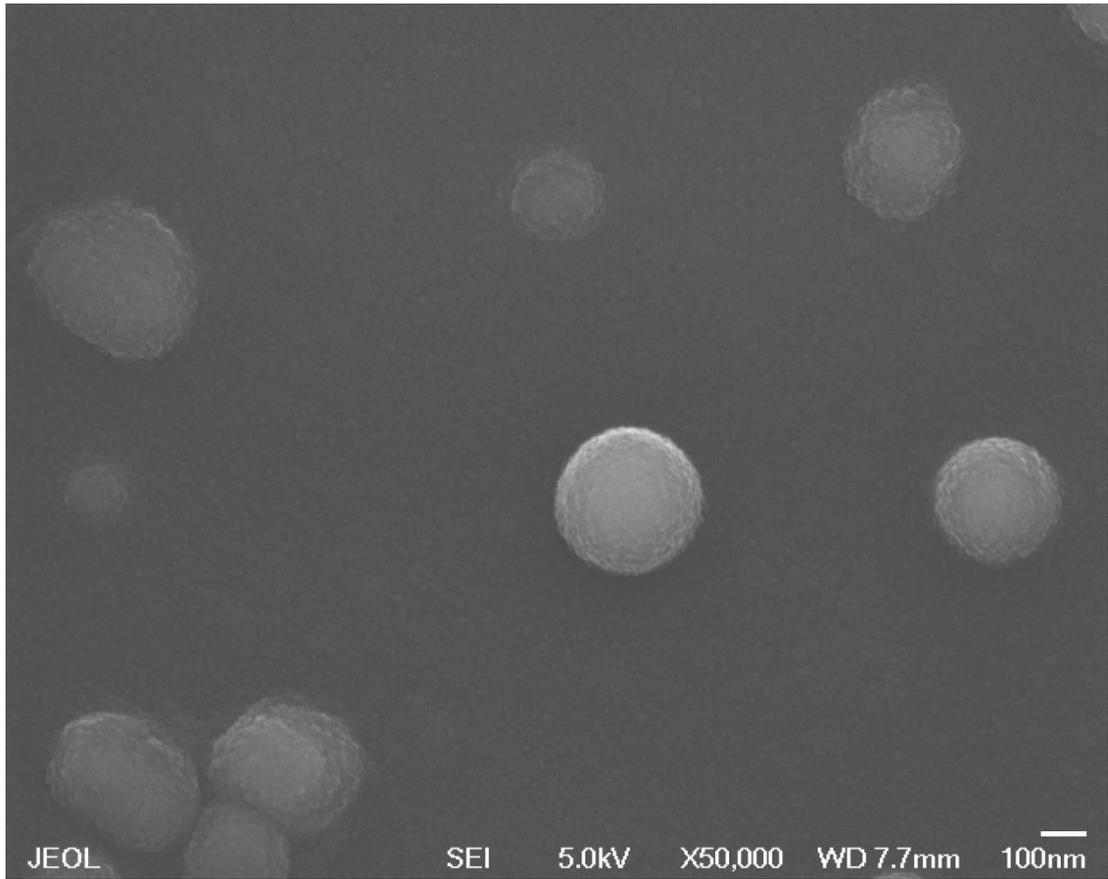


Figura 16. Micrografía del polvo obtenido empleando las condiciones propuestas en la Tabla 2.

4.3. Síntesis de micro/nanomotores tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ mediante la técnica de control térmico de partículas embebidas.

4.3.1. Síntesis de Zn(OH)₂ sobre las micropartículas tipo núcleo/coraza de Fe₃O₄@SiO₂.

Con la finalidad de conocer la concentración necesaria para un crecimiento adecuado de ZnO sobre las partículas Fe₃O₄@SiO₂ se realizaron recubrimientos a diferentes concentraciones de Zn(NO₃)₂. Para el primer resultado obtenido mediante SEM del recubrimiento con ZnO a una dilución 1:500, se puede observar en la Figura 17 que las partículas muestran un recubrimiento denso, lo cual se hace evidente debido a la superficie lisa de las partículas. Así mismo, a lo largo del polvo se observaron aglomerados de partículas, producto de las propiedades magnéticas que se mantuvieron intactas después de la reacción.

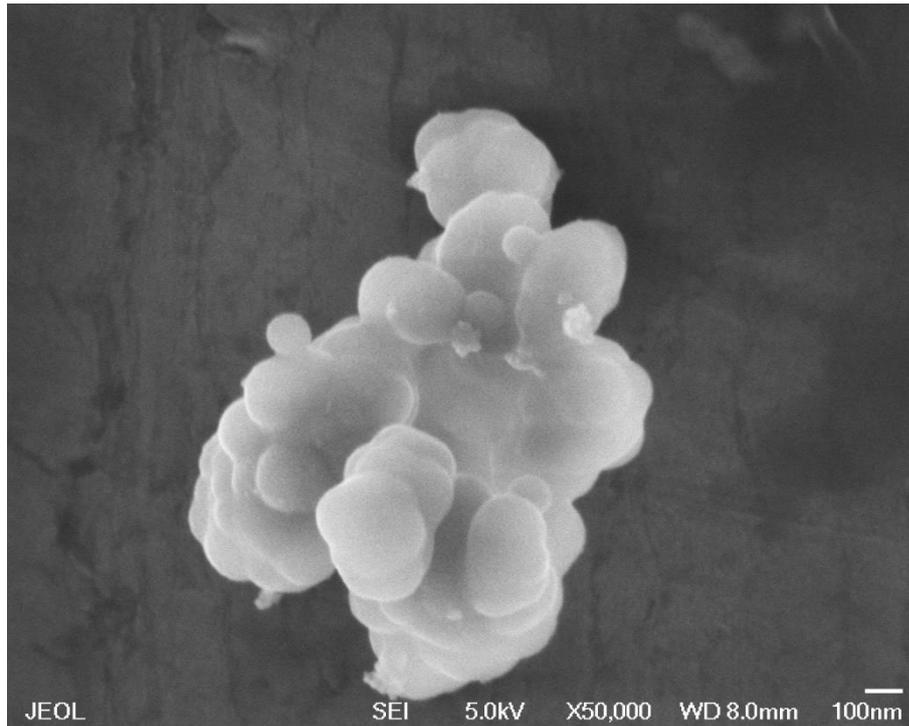


Figura 17. Micrografía obtenida mediante SEM del polvo generado a 1:500 de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Por otra parte, los resultados obtenidos de los experimentos a 1:1000 de dilución mostraron un recubrimiento completo de ZnO sobre las micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, como se observa en la Figura 18. Así mismo, también podemos observar bordes rugosos, producto de un recubrimiento menos denso en comparación con las muestras obtenidas de los experimentos a una dilución de 1:500, esto debido a una concentración más diluida de iones Zn^{2+} que, al final del procedimiento, producen menos ZnO, quedando más expuesta la superficie rugosa de las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

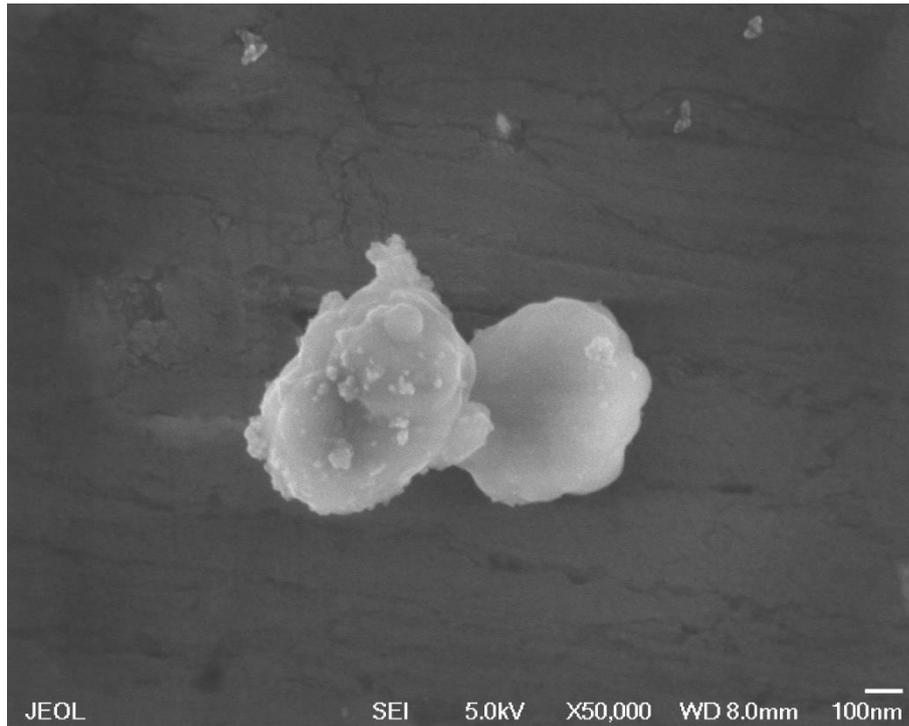


Figura 18. Micrografía obtenida mediante SEM del polvo generado a 1:1000 de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Sin embargo, se puede apreciar en la Figura 19, que en la dilución 1:2000 de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ inclusive existen partículas sin recubrir de ZnO, producto de la baja concentración de este precursor. Así mismo, en todas las muestras persiste la propiedad magnética de Fe_3O_4 , corroborando su estabilidad química durante la formación del recubrimiento del ZnO.

