

ULL

Universidad
de La Laguna



Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares

Trabajo Fin de Grado

Materiales porosos cristalinos soportados por nanopartículas magnéticas: Estructuras core-shell

Autor: Eduardo Beltrán Flores

Dirigido por:

Prof. Catalina Ruiz Pérez

Prof. Andrea Brito Alayón

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Civil e Industrial de La Laguna

Grado en Ingeniería Química Industrial

Julio 2015

La ciencia de hoy en día es la tecnología del mañana

Edward Teller

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo es el resultado de la colaboración e implicación de muchas personas que con su esfuerzo y dedicación han hecho posible el desarrollo de la investigación que se expone en las siguientes páginas. A todos ellos, gracias de todo corazón.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis **padres, hermana, familiares y seres queridos** por su apoyo incondicional e interés en mis estudios a lo largo de estos últimos cuatro años y por tantos buenos ratos y experiencias compartidas de las que tanto he aprendido. Para vosotros, solo tengo palabras de gratitud.

A mis directores del trabajo de fin de grado, la profesora **Catalina Ruiz Pérez**, Catedrática de Física Aplicada de la ULL, por darme la oportunidad de colaborar en tan interesante trabajo, por presentarme a su excelente grupo de investigación y por transmitirme su pasión por la ciencia y darme consejos que sin duda marcarán mi futuro desarrollo profesional; a la profesora **Andrea Brito Alayón**, Catedrática de Ingeniería Química de la ULL, por organizar este trabajo fin de grado y sobre todo, por transmitirme su entusiasmo en la rama de la Ingeniería Química y hacerme consciente de todas las posibilidades que puede ofrecer.

A los miembros del grupo de investigación **Jorge Pasán, Beatriz Rasines Moreno y Carla Martínez Benito**, por su dedicación y apoyo a lo largo de este trabajo, sin los cuales mi adaptación hubiera sido mucho más complicada. A la larga lista de responsables, técnicos y becarios de los diferentes servicios del SEGAI que colaboraron en varios estudios de este trabajo y me acogieron durante el período de la asignatura de prácticas externas. Muchas gracias a todos.

Resumen

En este estudio se realiza la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (NPs), preparadas por el método convencional de co-precipitación bajo atmósfera inerte, su funcionalización con diferentes grupos terminales como los grupos hidroxilo (-OH), amino (-NH₂) o carboxílico (-COOH) y su posterior caracterización por distintas técnicas: Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Difracción de Rayos X (DRX), Zetasizer, Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (EITF), Espectroscopia ultravioleta-visible y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (EFRX) .

Estas nanopartícula magnéticas funcionalizadas sirven de soporte a diferentes redes metal-orgánicas, las llamadas MOFs (Metal-Organic Frameworks), para preparar nanomateriales “Core-Shell” con un amplio conjunto de aplicaciones en biomedicina, análisis medioambiental, sensores químicos, catalizadores tremendamente específicos, etc.

Abstract

In this study we report the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles (NPs), which were prepared by the conventional co-precipitation method under inert atmosphere, their functionalization with different terminal groups such as hydroxyl (-OH), amino (-NH₂) or carboxylic (-COOH) groups and the subsequent characterization by different techniques: Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD), Zetasizer, Atomic Force Microscopy (AFM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Ultraviolet-Visible Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

These functionalized nanoparticles shall serve as support for different porous Metal-Organic Frameworks, known as MOFs, to prepare “Core-Shell” nanomaterials with a wide range of scientific applications in biomedicine, environmental analysis, chemical sensors, extremely specific catalysts, etc.

Contenido

1. Introducción	pág. 13
1.1. La Nanotecnología	pág. 15
1.1.1. Antecedentes y definición de la Nanotecnología	pág. 15
1.1.2. Aplicaciones de la Nanotecnología	pág. 21
1.1.3. Nanomateriales	pág. 24
1.2. Nanopartículas (NPs)	pág. 27
1.3. Propiedades de las nanopartículas	pág. 31
1.3.1. Adsorción	pág. 31
1.3.1.1. Redes Metal-Orgánicas (Metal-Organic Frameworks, MOFs)	pág. 35
1.3.2. Propiedades magnéticas	pág. 39
1.3.2.1 Nanopartículas Magnéticas (Magnetic Nanoparticles, MNPs)	pág. 44
1.4. MNPs soportadas en MOFs: estructuras Core-Shell	pág. 46
1.5 Bibliografía	pág. 49
2. Objetivos	pág. 55
3. Metodología	pág. 59
3.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4)	pág. 61
3.1.1. Caracterización de nanopartículas magnéticas	pág. 62
3.2. Funcionalización de nanopartículas magnéticas	pág. 68
3.2.1. Silanización	pág. 68
3.2.2. Funcionalización con grupo amino	pág. 69
3.2.3. Funcionalización con grupo carboxilo	pág. 69
3.2.4. Caracterización de las MNPs funcionalizadas	pág. 71
3.3. Síntesis de estructuras Core-Shell	pág. 73
3.4. Bibliografía	pág. 75
4. Trabajo Experimental y Resultados	pág. 77
4.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4)	pág. 79
4.1.1. Caracterización de nanopartículas magnéticas	pág. 82
4.2. Funcionalización de nanopartículas magnéticas	pág. 87
4.2.1. Silanización de las nanopartículas magnéticas	pág. 87

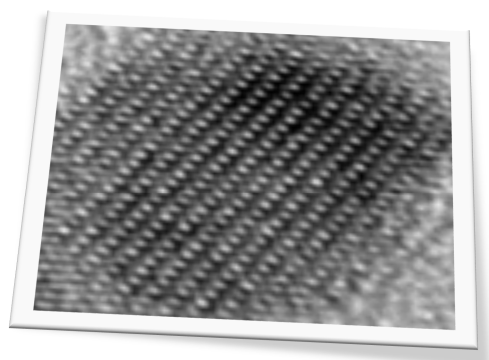
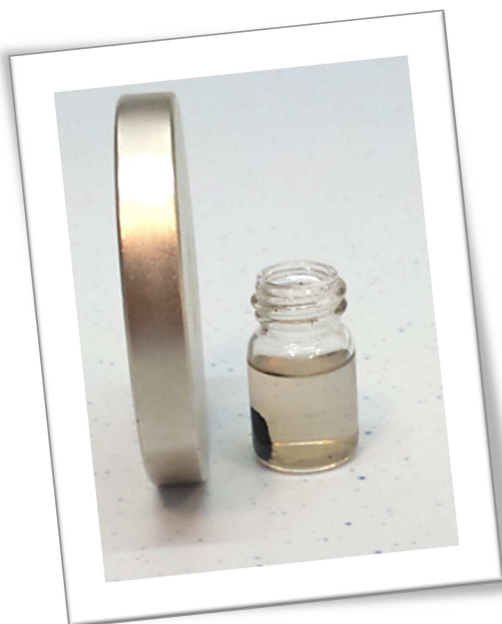
4.2.2. Funcionalización con grupo amino	pág. 88
4.2.3. Funcionalización con grupo carboxilo	pág. 88
4.2.4. Caracterización de nanopartículas magnéticas funcionalizadas	pág. 89
4.3. Síntesis de estructura Core-Shell	pág. 94
4.4. Bibliografía	pág. 95
5. Análisis de los Resultados y Discusión	pág. 97
5.1. Evaluación nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4)	pág. 99
5.2. Evaluación de nanopartículas magnéticas fucionalizadas $\text{Fe}_3\text{O}_4@Si$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@NH_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@COOH$	pág. 104
5.3. Evaluación estructuras Core-Shell	pág. 108
5.4. Bibliografía	pág. 110
6. Conclusiones	pág. 113
6.1. Conclusiones	pág. 115
6.2. Conclusions	pág. 116