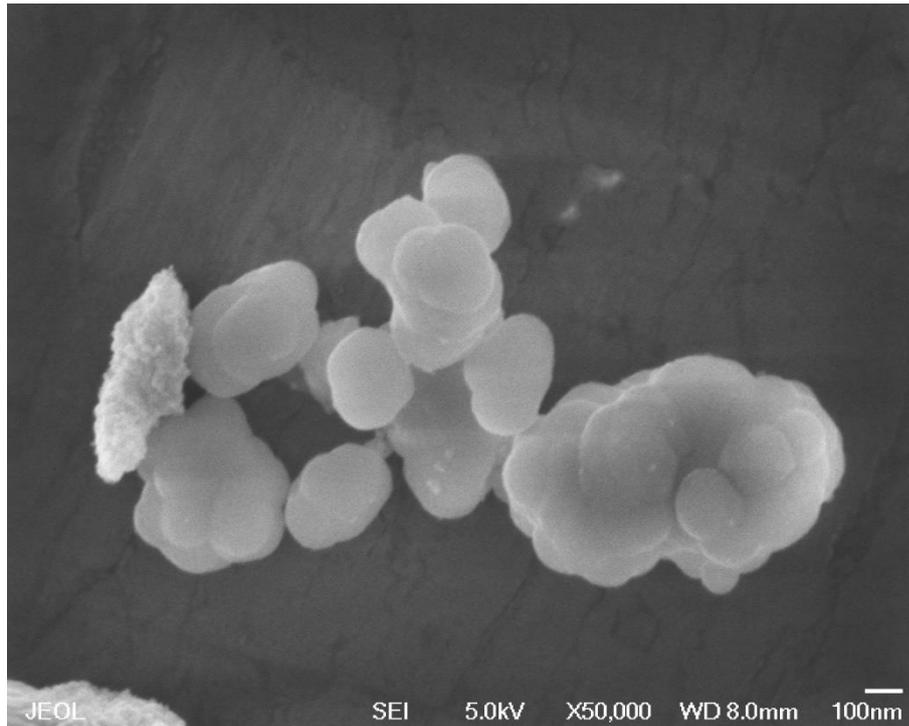


Figura 19. Micrografía obtenida mediante SEM del polvo generado a 1:2000 de $Zn(NO_3)_2$.

Con los resultados obtenidos mediante SEM de las distintas relaciones, se decidió utilizar la condición de 1:1000 para continuar con el proceso de obtención de micro/nanopartículas de Fe_3O_4/ZnO . Es por esto, que se realizó la caracterización mediante DRX para corroborar la presencia de los materiales.

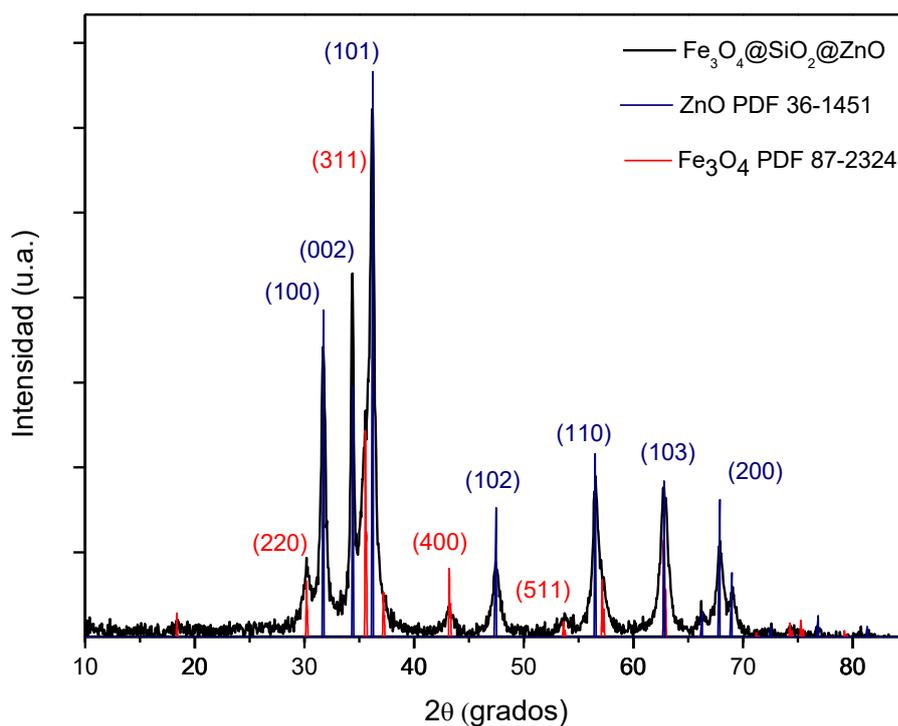


Figura 20. Difractograma del polvo obtenido a 1:1000.

Como se observa en la Figura 20, la dilución 1:1000 de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como precursor, permitió la obtención del ZnO, observando los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) que son típicos para la fase wurzita. Además, aún y cuando se requirió de un tratamiento térmico, la fase de la magnetita sigue presente en el material, corroborando la presencia de estos dos materiales en las partículas analizadas. Sin embargo, un análisis que permitiría reafirmar estos resultados sería mediante microscopía electrónica de transmisión para intentar observar la unión entre estos materiales.

4.3.2. Preparación de sustratos de PMMA y deposición de partículas tipo núcleo/coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Como se mencionó en el capítulo tres, se trabajó con PMMA como sustrato polimérico para la inmersión parcial de las micropartículas previamente sintetizadas. Sin embargo, este polímero presentaba múltiples defectos superficiales debido a su procesamiento industrial. Como se observa en la Figura 21, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica, se observan múltiples rayaduras de hasta 400 nm de altura, imperfecciones que dificultarían el depósito de micropartículas para su posterior inmersión.

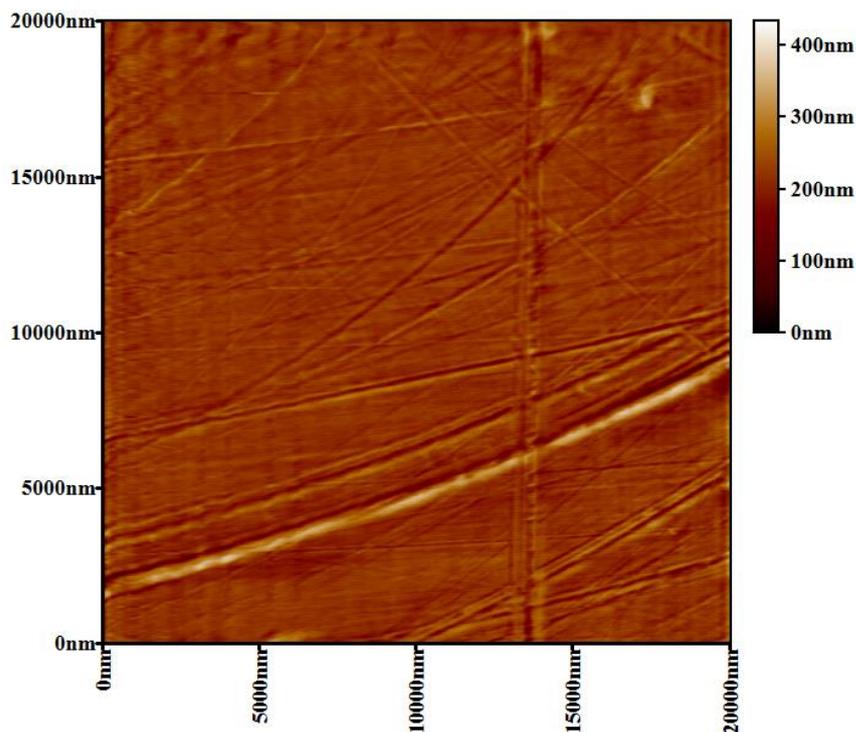


Figura 21. Micrografía obtenida mediante AFM del PMMA utilizado como sustrato.

Se realizó un pretratamiento térmico con el fin de eliminar las rayaduras ablandando la superficie. El mejor resultado obtenido fue a 120 °C por 30 min, condiciones las cuales permitieron un alisamiento controlado y completo. La micrografía presentada en la Figura 22 y, en comparación con la Figura 21, permite observar una desaparición de las rayaduras e imperfecciones superficiales del polímero.

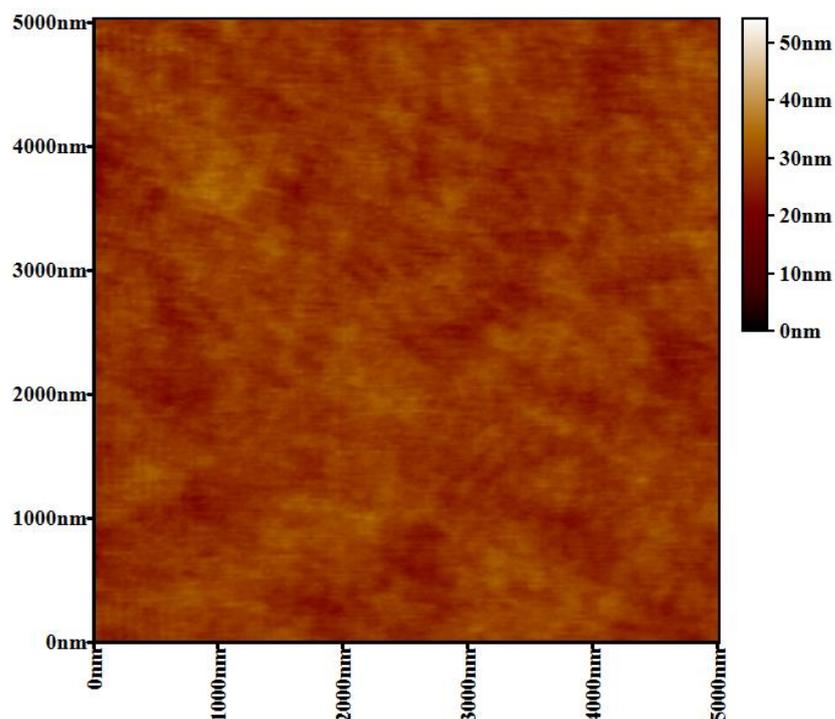


Figura 22. Micrografía obtenida mediante AFM del polímero pretratado térmicamente a 120 °C por 30 min.

A partir del siguiente apartado, se procedió a pretratar térmicamente todos los sustratos que se fueran utilizando para la síntesis de micro/nanomotores de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ bajo estas mismas condiciones con el fin de tener una distribución uniforme de micropartículas que facilitara el control térmico de partículas embebidas.

Por otro lado, se procedió a realizar el depósito, mediante la técnica de *spin-coating* a 2400 rpm empleando una dispersión de partículas a 50 ppm de micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sobre sustratos de PMMA pretratados térmicamente bajo las condiciones anteriores. Así mismo, como se observa en la micrografía obtenida mediante SEM, mostrada en la Figura 23, se logró una distribución homogénea de partículas a lo largo del sustrato de PMMA, aunque debido a la naturaleza magnética de las partículas,

existen ligeros aglomerados sobre los sustratos. También se realizó un análisis de distribución de tamaños de partículas sobre la imagen, resultando una media de $264 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ de diámetro. Siendo estas condiciones con las que se trabajó para la síntesis de micro/nanomotores de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

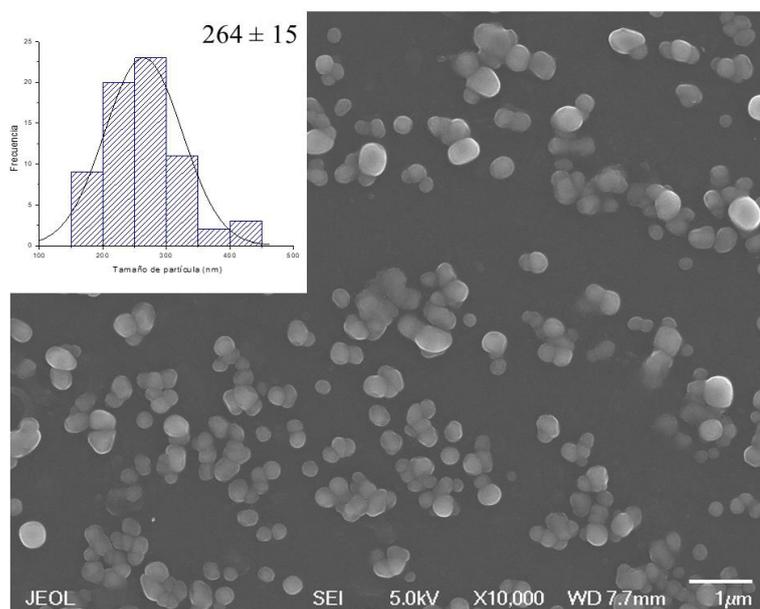


Figura 23. Distribución de tamaño de partícula del polvo obtenido.

4.3.3. Síntesis de micropartículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Después de realizar el control térmico de partículas embebidas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sobre los sustratos de PMMA, bajo todas las condiciones experimentales previamente analizadas, se procedió al depósito de $\text{Zn}(\text{OH})_2$

sobre la cara expuesta de las partículas parcialmente sumergidas sobre la matriz polimérica para después, mediante un tratamiento térmico, sintetizar el ZnO.

Las partículas obtenidas al final del proceso fueron analizadas mediante SEM, algunas micrografías obtenidas de dichas partículas se muestran en la Figura 24. Si bien la morfología tipo Jano no es evidente, se puede apreciar claramente que la morfología esférica de las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ya no está presente, sino que ahora se observan partículas con morfologías asimétricas e irregulares. Cabe señalar que incluso en las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ obtenidas en la sección 4.3.1 y específicamente las mostradas en la Figura 18, la morfología esférica y simétrica sí se conservó. Esto indica que el proceso de control térmico de partículas embebidas sí permite la obtención de partículas tipo Jano y no partículas tipo núcleo@coraza@coraza.

Además, se realizó un análisis elemental mediante EDS para comprobar la presencia de Zn, Fe, Si en las partículas. A pesar de la obtención de partículas asimétricas sin morfología definida, como se puede observar en la Figura 25, el análisis elemental indica la presencia de estos tres elementos. También, la Tabla 3 muestra los distintos porcentajes de peso y atómicos de los elementos presentes en la muestra, observando que existe la presencia de C en el polvo obtenido, atribuyéndolo al PMMA aún adherido sobre las superficies de las partículas debido a lavados faltantes del material.