Glosario de Términos

TEM	Transmission Electron Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
SPM	Scanning Probe Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
XRD	X-Ray Diffraction
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Electron Spin Resonance
MS	Mass Spectrometry
MNP	Magnetic Nanoparticle
NP	Nanoparticle
MOF	Metal-Organic Framework
SBU	Secondary Building Unit
ZIF	MOF de Zirconio

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



ULL

Universidad
de La Laguna

MATMOL

Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares

1.1 La Nanotecnología

1.1.1 Antecedentes y definición de la Nanotecnología

El 29 de diciembre de 1959 en el California Institute of Technology, el estadounidense Richard Philips Feynman, Premio Nobel de Física en 1965, impartió una de las conferencias más célebres del siglo XX en el encuentro anual de la American Physical Society, titulada “There’s Plenty Room at the bottom”. En ella, basándose en los conocimientos que se tenían hasta el momento de física, Feynman propone como realidad alcanzable la síntesis de nuevos materiales a partir de la manipulación directa de átomos y moléculas: “The principles of physics. . . do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. . . it has not been done because we are too big”. Fue la primera persona en iniciar y fomentar la investigación en la rama del conocimiento que posteriormente Norio Taniguchi definiría con el término de *Nanotecnología* en 1971. Sin embargo, esta rama no es realmente impulsada hasta la invención del microscopio de efecto túnel en 1981 por Rohrer y Binnig (Premio Nobel de Física, 1986), lo que permitió a los investigadores ver por primera vez las superficies a nivel atómico [1,2].

Más adelante, en 1985 los profesores Richard Smalley, Robert Curl y Harry Kroto descubrieron los fullerenos, esferas diminutas que conforman la tercera estructura molecular más estable del carbono, tras el grafito y el diamante, por lo que fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en 1996. Así mismo, en 1991 Sumio Iijima descubrió otro de los materiales de mayor relevancia para la nanotecnología, los nanotubos de carbono. En los mismos años se continuó con la investigación de la instrumentación destinada al estudio de los elementos constituyentes de la materia: Científicos de IBM y de la Stanford University inventaron el microscopio de fuerza atómica, que permitía además de obtener imágenes de la superficie atómica, manipular átomos y moléculas individualmente [3].

Las altas perspectivas que se empiezan a generar en torno de la nanotecnología se manifiestan en el anuncio de una inversión de 497 millones de dólares en la National Nanotechnology Initiative (NNI) por el Gobierno de EEUU en el año 2001 e incrementándose año a año, lo que la convierte en una de las ciencias prioritarias desde entonces [4].

Year	Remarks	Country/people
1200–1300 BC	Discovery of soluble gold	Egypt and China
290–325 AD	Lycurgus cup	Alexandria or Rome
1618	First book on colloidal gold	F. Antonii
1676	Book published on drinkable gold that contains metallic gold in neutral media	J. von Löwenstern-Kunckel (Germany)
1718	Publication of a complete treatise on colloidal gold	Hans Heinrich Helcher
1857	Synthesis of colloidal gold	M. Faraday (The Royal Institution of Great Britain)
1902	Surface plasmon resonance (SPR)	R. W. Wood (Johns Hopkins University, USA)
1908	Scattering and absorption of electromagnetic fields by a nanosphere	G. Mie (University of Göttingen, Germany)
1931	Transmission electron microscope (TEM)	M. Knoll and E. Ruska (Technical University of Berlin, Germany)
1937	Scanning electron microscope (SEM)	M. von Ardenne (Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Germany)
1959	Feynman's Lecture on "There's Plenty of Room at the Bottom"	R. P. Feynman (California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA)
1960	Microelectromechanical systems (MEMS)	I. Igarashi (Toyota Central R&D Labs, Japan)
1960	Successful oscillation of a laser	T. H. Maiman (Hughes Research Laboratories, USA)
1962	The Kubo effect	R. Kubo (University of Tokyo, Japan)
1965	Moore's Law	G. Moore (Fairchild Semiconductor Inc., USA)
1969	The Honda–Fujishima effect	A. Fujishima and K. Honda (University of Tokyo, Japan)
1972	Amorphous heterostructure photodiode created with bottom-up process	E. Maruyama (Hitachi Co. Ltd., Japan)
1974	Concept of nanotechnology proposed	N. Taniguchi (Tokyo University of Science, Japan)
1976	Carbon nanofiber	M. Endo (Shinshu University, Japan)
1976	Amorphous silicon solar cells	D. E. Carlson and C. R. Wronski (RCA, USA)
1980	Quantum hall effect (Nobel Prize)	K. von Klitzing (University of Würzburg, Germany)
1982	Scanning tunneling microscope (STM) (Nobel Prize)	G. Binnig and H. Rohrer (IBM Zurich Research Lab., Switzerland)
1986	Atomic force microscope (AFM)	G. Binnig (IBM Zurich Research Lab., Switzerland)
1986	Three-dimensional space manipulation of atoms demonstrated (Nobel Prize)	S. Chu (Bell Lab., USA)
1987	Gold nanoparticle catalysis	M. Haruta (Industrial Research Institute of Osaka, Japan)

1990	Atoms controlled with scanning tunneling microscope (STM)	D. M. Eigler (IBM, USA)
1991	Carbon nanotubes discovered	S. Iijima (NEC Co., Japan)
1992	Japan's National Project on Ultimate Manipulation of Atoms and Molecules begins	
1995	Nano-imprinting	S. Y. Chou (University of Minnesota, USA)
1996	Nano sheets	T. Sasaki (National Institute for Research in Inorganic Materials, Japan)
2000	National Nanotechnology Initiative (NNI), USA	
2003	21 st Century Nanotechnology Research and Development Act, USA	
2005	Nanosciences and Nanotechnologies: An action plan, Europe	

Tabla 1.1. Tabla cronológica de la historia de la nanotecnología (Fuente: Satoshi Horikoshi, Nick Serpone. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VHC Verlag GmbH & Co.KGaA. 2013).

El prefijo *nano-* procede del latín “nanus” que significa enano. En la ciencia y tecnología se utiliza el sistema internacional de unidades (SI) que emplea el término nano para indicar un factor de 10^{-9} . Un nanómetro (nm) es la milmillonésima parte de un metro, lo que equivale a un tamaño de decenas de miles de veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano. Por tanto, las “nanociencias” abarcan áreas de conocimiento transversales y multidisciplinarias cuyo objeto de estudio son materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales realmente pequeños, entre 0.1 a 100 nanómetros, tal y como se muestra en la Figura 1.1. Es importante destacar el amplio campo de actuación que presenta ya que la única limitación de esta ciencia son los tamaños de los objetos estudiados [1]. No obstante, en el estudio de las nanoestructuras existen dos ramas de conocimiento fundamentales bien diferenciadas:

-Nanociencia: se encarga del estudio de todo tipo de nanoestructuras, que presentan propiedades excelentes y en las que ocurren procesos de gran interés científico.