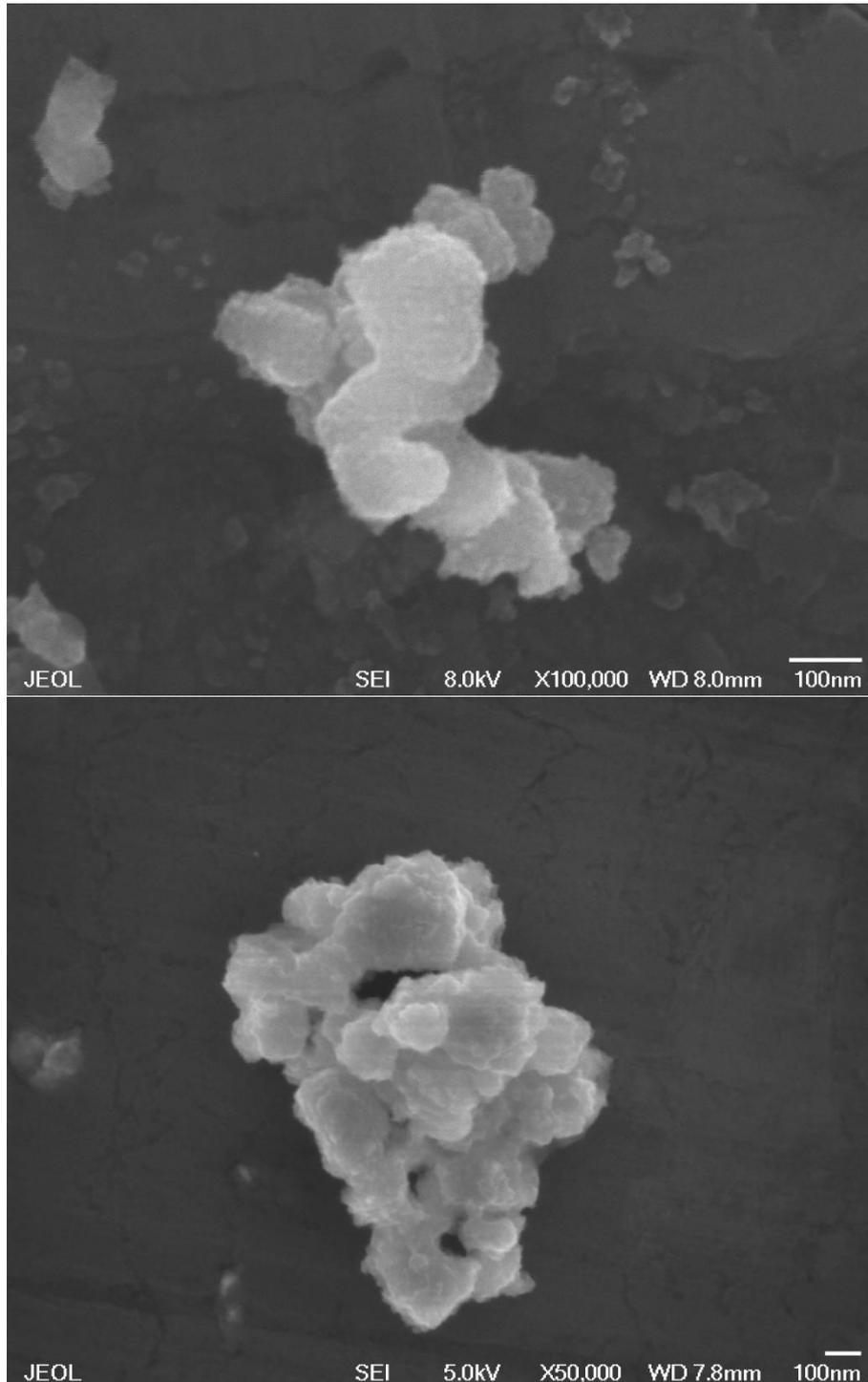


Figura 24. Micrografías de partículas asimétricas de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ obtenidas mediante el control térmico de partículas embebidas.

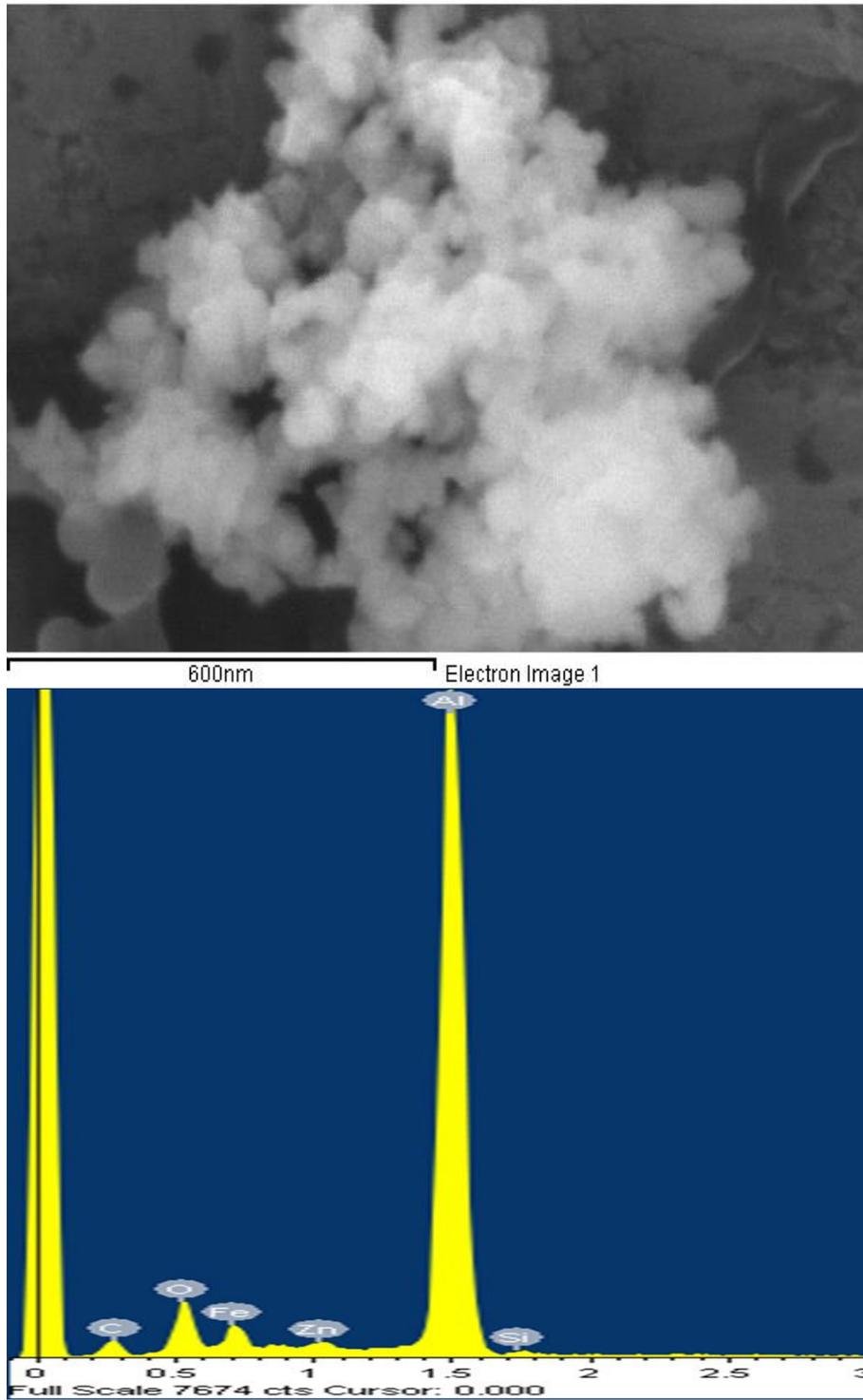


Figura 25. Análisis elemental mediante EDS de las partículas de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂ obtenidas mediante el control térmico de partículas embebidas.

Tabla 3. Porcentaje en peso y atómico obtenido mediante EDS.

Elemento	Porcentaje en peso (%)	Porcentaje Atómico (%)
C	7.13	15.04
O	9.40	14.89
Al	66.04	62.04
Si	0.46	0.41
Fe	15.59	7.08
Zn	1.38	0.54

Además, también se encontraron algunas partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con un crecimiento definido de ZnO sobre un extremo de su superficie, como se puede observar en la Figura 26. Estos resultados son un indicativo del carácter asimétrico del recubrimiento de ZnO sobre las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Sin embargo, no se ha podido tener un mejor control sobre el método de preparación de micro/nanomotores. Esto se puede atribuir a una poca inmersión de las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sobre la matriz polimérica, permitiendo un recubrimiento casi total sobre estas partículas. También puede deberse a una falta de contacto entre los iones Zn^{2+} y las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ al momento de sumergirse a la solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ debido a la hidrofobicidad del PMMA, dificultando la impregnación de estos iones.