-Nanotecnología: busca la aplicación de los conocimientos de nanoestructuras para intentar controlar y manipular estos materiales [5].

En la comunicación de la Comisión Europea titulada “Hacia una estrategia europea para las nanotecnologías” se recoge la siguiente definición: "La nanotecnología es una ciencia multidisciplinar que se refiere a las actividades científicas y tecnológicas llevadas a cabo a

escala molecular, así como a los principios científicos y a las nuevas propiedades cuando se interviene a dicha escala"[6,7,8].

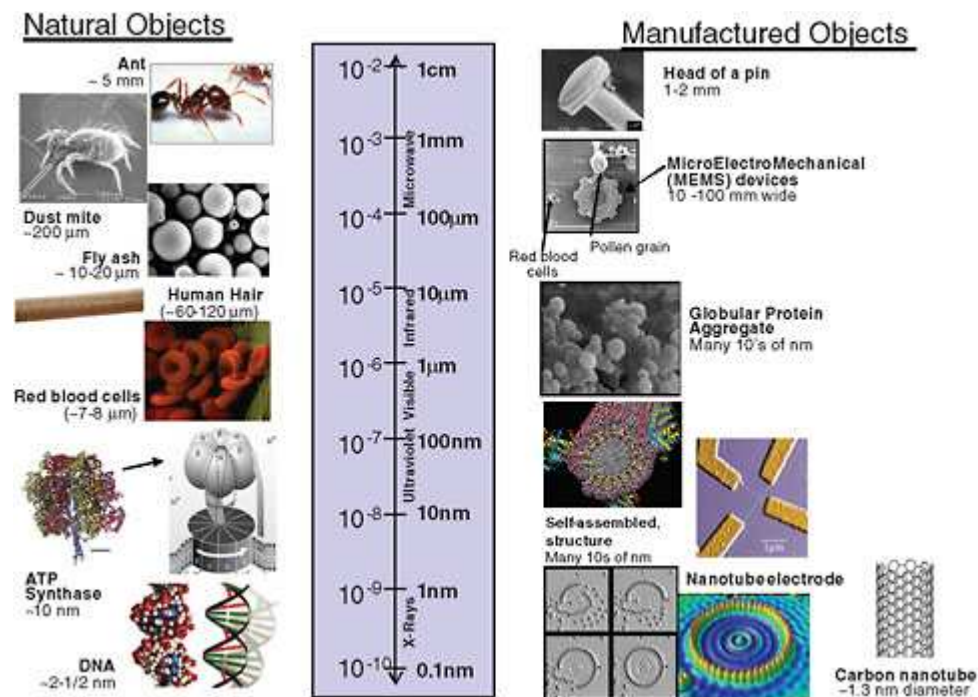


Figura 1.1. Diferentes estructuras con su tamaño característico y rango de dimensiones que trabaja habitualmente la nanotecnología, entre los 0,1-100 nm (Fuente: <http://www.nap.edu/books/12633/xhtml/images/p200194ceg10001.jpg>, 28/03/2015).

Otra definición empleada de forma habitual establece nanotecnología como “la tecnología encargadas de diseñar, sintetizar y caracterizar materiales con al menos una de sus dimensiones menor a 100 nm” [9]. El interés por la manipulación a escala nanométrica se basa en que la reducción de tamaño lleva aparejada la aparición de nuevas propiedades no presentes en los habituales materiales macroscópicos (“bulk materials”), esto se debe a que:

- Al reducir el tamaño se permite sintetizar estructuras con mayor relación superficie-volumen, es decir hay mayor cantidad de átomos o moléculas superficiales por unidad de volumen, lo que aumenta significativamente la reactividad del compuesto (deseable por ejemplo en los catalizadores).
- La forma en la que se distribuyen las moléculas da lugar a diferencias importantes en cuanto a las propiedades mecánicas (por ejemplo los nanotubos).

- c) En la escala nanométrica existen nuevas propiedades inexistentes en el mundo macroscópico que son manifestaciones de los fenómenos mecánico-cuánticos que ocurren a una escala aún inferior. Se dotan a los materiales de nuevas propiedades físicas y químicas relacionadas con la conductividad, magnetismo, elasticidad, resistencia, reactividad química... [10].

Para conseguir estas nanoestructuras la nanotecnología emplea dos métodos distintos de nanofabricación:

- *Método Top-Down*: parte de un material macroscópico al que se le elimina gradualmente regiones selectivas hasta conseguir el material nanométrico.
- *Método Bottom-Up*: a partir de la síntesis controlada de moléculas con diferentes compuestos químicos se generan estructuras de escala nanométrica. La imitación de la naturaleza en los procesos fabricación molecular “de abajo a arriba”, molécula a molécula, permite un mayor control en la generación de bloques de construcción químicos capaces de crear materiales funcionales y dispositivos innovadores [1].

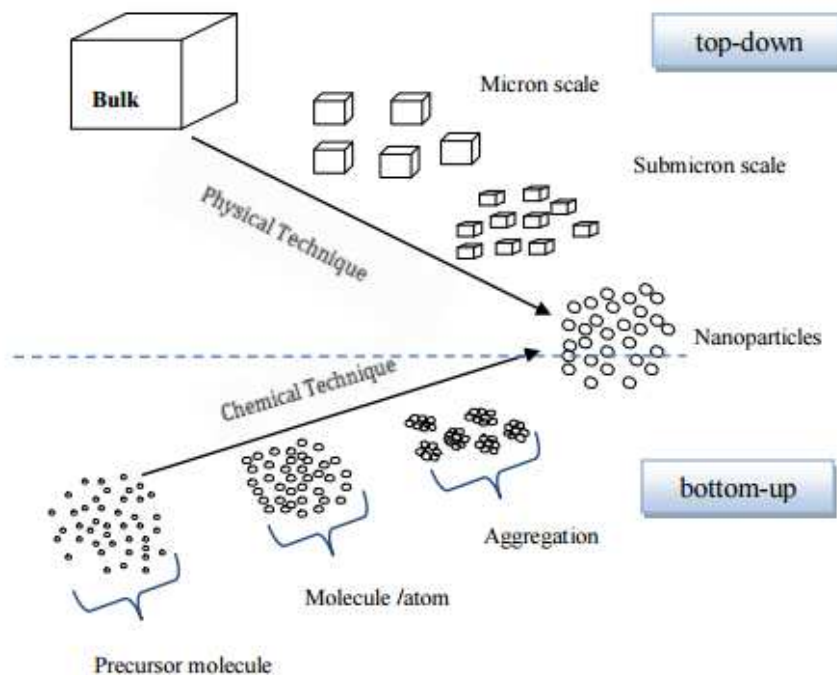


Figura 1.2. Esquema de los dos enfoques de fabricación de nanomateriales. (Fuente: A. Yaya et al. Layered Nanomaterials- A review. G.J.E.D.T. 2012; 1(2): 32-41)