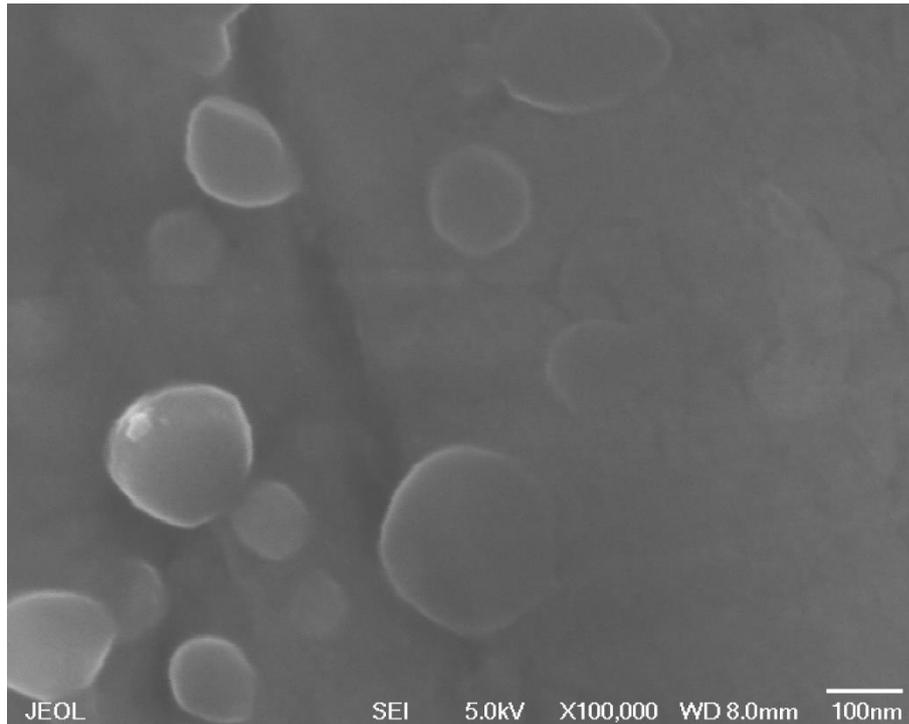


Figura 26. Micrografía de micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ con crecimiento definido de ZnO sobre las caras expuestas.

En la Figura 27 a) se presenta una micrografía obtenida mediante TEM de una micropartícula tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$. Como se puede observar, hay un crecimiento asimétrico atribuido al ZnO (parte clara) sobre una partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (parte oscura). Además, en uno de los extremos se encuentra parte de la partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ sin recubrimiento, debido a que esa parte se encontraba sumergida dentro del PMMA después de embeberlas térmicamente, corroborando la morfología tipo Jano y el control en la técnica para la obtención de estas. En la figura 27 b) se muestra una imagen en alta resolución, donde se puede apreciar una distancia interplanar de 0.4 nm lo cual es cercano a la distancia del plano (111) de la magnetita de 0.48 nm. Así mismo, en la figura 27 c) se muestra una distancia interplanar de 0.24 nm correspondiente a la distancia del plano (101) del ZnO.

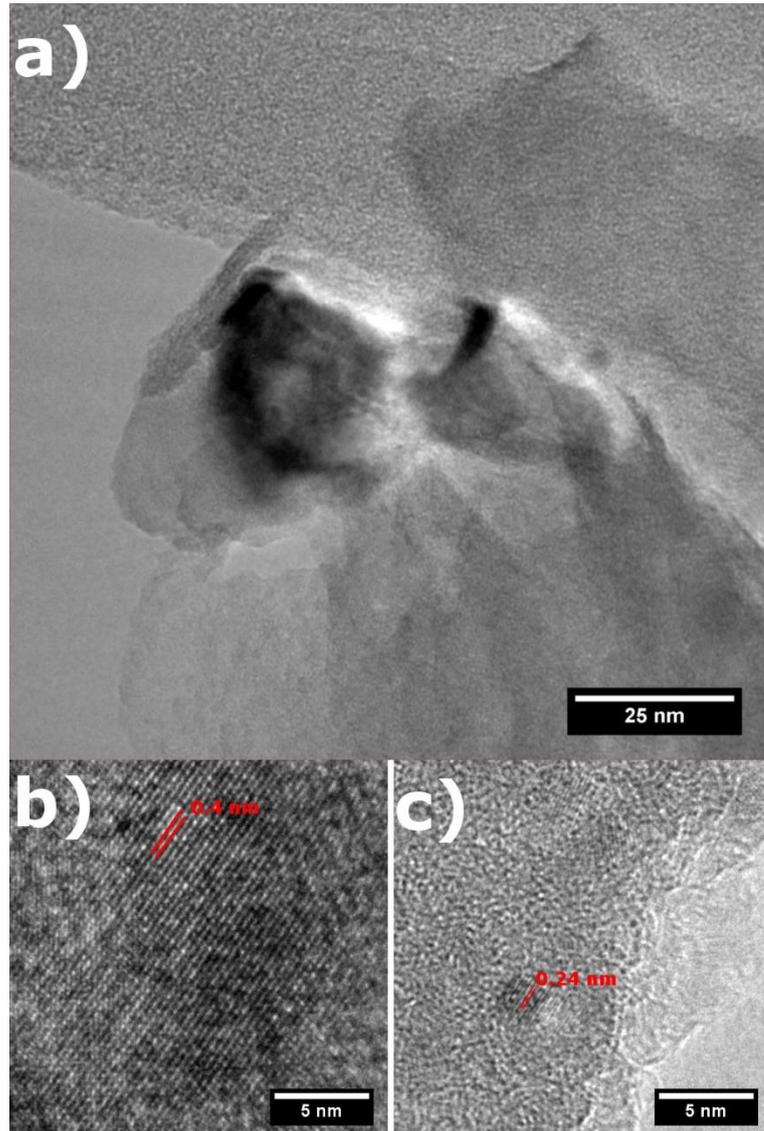


Figura 27. a) Micrografía de una nanopartícula tipo Jano de ZnO/Fe₃O₄@SiO₂. b) Alta resolución mostrando planos para Fe₃O₄. c) Alta resolución mostrando planos para ZnO.

4.3.4. Síntesis de micropartículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con morfología tipo barra en la cara del ZnO.

Como se puede observar en la figura 28, las condiciones utilizadas para realizar este cambio morfológico sobre la cara del ZnO, generaron un crecimiento preferencial sobre la superficie de ZnO empleada como punto de nucleación, como se observa en el centro de la partícula. Se puede apreciar que no se sintetizaron este tipo de morfología de manera individual, sino que crecieron sobre un punto central.

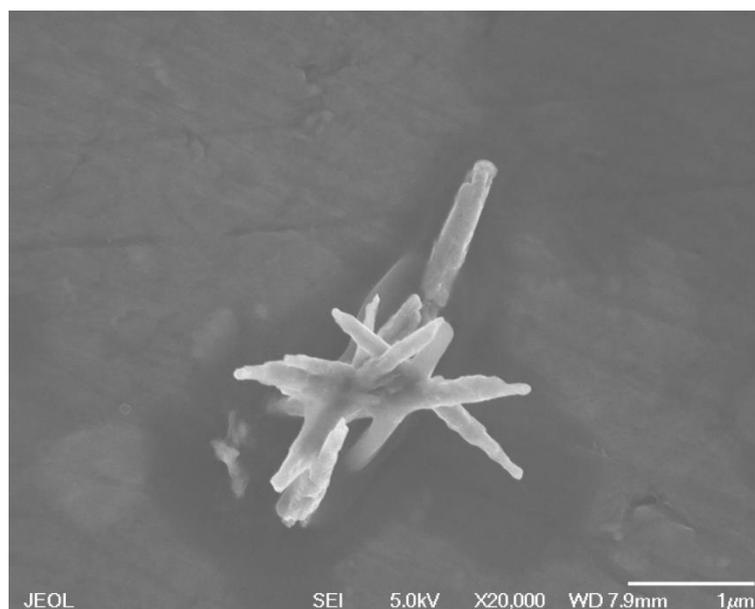


Figura 28. Micrografía de una nanopartícula tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con morfología tipo barra en la cara del ZnO.

Sin embargo, es difícil concluir como resultado la obtención de este tipo de partícula tipo Jano con morfología tipo barra, ya que no se logra apreciar la cara correspondiente a $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Por otra parte, la síntesis también contribuyó en el incremento del tamaño de partícula, dificultado así su aplicación como un micromotor y su movimiento.

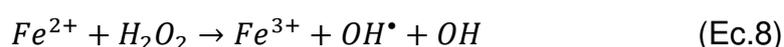
4.4. Evaluación de las partículas obtenidas como micro/nanomotores tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ y estudio de sus mecanismos de movimiento

Las micropartículas con morfologías asimétricas obtenidas mediante el control térmico de partículas embebidas se sometieron a pruebas de movimiento con y sin irradiación ultravioleta, utilizando H_2O_2 como combustible. Como se puede observar en los microvideos adjuntos, estas micropartículas presentaron un movimiento autónomo, es decir, su trayectoria de desplazamiento en el sistema fue independiente de la fuente de energía aplicada para su movimiento. Cabe mencionar que los videos fueron acelerados a 4 veces su velocidad original.