A su vez, la nanotecnología se apoya en un conjunto de técnicas de caracterización para conseguir definir la composición y estructura de los materiales fabricados. Se agrupan fundamentalmente en las siguientes categorías [11]:

- Caracterización microscopía electrónica: emplea un haz de electrones de alta energía que nos proporciona información al interactuar con la materia: obtención de imágenes, microanálisis y determinación de la estructura del material. Los microscopios electrónicos más comunes son los de transmisión (TEM) y barrido (SEM)
- Caracterización sonda de barrido (SPM): emplea un barrido de electrones que recorre la superficie del objeto a estudiar creando una imagen tridimensional de resolución atómica. Existen dos tipos básicos de SPM: microscopía de efecto túnel (STM) y el microscopía de fuerzas atómicas (AFM).
- Caracterización por espectroscopia: los constituyen aquellos métodos que utilizan la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dependiendo del nivel de energía que se emplea se distinguen las siguientes espectroscopias: UV-visible, infrarroja, microondas, radiación X (X-Ray Diffraction, XRD, y Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), resonancia magnética nuclear (NMR), resonancia de paramagnética electrónica (EPR) y resonancia de espín electromagnético (ESR).
- Caracterización óptica: por medio de microscopio óptico, que trabaja con las longitudes de onda del rango visible.
- Caracterización por técnica partícula-ión: registran la presencia de determinados iones de la muestras previa perturbación por medio del impacto de electrones, iones u otras técnicas. La espectrometría de masas (MS) es el principal método empleado y nos proporciona información de la composición del material.
- Caracterización por métodos termodinámicos: mide cambios de presión, temperatura, tensión superficial, de fase, de volumen y de presión de vapor a partir de un estímulo externo (cualquier parámetro termodinámico, como la temperatura y

presión). Un ejemplo es la técnica de la termoluminiscencia, en la que se emplea como estímulo externo calor, y fotoluminiscencia como respuesta de la recombinación electrónica superficial del material, lo que proporciona información sobre el estado superficial del compuesto.

- Caracterización propia de materiales macroscópicos: entre los que se encuentran los ensayos mecánicos (compresión, abrasión, resistencia, tensión, fractura, fatiga, etc.), ensayos eléctricos (conductividad, capacitancia y resistividad) y ensayo de energía disipada (transferencia de calor, reflectividad y expansión térmica).

1.1.2 Aplicaciones de la nanotecnología

La nanotecnología se ha descrito como una tecnología de interés social general por su aplicación en una gran variedad de productos y procesos, que se traduce en un fuerte impacto en la economía y en el bienestar de la sociedad. Aunque la variedad de posibles aplicaciones es prácticamente interminable, la labor de la nanotecnología destaca en ciertos sectores por su enorme importancia [12]:

a) **Energía.** Está demostrado que el uso de los combustibles fósiles actuales como principal fuente de energía es un método no renovable y no sostenible, que produce gases de efecto invernadero. Por ello un creciente número de científicos e ingenieros están diseñando y sintetizando nuevos materiales que permitan mejorar la eficiencia de los sistemas actuales que emplean combustibles fósiles para minimizar el impacto medioambiental significativamente, y que consigan que las energías renovables sean fuentes de energía rentables a escala comercial, capaces de competir con las tradicionales. Actualmente se estudian nuevos catalizadores capaces de mejorar la eficiencia del cracking en los procesos petroquímicos. Además muchos catalizadores están compuesto por metales preciados como el platino, que son materiales con elevado precio, por lo que se está investigando para conseguir sustitutos más baratos. Para disminuir la dependencia del suministro de combustibles fósiles, es necesario desarrollar nuevas tecnologías amigables con el medioambiente como el hidrógeno, y fuentes de energía renovables como la solar, la eólica y la mareomotriz. En este sentido la tecnología de materiales ultraporosos para el almacenamiento del hidrógeno se postula como un excelente candidato para sustituir a los combustibles fósiles en la automoción, se trabaja

para el desarrollo de placas fotovoltaicas más baratas con silicio amorfo o monocristales de silicio y de células fotovoltaicas de plásticos orgánicos transparentes y flexibles capaces adaptarse a las formas y cristaleras de los edificios, y la creación de compuestos ligeros de larga duración para las palas de las turbinas hidráulicas y eólicas, con nuevos recubrimientos y lubricantes que cubran a la estructura de las condiciones extremas a la que se ve sometida (corrosión, incrustaciones, golpes de viento...) [13].

b) **Medicina.** Tiene un enorme campo de aplicación, incluso se especula con la aparición de una nueva rama de la medicina, la nanomedicina, que pretende revolucionar la forma en la que se diagnostica y se trata a los pacientes, derivando hacia formas más personalizadas y económicas [14]. En el diagnóstico, se pretende generar agentes nanométricos capaces de contrastar biológicamente determinadas moléculas o células objetivo con el fin de determinar su posición concreta en el cuerpo humano. Así mismo, el diseño de agentes como transporte de fármacos tiene especial interés en los futuros tratamientos de enfermedades, tales como el cáncer, ya que se podría evitar otro tipo de tratamientos que dañan también las células sanas, como la quimioterapia. A corto y medio plazo la principal función de los productos nanotecnológicos en medicina es la de actuar como vector de transporte de principios activos, de hecho existen ya los primeros productos en el mercado como el Doxil™ o el Abraxane™. Especial interés se ha depositado en el tratamiento del cáncer: el cuerpo humano es incapaz de eliminar el tumor ya que presenta mecanismos capaces de engañar al sistema inmunológico, sin embargo se podrían generar moléculas transportadoras de antígenos específicos, que actuaran como biomarcadores sobre los tumores, pudiendo el sistema inmunológico detectarlos como cuerpos extraños y finalmente eliminarlos [15]. Por otro lado, la medicina regenerativa podría capacitar a los médicos para hacer crecer los tejidos y órganos en el laboratorio e implantarlos de forma segura cuando el cuerpo no pueda curarse por sí mismo. Dicha regeneración se puede lograr a partir del crecimiento de las células vivas sobre biomateriales que actúen como soportes [16].

c) **Tratamiento del agua.** El acceso a agua de consumo de calidad aceptable para toda la humanidad es uno de los mayores retos del siglo XXI ya que cerca de 780 millones de personas a nivel mundial carecen aún de este recurso de primera necesidad, en muchos casos por falta de la inversión económica suficiente como para implantar las industrias tecnológicas necesarias de tratamiento de agua. Sin embargo, con los sistemas modulares, multifuncionales y altamente eficientes que se podrían obtener con la nanotecnología se podría depender menos

de las grandes sistemas centralizados [17]. Por ejemplo en la desalinización, una técnica cada día más importante debido al consumo excesivo y contaminación de las fuentes de agua dulce, se podría reducir sus costos y aumentar el rendimiento de los módulos con el empleo de nanotubos de carbono y nanofiltros. Por otro lado, la aparición de contaminantes emergentes en el agua como consecuencia de la degradación de novedosos productos industriales y fármacos requiere de nueva tecnología de adsorción de dichos contaminantes, *las metal-organic frameworks (MOFs)* se consideran excelentes candidatas [18].

d) **Medioambientales.** Los materiales nanotecnológicos podrían ayudar a reducir el impacto medioambiental tanto de forma directa (detectar, prevenir y eliminar contaminantes) como indirecta, creando nuevos procesos industriales y productos más respetuosos con el entorno: generación de equipos, estructuras y sistemas más duraderos, reducción de grandes plantas y sus emisiones, desarrollo tecnológico de las energías renovables, etc.; las nanopartículas de hierro serían capaces de eliminar contaminantes del suelo y de las aguas subterráneas como los metales pesados (cadmio, plomo y mercurio) o como compuestos orgánicos (por ejemplo benceno, tolueno y disolventes clorados), y técnicas de filtración para purificar el aire interior de los inmuebles e infraestructuras o nanofiltros en tubos de escape y chimeneas industriales para evitar emanación de contaminantes a la atmósfera [18].

e) **Alimentación.** Los expertos en tecnología industrial alimentaria identifican cuatro etapas del proceso productivo con especial potencial de impacto de la nanotecnología: (1) agricultura (nanocápsulas de suministro eficiente de pesticidas, fertilizantes y otros compuestos agroquímicos, nanocápsulas con hormonas de crecimiento para conseguir un desarrollo controlado de la producción...), (2) elaboración del alimento (nanocápsulas que aseguran la presencia de nutracéuticos, potenciadores del sabor...), (3) envasado del alimento (recubrimientos superficiales antimicrobianos y antifúngicos, nuevos conservantes...) y (4) suplementos (polvos nanométricos que aumentan la absorción de los nutrientes, aerosoles de vitaminas...) [19,20].

f) **Construcción.** Los materiales nanotecnológicos sintetizados de forma controlada con nuevas y excelentes propiedades tienen infinidad de aplicaciones en la edificación. Estructuras más ligeras y resistentes, poca necesidad de recubrimientos para su mantenimiento, mejoras en la unión de tuberías y su técnica, mejores propiedades en los

cementos, aumento de la absorción acústica, mejora de la característica ignífuga y materiales estructuralmente perfectos gracias a la síntesis “*bottom-up*” (sin microfisuras), asfaltos más duraderos, hormigones reforzados, etc. Por ejemplo el empleo de nanotubos de carbono en ciertas estructuras aumenta la resistencia a la compresión y flexión [21].

g) **Textil.** La nanotecnología podría conseguir el desarrollo de tejidos nanotecnológicos con características únicas, como podría ser una alta resistencia a la tracción, nuevas estructuras superficiales, mayor durabilidad, repelencia al agua, resistencia a manchas, tejidos ignífugos, propiedades antimicrobianas y similares. Actualmente, investigadores de todo el mundo han conseguido los primeros avances en este campo: producción de celulosa basada en nanocompuestos arcillosos, la eliminación de contaminantes del agua procedentes de los tintes industriales de ropa a partir de membranas nanoporosas que retienen esas moléculas orgánicas colorantes y nuevos procesos tecnológicos de producción de nanofibras para la aplicación en tejidos nanotecnológicos [22].

h) **Seguridad:** destaca la aparición de una nueva ciencia que surge por motivo de los efectos adversos que pueda producir la nanotecnología sobre la salud y el mediambiente: la nanoseguridad [23].

1.1.3 Nanomateriales

Una de las clasificaciones propuesta por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) divide a los nanomateriales según su dimensionalidad, estableciendo cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura el número de dimensiones de la nanoestructura que superan el rango de la nanoescala. Aunque no se debería incluir el grupo 3D, se consideran también nanomateriales si su ordenación interna está nanoestructurada.

- ❖ **Nanomateriales 0D:** pertenecen a este grupo las estructuras con las tres dimensiones espaciales inferiores a 100nm, como las nanopartículas, nanoclusters y nanocristales. Habitualmente se emplea el término de nanopartícula para denominar cualquier estructura del conjunto de materiales 0D (como los fullerenos), mientras que se recurre al término nanocluster cuando se hace referencia concreta a nanomateriales entre los 1 y

10 nm, y a nanocristales para expresar la ordenación monocristalina (como los nanocristales semiconductores conocidos como puntos cuánticos) [24]. Existen otros materiales como los dendrímeros, estructuras ramificadas muy versátiles que presentan muchas aplicaciones [25]. A continuación se exponen las principales y más importantes nanopartículas con las que trabaja la nanotecnología:

- Fullerenos. La molécula C_{60} fue descubierta por el químico británico Harold Kroto, lo que le llevó a ganar el Premio Nobel de Química en 1996 junto a Robert F. Curl Jr. y Richard E. Smalley. Esta molécula tiene forma de icosaedro truncado, con un diámetro aproximado de 1nm y alta simetría. Una de las propiedades de los fullerenos es que al evitar formar dobles enlaces en los anillos pentagonales, resulta en una pobre deslocalización electrónica y hace que reaccione con especies ricas en electrones. Entre sus propiedades destacan su empleo en la síntesis de células fotovoltaicas orgánicas, como antioxidantes y en biofármacos, catálisis, purificación de agua, etc. [26,27]

- Puntos cuánticos: en las investigaciones en microelectrónica se ha impulsado la creación de un nuevo tipo de material, en el que se ha modificado su composición para conseguir confinamiento de los electrones por barreras de potencial en las tres direcciones del espacio, estos nanocristales se denominan puntos cuánticos. La cuantización energética de los electrones en cristales nanométricos conduce a cambios dramáticos en las propiedades ópticas y de transporte [28].

- Dendrímeros: son una nueva clase de materiales poliméricos que debido a su estructura altamente ramificada presenta algunas propiedades físicas y químicas mejoradas significativamente en comparación con polímeros lineales tradicionales: mayor solubilidad, miscibilidad y reactividad (enorme área superficial con respecto al volumen que ocupan), viscosidad reducida, capacidad de atrapar moléculas huésped, etc. Se emplean actualmente en numerosas aplicaciones como agentes contrastantes para resonancias magnéticas, como portador de fármacos, en terapia por captura neutrónica de boro, como vectores moleculares en terapias génicas y en numerosos procesos industriales como catálisis, debido a su alta solubilidad y área superficial [29].

- ❖ **Nanomateriales monodimensionales 1D:** en este caso, aunque el material mantiene dos de las dimensiones con tamaño nanométrico, la longitud supera esa limitación. El nanotubo consiste en una estructura tubular con el interior hueco, mientras que el resto como las nanofibras, los nanohilos, y los nanovarillas (nanorods) no presentan ese agujero central. Se entiende por nanofibras a aquellas nanoestructuras 1D amorfas normalmente no conductoras mientras que los nanohilos se reserva para las cristalinas, con propiedades conductoras o semiconductoras. Las nanovarillas en cambio tienen una estructura rígida debida a su morfología lineal [24].

Sin duda, los nanotubos de carbono son los nanomateriales 1D que mayor interés ha promovido entre la comunidad científica. Descubiertos por Iijima en 1991, consisten en hojas gráficas de átomos de carbono con hibridación sp^2 , por ejemplo el grafeno, enrollados con forma tubular (ver Figura 1.3). Aunque tiene una estructura muy simple, presenta una gran diversidad de propiedades con enorme campo de aplicación, por ejemplo en la electrónica, ya que puede presentar comportamiento metálico o semiconductor, dependiendo de la forma en la que se haya fabricado, y son muy buenos conductores. Así mismo presenta unas excelentes propiedades mecánicas con múltiples utilidades: baja densidad a la vez que confieren al material alta resistencia [30].