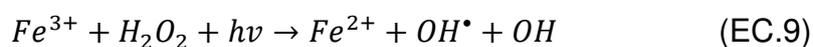
Así mismo, se pueden distinguir dos fenómenos al retirar la fuente de luz UV. El primero de ellos es un alto total de su movimiento autónomo, esto

debido a la nula irradiación produciendo que la reacción catalítica entre el ZnO y el H₂O₂ se deje de llevar a cabo. Particularmente, esto se puede apreciar en el video 1, en la parte superior derecha. Este video muestra imágenes bajo irradiación UV durante los primeros 18 s y el resto del video es sin irradiación.

Sin embargo, también se puede observar que en otras partículas el movimiento continúa debido a unos procesos ocurridos entre la magnetita y el H₂O₂ conocido como Fenton y foto-Fenton. Esto debido que los óxidos de hierro frente al peróxido de hidrogeno, funcionan como catalizadores de este produciendo radicales hidroxilos libres [77], como se observa en la ecuación 8. Este fenómeno se puede apreciar tanto en el video 2 (donde la irradiación es retirada a los 30 s) como en el video 3 (donde la irradiación es retirada a los 30 s y reanudada a los 60 s). Sin embargo, en dichos videos se alcanza a apreciar una disminución en la velocidad de las partículas.



Además, añadiendo irradiación UV, esta reacción puede revertirse y consumir los iones Fe³⁺ generados por el proceso fenton, ciclando el proceso en nuestra aplicación. La ecuación 9 muestra la reacción ocurrida durante un proceso foto-Fenton.



Así mismo, también se pueden observar que algunas partículas que no se desplazan y solo se mueven en ligeros círculos o vibran. Esto puede ser debido a los recubrimientos con ZnO de manera casi completa que, a pesar de presentar formas asimétricas, logran simular esferas, aunque con imperfecciones, cancelándose parcialmente los movimientos producidos en una de estas imperfecciones con otro movimiento generado, pero de su lado contrario.

Así mismo, se calcularon velocidades de movimiento para dos partículas presentadas en el video 2. La primera, mostrada en la figura 29, se mueve a $1.7 \mu\text{m/s}$, observando una disminución de su velocidad al apagar la fuente de luz UV. La segunda partícula analizada se presenta en la figura 30, la cual avanza más lentamente en comparación con la figura 29, moviéndose a una velocidad de $0.75 \mu\text{m/s}$. Esto debido a que se trata de un aglomerado de partículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

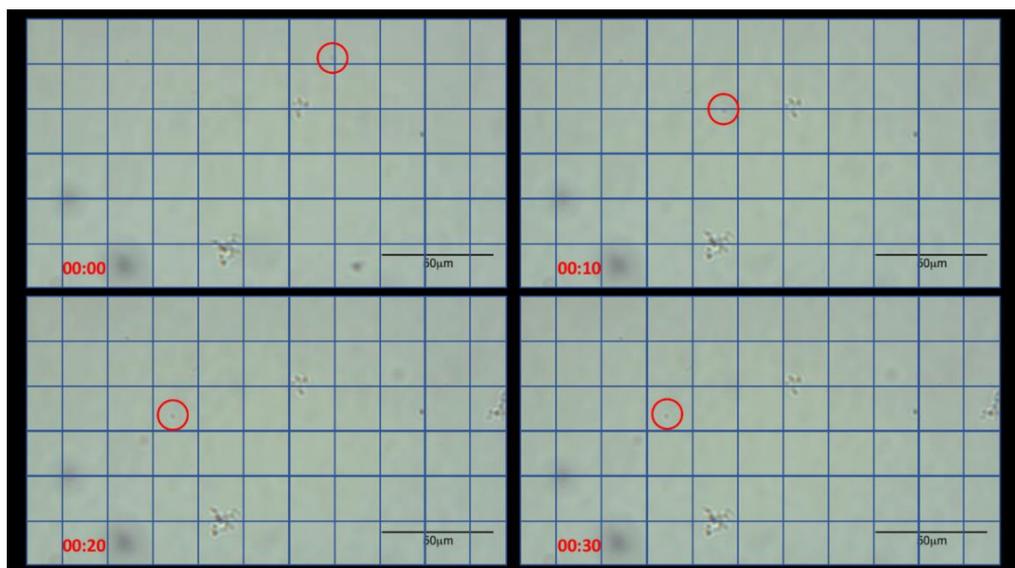


Figura 29. Captura de movimiento del video dos de una partícula tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ a $1.7 \mu\text{m/s}$.

La propiedad magnética por parte de la magnetita genera este tipo de aglomerados. También se puede observar que, al segundo 50, ocurre un reacomodo de ese aglomerado, probablemente por la explosión de las burbujas generadas por el tipo de mecanismo de movimiento presente.

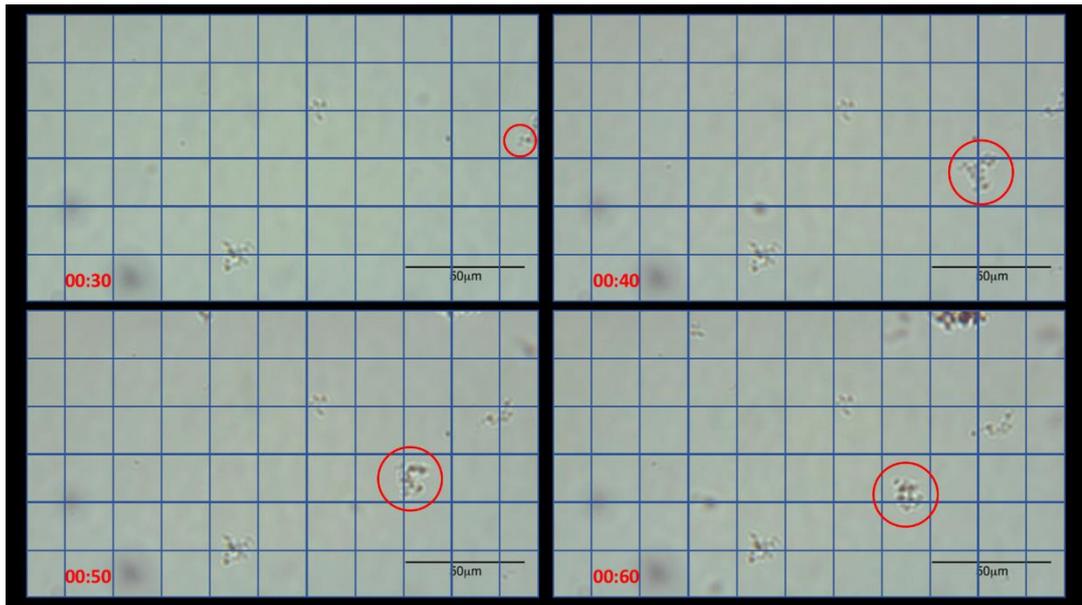


Figura 30. Captura de movimiento del video dos de una partícula tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ a $0.75 \mu\text{m/s}$.

Por otra parte, el resultado obtenido por el cálculo de velocidad pudiera ser mejorado, esto considerando vectores de velocidad. Sin embargo, es difícil medir el cambio en desplazamiento sobre el eje z, ya que la técnica no permite la observación en tercera dimensión. Lo que se observa es un constante movimiento en dos dimensiones, sin embargo, esas partículas también se desplazan hacia arriba y hacia abajo, siendo esto es parte del tipo de mecanismo de movimiento.

Así mismo, en el video 4 se puede observar un nulo movimiento de las partículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con morfología tipo barra en la cara del ZnO. Aunque se puede apreciar una partícula moviéndose, este movimiento es casi imperceptible debido al propio peso de la partícula obtenido mediante la síntesis de este tipo de morfología. Además, podría estar ocurriendo que, por la cantidad de barras crecidas sobre la cara de ZnO, la generación de la burbuja no se dé de manera localizada y solo ocurra una descomposición del combustible de manera aleatoria, cancelando el movimiento.

CONCLUSIONES

Como primer paso para la síntesis de micropartículas tipo Jano de $\text{ZnO/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, se realizó la síntesis de nanopartículas de magnetita. Mediante una serie de experimentos, se concluyó que el uso controlado de una atmosfera de N_2 , favorece la obtención de este material sin fases secundarias o impurezas.

Calculando el tamaño de cristalito empleando la ecuación de Scherrer, matemáticamente se obtiene un valor de alrededor de 10 nm, dato que se corrobora con la micrografía obtenida mediante SEM. Sin embargo, se observaron aglomerados de magnetita, dificultado la continuidad del proceso para la obtención de partículas tipo Jano.