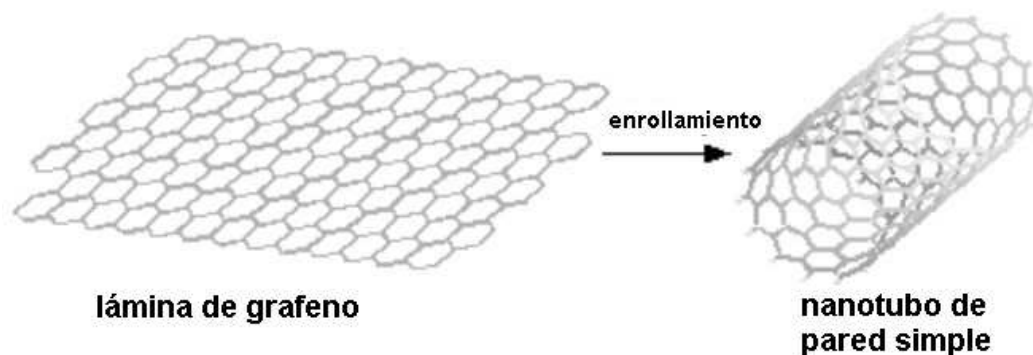


Figura 1.3. Representación del enrollamiento de la estructura tubular del nanotubo de carbono.
(Fuente: <https://nanotubosdecarbono.files.wordpress.com/2012/11/b2.jpg>)

- ❖ **Nanomateriales bidimensionales 2D:** son materiales formados por una fina capa de 0,1 a 100nm de espesor. Destaca el grafeno, ya que presenta propiedades únicas con

aplicación en la miniaturización de equipos electrónicos, la elaboración de fármacos anticancerígenos, etc.

- ❖ **Nanomateriales tridimensionales 3D:** principalmente formados del ensamblaje de nanomateriales [24].

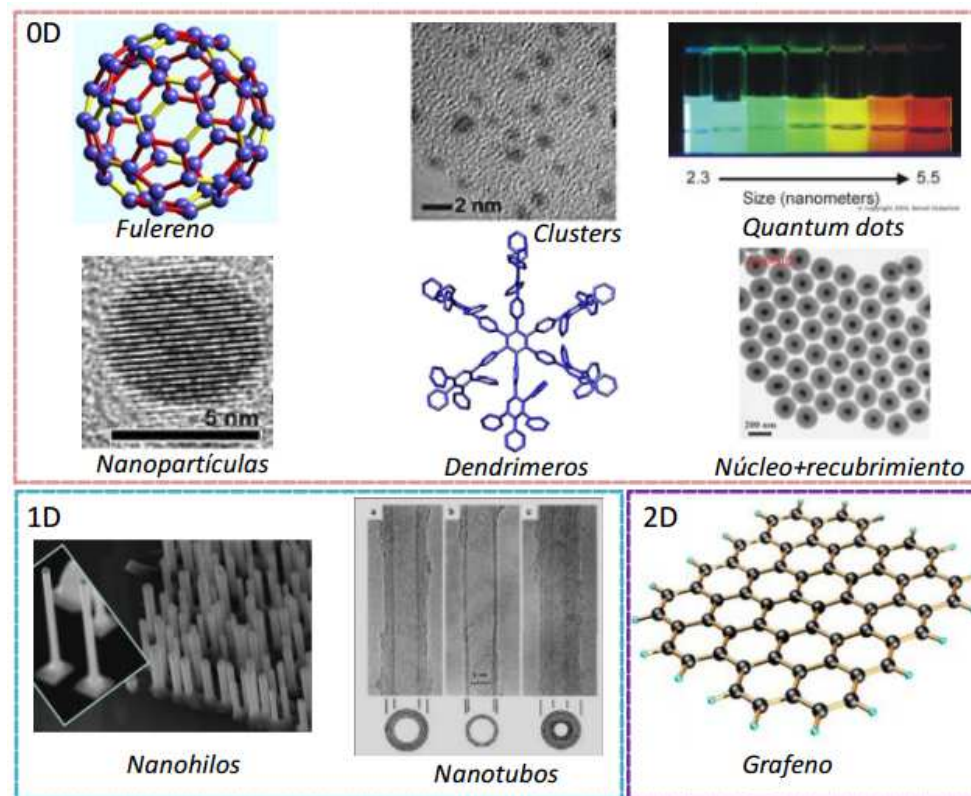


Figura 1.4. Ejemplos de materiales nanoestructurados
(Fuente: Mariana Castrillón García. Tesis Doctoral en Química Universidad de Zaragoza: Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas. 2012).

1.2 Nanopartículas (NPs)

Aunque el auge de la nanotecnología es relativamente reciente, las nanopartículas existen en nuestro planeta desde hace siglos de forma natural, como las nanopartículas de sílice (SiO_2) y de carbón negro, siendo empleadas por diferentes culturas a lo largo de la historia de la humanidad con diversos fines: por ejemplo, los egipcios en el año 4000 a.C. utilizaban las nanopartículas de PbS como tintes para el cabello y las nanopartículas de oro con fines

curativos. Aun así el primer estudio científico sobre nanopartículas no se realiza hasta 1857 por Michael Faraday, basado en la síntesis y propiedades coloidales del oro y presentado en su famosa conferencia titulada “Experimental Relation of Gold (and other metals) to Light” [31].

Las nanopartículas se definen como partículas nanoscópicas compuestas de átomos y moléculas cuyas dimensiones son inferiores a 100 nm, normalmente entre los 0,1-100 nm, por lo que representan la transición entre las moléculas y átomos, y los llamados sólidos másicos (“bulk materials”) y por tanto, como se mencionó anteriormente, incluyen nanocluster, nanocristales, dendrímeros y puntos cuánticos. A su vez se pueden dividir entre las nanopartículas de 1ª generación (entre 100 y 10nm) y las de 2ª generación (entre los 10 y 1 nm). Estas nanoestructuras se pueden presentar de diversas formas, como coloides, aerosoles, hidrosoles u organosoles.

Algunas características que presentan las nanopartículas son:

- Propiedades propias de sistemas de reducido tamaño, efecto del tamaño cuántico, ya que están constituidos por un pequeño número de átomos o moléculas.
- La formación mediante un proceso de rotura física desde el sólido másico (proceso “top-down”) es menos eficiente y más costosa, por lo que se suelen formar por procedimientos de síntesis (proceso “bottom-up” o “build-up”).
- Efecto de gran superficie: contienen una gran proporción de átomos o moléculas superficiales, con lo que poseen una elevada actividad superficial (mayor reactividad química) [31].

Al igual que para la síntesis de cualquier nanomaterial, las nanopartículas se pueden preparar mediante dos técnicas, la de rotura (top-down) en la que gracias a la acción de una fuerza externa se consigue reducir progresivamente el tamaño de las partículas, y las de síntesis (bottom-up), que consisten en la obtención de nanopartículas a partir de la asociación atómica y/o molecular. Cada uno de estos enfoques de construcción se dividen a su vez en diversos métodos de preparación, tal y como se resume en la Figura 1.5 [32].

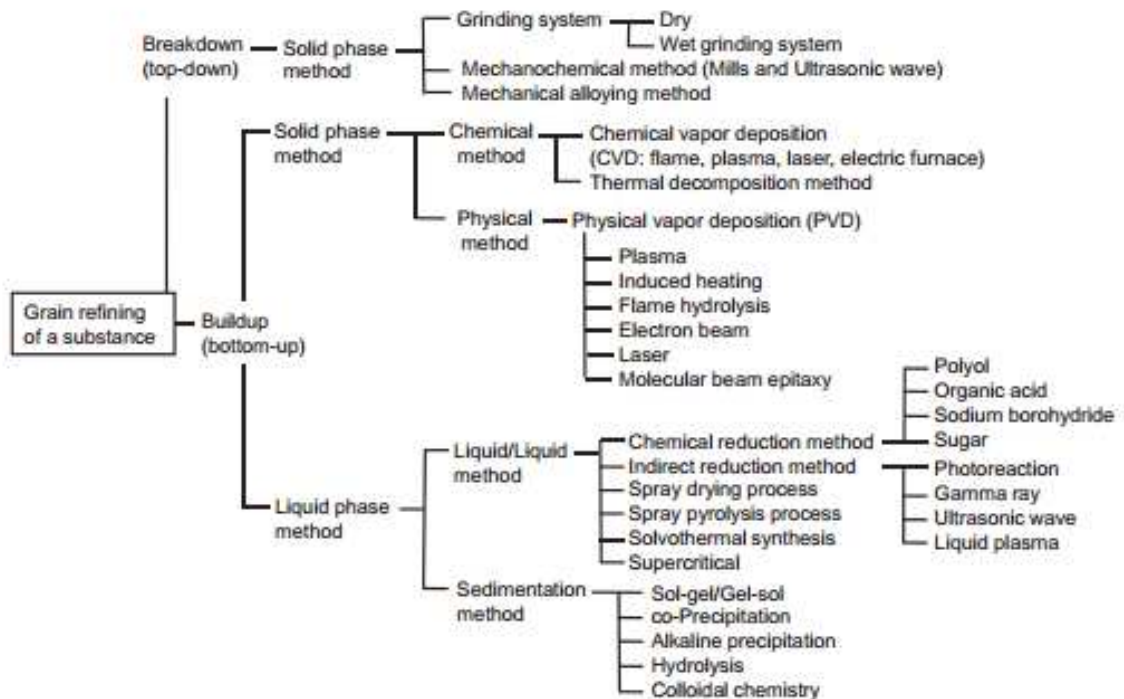


Figura 1.5. Esquema de las principales técnicas de preparación de nanopartículas.

(Fuente: Fuente: Satoshi Horikoshi, Nick Serpone. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VHC Verlag GmbH & Co.KG&A. 2013)

El método de rotura puede sub-dividirse a su vez en molienda en seco y húmeda. En el método de molienda seca la sustancia sólida se muele como resultado de un choque, compresión o fricción, con métodos como molinos de cizallamiento, martillo o rodillo y pulverización. Por otro lado, la molienda en húmedo de sustratos se realiza con trituradores de bolas rotativas, trituradores de bolas vibratorias o molino centrífugo de fluidos. En comparación con las técnicas de molienda seca, estas favorecen una alta dispersión de las nanopartículas en el fluido evitando la agregación de nanopartículas por compactación. También se incluyen como métodos “top-down” los métodos mecanoquímicos y de aleación mecánica.

Los métodos con enfoque de síntesis ascendente se dividen en procedimientos en fase gaseosa y en fase líquida. Para el primero se distinguen los métodos de deposición químico de vapor, que implica la aparición de reacciones químicas, y el método de deposición física de vapor, que condensa el material evaporado. La ventaja de los métodos en fase gaseosa radica en una menor presencia de impurezas orgánicas en las partículas en comparación con los métodos en fase líquida, sin embargo requieren mayores costos y son poco productivos. Es por eso que

los métodos en fase líquida han sido los más empleados hasta el momento, pudiendo dividirse a su vez en procesos líquido/líquido o sedimentación [32].

A pesar de la gran variedad de procesos empleados para preparar nanopartículas, en todos se busca cumplir una serie de condiciones [32]:

- 1) El control de tamaño de partícula, distribución de tamaño, forma, estructura cristalina y distribución de la composición.
- 2) Mejora de la pureza de nanopartículas.
- 3) Control de la agregación.
- 4) Estabilización de las propiedades físicas, estructuras y reactivos
- 5) Alta reproducibilidad
- 6) Aumento de la producción en masa y escalada de proceso a bajo coste

Uno de las dificultades más importantes que aparecen cuando se trabaja con nanopartículas es que a medida que disminuye el tamaño de partículas en la nanoescala, aumenta la energía superficial de dichas partículas, favoreciendo la formación de agregados. Para evitar la presencia de estos agregados es necesario muchas veces la presencia de un agente dispersante, de no ser así y aunque las partículas sean relativamente homogéneas, se producirían agregados que podrían modificar las propiedades características de las nanopartículas individuales [32]. Otra consideración a tener en cuenta es que debido a su pequeño tamaño, las nanopartículas pueden atravesar las barreras más sensibles que presenta el cuerpo contra agentes extraños y llegar en primera instancia a los alveolos pulmonares o al sistema gastrointestinal, e incluso a través de estos o siendo absorbidos por la piel, desplazarse libremente por los sistemas circulatorios y linfáticos alcanzando diferentes tejidos y órganos del cuerpo. El tamaño de la nanopartícula es tan pequeño que es incluso capaz de penetrar en la célula e interactuar con sus orgánulos (núcleos, mitocondrias, etc.). El efecto de las nanopartículas en el cuerpo dependerá del tamaño de partícula, su composición química, la disposición estructural superficial, la solubilidad y su forma. Para prevenir su inhalación, contacto dérmico e ingestión se debe concienciar a los investigadores o trabajadores de la toxicidad de las nanopartículas e instaurar hábitos de seguridad en los laboratorios, como es el empleo del equipo de protección personal (que incluye guantes, bata de laboratorio, gafas de seguridad y mascarilla), tratar de evitar trabajar con nanopartículas en polvo y siempre bajo la campana

extractora, y eliminar las nanopartículas de acuerdo con las directrices de residuos químicos peligrosos [33,34].