Las partículas de magnetita se encapsularon en SiO_2 mediante el método Stöber, observando un incremento en el tamaño de partícula de $264 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$, una superficie rugosa, así como también la conservación de sus propiedades magnéticas. Estas condiciones de encapsulamiento permitieron la continuidad del proceso para la obtención de partículas tipo Jano, ahora de $\text{ZnO/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Se realizaron una serie de experimentos para conocer la mejor concentración para la obtención de ZnO , mostrando que los mejores

resultados son aquellos que se obtienen a una dilución a 1:1000 de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, observando un recubrimiento completo de micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, pero no en exceso.

Así mismo, con estos experimentos se concluyó que era posible la unión entre el ZnO y la Fe_3O_4 sin alterar la fase de la magnetita mediante los tratamientos térmicos para la generación del ZnO, observando reflexiones atribuidas al ZnO tipo wurzita y a la estructura del tipo espinela inversa de la magnetita.

En lo que consiste a la preparación previa de los sustratos de PMMA, un pretratamiento térmico a 120 °C por 30 min, fue suficiente para alisar la superficie de estos, facilitando el control en las deposiciones de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sobre estos sustratos, empleando *spin-coating* como técnica de deposición a 2400 rpm.

Continuando con el proceso para la obtención de partículas tipo Jano de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, las condiciones previamente estudiadas permitieron la generación de un crecimiento asimétrico del ZnO sobre las caras expuestas de las micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ corroborando, mediante HRTEM, distancias interplanares de 0.4 y 0.24 nm correspondientes a las estructuras cristalinas de la Fe_3O_4 y el ZnO, respectivamente. Así mismo, se corrobora la presencia de Zn, Fe y Si mediante EDXS.

Por otro lado, se logró realizar un cambio morfológico sobre la cara del ZnO, generando un crecimiento preferencial del tipo barra. Sin embargo, este cambio generó un incremento en el tamaño de partícula, dificultado la

aplicación como un micromotor debido al peso que adquirieron las partículas, generando un movimiento casi nulo.

Así mismo, las partículas generadas sin cambio morfológico presentan aplicación como micromotores. Aunque se aprecian aglomerados de estas partículas, igualmente de manera conjunta generan movimiento. Se registraron velocidades de 1.7 y 0.75 $\mu\text{m/s}$. concluyendo que la técnica de control térmico de partículas embebidas permite el desarrollo de micro/nanomotores tipo Jano de $\text{ZnO/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ produciendo su movimiento por un mecanismo del tipo propulsión por burbuja.

REFERENCIAS

- [1]. Cipolla, C. M. (2004). Before the industrial revolution: European society and economy 1000-1700. Routledge.
- [2]. van Agtmael, A. (2007). Industrial Revolution 2.0. Foreign Policy, (158), 40.
- [3]. Harley, C. K. (2018). Reassessing the industrial revolution: a macro view. In The British Industrial Revolution (pp. 160-205). Routledge.
- [4]. Agolla, J. E. (2018). Human Capital in the Smart Manufacturing and Industry 4.0 Revolution. In Digital Transformation in Smart Manufacturing In Tech.
- [5]. Jose, R., & Ramakrishna, S. (2018). Materials 4.0: Materials big data enabled materials discovery. Applied Materials Today, 10, 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.12.015>.
- [6]. Feynman, R. (1960). There's Plenty of Room at the Bottom. Engineering and Science, 22-36.
- [7]. Taniguchi, Norio (1974). "On the Basic Concept of Nano-Technology".
- [8]. Drexler, E. (1986). Engines of Creation The Coming Era of Nanotechnology. Massachusetts.
- [9]. "Nanotechnology pioneer slays "grey goo" myths". Nanotechnology. Institute of Physics.2006.

- [10]. BM. (29 de Enero de 2018). Obtenido de IBM100:
<http://www.03.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/microscope/>
- [11]. Mody, C. C. (2017). Toward a History of Science from the Perspective Of Applied Science.
- [12]. "Remarks Prepared for Delivery: National Nanotechnology Initiative Conference, Senator George Allen, Thursday, April 1, 2004". United States National Nanotechnology Initiative.
- [13]. Palacios Neri, J. (s.f.). DESARROLLO ECONÓMICO Y NANOTECNOLOGÍA. ANÁLISIS Y PERSPECTIVAS PARA LA ECONOMÍA MEXICANA . Razón y Palabra, 1-23.
- [14]. Fondo para la comunicación y la educación ambiental, A. C. (2 de marzo de 2018). Tratamiento de aguas. Agua.
<https://agua.org.mx/tag/tratamiento-de-aguas/>.
- [15]. CONAGUA. (2014). Estadística del agua en México. México: CONAGUA.
- [16]. Gibbs, J., & Zhao, Y. (2011). Catalytic nanomotors: Fabrication, mechanism, and applications. *Frontiers of Materials Science in China*, 5(1), 25–39. <https://doi.org/10.1007/s11706-011-0120-x>.
- [17]. Rebeiz, G. M. (2004). RF MEMS: theory, design, and technology. John Wiley & Sons.
- [18]. Moscatelli, A. (2017). Molecular rotors en marche. *Nature Nanotechnology*. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2017.174>.
- [19]. Gao, W., Pei, A., & Wang, J. (2012). Water-driven micromotors. *ACS Nano*, 6(9), 8432–8438. <https://doi.org/10.1021/nn303309z>.

- [20]. Abdelmohsen, L. K. E. A., Peng, F., Tu, Y., & Wilson, D. A. (2014). Micro- and nano-motors for biomedical applications. *J. Mater. Chem. B*, 2(17), 2395–2408. <https://doi.org/10.1039/C3TB21451F>.
- [21]. Singh, V. V., & Wang, J. (2015). Nano/micromotors for security/defense applications. A review. *Nanoscale*, 7(46), 19377–19389. <https://doi.org/10.1039/C5NR06254C>.
- [22]. Soler, L., & Sánchez, S. (2014). Catalytic nanomotors for environmental monitoring and water remediation. *Nanoscale*, 6(13), 7175–7181. <https://doi.org/10.1039/c4nr01321b>.
- [23]. Wang, W., Duan, W., Ahmed, S., Mallouk, T. E., & Sen, A. (2013). Small power: Autonomous nano- and micromotors propelled by self generated gradients. *Nano Today*, 8(5), 531–534. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.08.009>.
- [24]. Yadav, V., Duan, W., Butler, P. J., & Sen, A. (2015). Anatomy of Nanoscale Propulsion. *Annual Review of Biophysics*, 44(1), 77–100. <https://doi.org/10.1146/annurev-biophys-060414-034216>.
- [25]. Lauga, E. (2011). Enhanced diffusion by reciprocal swimming. *Physical review letters*, 106(17), 178101.
- [26]. Purcell, E. M. (1977). Life at low Reynolds number. *American journal of physics*, 45(1), 3-11.
- [27]. Metzler, R., Jeon, J. H., Cherstvy, A. G., & Barkai, E. (2014). Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(44), 24128–24164.

- [28]. Wang, W., Duan, W., Ahmed, S., Mallouk, T. E., & Sen, A. (2013). Small power: Autonomous nano- and micromotors propelled by self generated gradients. *Nano Today*, 8(5), 531–534. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.08.009>.
- [29]. Wong, F., Dey, K. K., & Sen, A. (2016). Synthetic Micro/Nanomotors and Pumps: Fabrication and Applications. *Annual Review of Materials Research*, 46(1), 407–432. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-032047>.
- [30]. Yadav, V., Duan, W., Butler, P. J., & Sen, A. (2015). Anatomy of Nanoscale Propulsion. *Annual Review of Biophysics*, 44(1), 77-100. <https://doi.org/10.1146/annurev-biophys-060414-034216>.
- [31]. Kline, T. R., Paxton, W. F., Wang, Y., Velegol, D., Mallouk, T. E., & Sen, A. (2005). Catalytic micropumps: microscopic convective fluid flow and pattern formation. *Journal of the American Chemical Society*, 127(49), 17150-17151.
- [32]. Solovev, A. a, Sanchez, S., & Schmidt, O. G. (2013). Collective behaviour of self-propelled catalytic micromotors. *Nanoscale*, 5(4), 1284–93. <https://doi.org/10.1039/c2nr33207h>.
- [33]. Anderson, J. L. (1989). Colloid transport by interfacial forces. *Annual review of fluid mechanics*, 21(1), 61-99.
- [34]. Pavlick RA, Sengupta S,McFaddenT,Zhang H, SenA. 2011.Apolymerization-powered motor. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50:9374–77.
- [35]. Berg, H. C., & Brown, D. A. (1972). Chemotaxis in *Escherichia coli* analysed by three-dimensional tracking. *Nature*, 239(5374), 500-504.

- [36]. Mei, Y., Solovev, A., A., Sánchez, S., & Schmidt, O., G. (2011). Rolled up nanotech on polymers: from basic perception to self-propelled catalytic microengines. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2109–2119.
- [37]. Gao, W., Sattayasamitsathit, S., Uygun, A., Pei, A., Ponedal, A., & Wang, J. (2012). Polymer- based tubular microbots: role of composition and preparation. *Nanoscale*, 4, 2447–2453.
- [38]. Gao, W., Pei, A., Dong, R., & Wang, J. (2014). Catalytic iridium-based Janus micromotors powered by ultralow levels of chemical fuels. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 2276–2279.
- [39]. Wolfson, E. (2002) *Roman Mythology*. First Edición. United States of America: Enslow Publishers, Inc.
- [40]. Walther, A., & Miller, A. H. E. (2013). Janus particles: Synthesis, self assembly, physical properties, and applications. *Chemical Reviews*, 113(7), 5194–5261. <https://doi.org/10.1021/cr300089t>.
- [41]. Kaewsaneha, C., Tangboriboonrat, P., Polpanich, D., Eissa, M., & Elaissari, A. (2013). Janus Colloidal Particles : Preparation , Properties , and Biomedical Applications. *Applied Materials & Interfaces*, 5, 1857–1869.
- [42]. Jurado-Sánchez, B., & Escarpa, A. (2016). Milli, micro and nanomotors: Novel analytical tools for real-world applications. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.009>.
- [43]. Moran, J., L., & Posner, J., D. (2017). Phoretic Self-Propulsion. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 49(1), 511–540. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-122414-034456>.

- [44]. Tang, C., Zhang, C., Liu, J., Qu, X., Li, J., & Yang, Z. (2010). Large scale synthesis of janus submicrometer sized colloids by seeded emulsion polymerization. *Macromolecules*, 43(11), 5114–5120. <https://doi.org/10.1021/ma100437t>.
- [45]. Tang, C., Zhang, C., Liu, J., Qu, X., Li, J., & Yang, Z. (2010). Large scale synthesis of janus submicrometer sized colloids by seeded emulsion polymerization. *Macromolecules*, 43(11), 5114–5120. <https://doi.org/10.1021/ma100437t>.
- [46]. Hong Y., Díaz M., Córdova-Figueroa U., M., Sen, A. (2010). Light driven titanium-dioxide-based reversible microfireworks and micromotor/micropump systems. *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1568–1576.
- [47]. Kochuveedu, S., T., Jang, Y., H., & Kim, D., H. (2013). A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications. *Chemical Society Reviews*, 42(21), 8467–8493. <https://doi.org/10.1039/c3cs60043b>.
- [48]. Moran, J., L., Wheat, P., M., & Posner, J., D. (2010). Locomotion of electrocatalytic nanomotors due to reactioninduced charge autoelectrophoresis. *Phys. Rev. Lett.*, 81.
- [49]. C. (2010). Fabrication and characterization of asymmetric Janus and ternary particles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(11), 3185–3191. <https://doi.org/10.1021/am1006589>.
- [50]. Orozco, J., García-Gradilla, V., D'Agostino, M., Gao, W., Cortés, A., & Wang, J. (2013). Artificial enzyme-powered microfish for water-quality testing. *ACS Nano*, 7(1), 818–824. <https://doi.org/10.1021/nn305372n>.

- [51]. Zhao, G., Seah, T., H., & Pumera, M. (2011). External-energy-independent polymer capsule motors and their cooperative behaviors. *Chemistry - A European Journal*, 17(43), 12020–12026. <https://doi.org/10.1002/chem.201101450>.
- [52]. Soler, L., Magdanz, V., Fomin, V., M., Sanchez, S., & Schmidt, O., G. (2013). Self-propelled micromotors for cleaning polluted water. *ACS Nano*, 7(11), 9611–9620. <https://doi.org/10.1021/nn405075d>.
- [53]. Tadjarodi, A., Abbaszadeh, A., Taghizadeh, M., Shekari, N., & Asgharinezhad, A., A. (2015). Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) ions based on a novel functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ core shell nanoparticles with the aid of multivariate optimization methodology. *Materials Science and Engineering C*, 49, 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.013>.
- [54]. Suleiman, J., S., Hu, B., Peng, H., & Huang, C. (2009). Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. *Talanta*, 77(5), 1579–1583. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.09.049>.
- [55]. Wang, J., Yang, J., Li, X., Wang, D., Wei, B., Song, H., ... Fu, S. (2016). Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe₃O₄@ZnO core/shell nanoparticles. *Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures*, 75, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.08.040>.
- [56]. Maiti, S., Pal, S., & Chattopadhyay, K., K. (2015). Recent advances in low temperature, solution processed morphology tailored ZnO nanoarchitectures for electron emission and photocatalysis applications. *CrystEngComm*, 17(48), 9264–9295. <https://doi.org/10.1039/C5CE01130B>.

- [57]. Dulub, O., Boatner, L., A., Diebold, U. (2002). STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (0001)-O, (1010), and (1120) surfaces. *Surface Science*, 519(3), 201-217.
- [58]. Sun, B., & Siringhaus, H. (2005). Solution-processed zinc oxide field effect transistors based on self-assembly of colloidal nanorods. *Nano Letters*, 5(12), 2408–2413. <https://doi.org/10.1021/nl051586w>.
- [59]. Khoshhesab, Z., M., Sarfaraz, M., & Houshyar, Z. (2012). Influences of Urea on Preparation of Zinc Oxide Nanostructures Through Chemical Precipitation in Ammonium Hydrogencarbonate. *Solution Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem*, 42, 1363-1368.
- [60]. Thapa, D., Palkar, V. ., Kurup, M. ., & Malik, S. . (2004). Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, 58(21), 2692–2694. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.045>.
- [61]. Yazdani, F., & Seddigh, M. (2016). Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method : The effects of various iron anions on specifications. *Materials Chemistry and Physics*, 184, 27. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.058>.
- [62]. Chavez Villanueva, J. J. (2017). Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
- [63]. Fakhar-E-Alam, M., Rahim, S., Atif, M., Hammad Aziz, M., Imran Malick, M., Zaidi, S. S. Z., ... Majid, A. (2014). ZnO nanoparticles as drug delivery agent for photodynamic therapy. *Laser Physics Letters*, 11(2). <https://doi.org/10.1088/1612-2011/11/2/025601>.
- [64]. Li, Y., Mou, F., Chen, C., You, M., Yin, Y., Xu, L., & Guan, J. (2016). Light-controlled bubble propulsion of amorphous TiO₂ /Au Janus micromotors. *RSC Adv.*, 6(13), 10697–10703. <https://doi.org/10.1039/C5RA26798F>.

- [65]. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson Education.
- [66]. He, B. B. (2018). *Two-dimensional X-ray diffraction*. John Wiley & Sons.
- [67]. Mitome, M. (2018). Transmission Electron Microscope. In *Compendium of Surface and Interface Analysis* (pp. 775-781). Springer, Singapore.
- [68]. Erni, R. (2015). *Aberration-Corrected Imaging in Transmission Electron Microscopy: An Introduction Second Edition*. World Scientific Publishing Company.
- [69]. Hayashi, M. (2017). U.S. Patent No. 9,613,781. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [70]. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [71]. Eaton, P., & West, P. (2010). *Atomic force microscopy*. Oxford University Press.
- [72]. Mertz, J. (2010). *Introduction to optical microscopy* (Vol. 138). Roberts.
- [73]. Török, P., & Kao, F. J. (Eds.). (2007). *Optical imaging and microscopy: techniques and advanced systems* (Vol. 87). Springer.
- [74]. Wu, S. W., & Jiang, C. Z. (2016). As featured in : *Nanoscale*, 8,19421–19474. <https://doi.org/10.1039/c6nr07542h>.
- [75]. Hariani, P. L., Faizal, M., & Setiabudidaya, D. (2013). Synthesis and properties of Fe₃O₄ nanoparticles by co-precipitation method to removal procion dye. *International Journal of Environmental Science and Development*, 4(3), 336.

- [76]. PA An, G. S., Han, J. S., Shin, J. R., Chae, D. H., Hur, J. U., Park, H. Y., & Choi, S. C. (2018). In situ synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂ core shell nanoparticles via surface treatment. *Ceramics International*, 44(11), 12233-12237.
- [77]. Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 49-87.