1.3 Propiedades de las nanopartículas

Como consecuencia del pequeño tamaño de las nanopartículas, aparecen nuevas propiedades físico-químicas diferentes de las que presentan los materiales másicos, lo que supone la aparición de una amplia variedad de nuevas aplicaciones. Aquellas con gran capacidad de adsorción y reactividad química se han empleado para el transporte de fármacos y su funcionalización. Por otro lado, las propiedades ópticas de los nanomateriales son significativamente diferentes a los materiales macroscópicos, y por ejemplo la excitación de plasmones de nanopartículas metálicas podrían ser empleadas en protección medioambiental, energía y medicina. La conductividad eléctrica normalmente decrece con la reducción del tamaño por el aumento de la dispersión de superficie, mientras que la de los nanomateriales podría mejorarse aun siendo de menor tamaño, debido a una mejor ordenación de la estructura. Además para las partículas nanométricas magnéticas aparece una nueva propiedad, el superparamagnetismo, que presenta un reducido ciclo de histéresis y por tanto poca remanencia y respuesta rápida a campos magnéticos externos, con aplicaciones muy interesantes como por ejemplo en tecnología de almacenamiento de información. La fabricación de materiales con propiedades mecánicas mejoradas se ven favorecidas por los métodos de síntesis “bottom-up”, como por ejemplo la resistencia y flexibilidad. Otras propiedades que pueden variar son el color, la conductividad, la temperatura de fusión, etc. [26, 35, 36].

1.3.1 Adsorción

La técnica estándar de separación que más se emplea los procesos industriales por su simplicidad de operación es la destilación. Sin embargo la destilación no es en sí misma un proceso energéticamente eficiente, lo que ha supuesto la investigación de otro tipo de procesos, como la adsorción [37].

El concepto general de adsorción hace referencia al enriquecimiento de uno o más componentes en la región próxima a la zona de contacto entre dos fases. Aunque en el laboratorio se investiga con todo tipo de interfases, los sistemas de adsorción más desarrollados a escala industrial son los que presentan fases sólido-fluido, entendiéndose el término fluido como cualquier líquido o gas. Con ciertos sistemas (como algunos metales expuestos a agua, hidrógeno u oxígeno), el proceso de adsorción viene acompañado de absorción, que consiste en la penetración del fluido en la fase sólida [38, 39].

La variedad de aplicaciones industriales y de investigación que presenta la adsorción requiere de adsorbentes sólidos con un amplio rango de composiciones químicas y estructurales. En la siguiente tabla se recoge una selección de los adsorbentes básicos que se utilizan a nivel industrial [39].

Carbon adsorbents	Mineral adsorbents	Other adsorbents
Active carbons	Silica gels	Synthetic polymers
Activated carbon fibres	Activated alumina	Composite adsorbents:
Molecular carbon sieves	Oxides of metals	(complex mineral-carbons,
Mesocarbon microbeads	Hydroxides of metals	X-clutrilithe; X = Zn, Ca)
Fullerenes	Zeolites	Mixed sorbents
Heterofullerenes	Clay minerals	
Carbonaceous	Pillared clays	
nanomaterials	Porous clay hetero-structures (PCHs)	
	Inorganic nanomaterials	

Tabla 1.2. Tipos básicos de adsorbentes industriales (Fuente: A. Dabrowski. Adsorption -from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science. 2001; 93: 135-224)

Se conoce que los antiguos egipcios, griegos y romanos utilizaban las propiedades adsorbentes de materiales como la arcilla, arena y madera carbonizada (carbón). Fue en diferentes períodos del siglo XX cuando se empezaron a desarrollar otras técnicas de adsorción con diferentes tipos de adsorbentes: adsorción con carbón antes de la Primera Guerra Mundial, carbón activo, geles de sílice y óxidos de aluminio en el período de entreguerras, pero la verdadera revolución se consiguió después de la Segunda Guerra Mundial con el descubrimiento y obtención de las zeolitas sintéticas. Se convierten en el tipo principal de adsorbentes microporosos y, por recomendación de la Structure Commission of the International Zeolite Association se realizan nuevas redes parecidas a las estructuras de aluminosilicato de las zeolitas, como los aluminofosfatos, para asegurar coordinaciones con otras moléculas además de oxígeno. En este mismo siglo a principios de la tercera década, se

comienza a discernir entre la adsorción física por fuerzas de van der Waals (fisisorción), y la adsorción química, por enlaces químicos con el adsorbato (quimisorción). En 1932, se introduce el concepto de adsorción activada, que de forma análoga a la energía de activación en la cinética química, hace referencia a un incremento de la adsorción del material al alcanzar la temperatura a la cual se forman los enlaces químicos [38,39].

La necesidad de determinadas propiedades de adsorción ha llevado al desarrollo de diferentes tipos de adsorbentes. Entre ellos destacan los materiales porosos, compuestos por una matriz sólida en cuyo interior se encuentra un sistema de poros interconectados que confiere menor densidad y enorme superficie interna a la estructura. La importancia de estos materiales reside en que los poros y cavidades permiten la difusión de moléculas de determinados tamaños selectivos que pueden adsorberse a las paredes de su interior. La porosidad queda definida como la relación entre el volumen de poros de un cuerpo con respecto al volumen ocupado por el sólido. Según la clasificación de los tipos de poros adoptada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los materiales porosos pueden dividirse en cuatro tipos: ultramicroporosos (diámetros hasta 0,7nm), supermicroporosos (de 0,7 a 2 nm), mesoporosos (entre los 2 y 50 nm) y macroporosos (diámetros superiores a 50nm). En la propia naturaleza existen materiales porosos tales como los huesos, el cabello, las esponjas marinas, etc. Por ello, a lo largo de estos últimos siglos el ser humano ha imitado las estructuras porosas de los materiales naturales para lograr sintetizar materiales artificiales de naturaleza inorgánica con importantes utilidades para la sociedad, como por ejemplo los adsorbentes tradicionales microporosos como el gel de sílice, alúmina activada y carbón activado [40]. El gel de sílice es la forma parcialmente deshidratada de ácido de silícico polimérico coloidal, su composición química viene dada por la expresión $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y el contenido en agua habitual ronda el 5% en peso. En cuanto a la alúmina activada es un óxido de aluminio poroso de alta área superficial, su polaridad superficial es mayor que la del gel de sílice y aunque a temperatura ambiente tiene más afinidad por el agua el gel de sílice, a altas temperaturas la capacidad de adsorción de la alúmina activada es mayor. Finalmente el carbón activado se sintetiza mediante la descomposición térmica de material carbonoso y su posterior activación mediante vapor o dióxido de carbono a alta temperatura (700-1000°C), su composición consiste en microcristales de grafito ordenados de forma aleatoria y dependiendo de las condiciones de síntesis podemos obtener sistemas microporosos, mesoporosos y macroporosos. Debido a su superficie no polar, tiende a ser hidrofóbico y organoléptico, por

lo que se emplea ampliamente en la adsorción de moléculas orgánicas, por ejemplo en la purificación del agua [37].

Si bien en los materiales porosos tradicionales los métodos de síntesis determinan la porosidad, tamaño de poro y superficie de contacto del material, no presentan una estructura cristalina ordenada con facilidad relativa en su caracterización. En este sentido, la síntesis de nuevos materiales porosos se ha fomentado intensamente en las últimas décadas debido al impacto económico que tiene en diferentes industrias en procesos de adsorción, separación y catálisis. Destacan en estos campos las zeolitas [37].

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos y microporosos basados en un esqueleto aniónico rígido, en cuyas cavidades se permite el intercambio iónico y la hidratación reversible de agua. La estructura está constituida por una extensa red tridimensional de tetraedros MO_4 , siendo M iones de Al o Si principalmente [41].

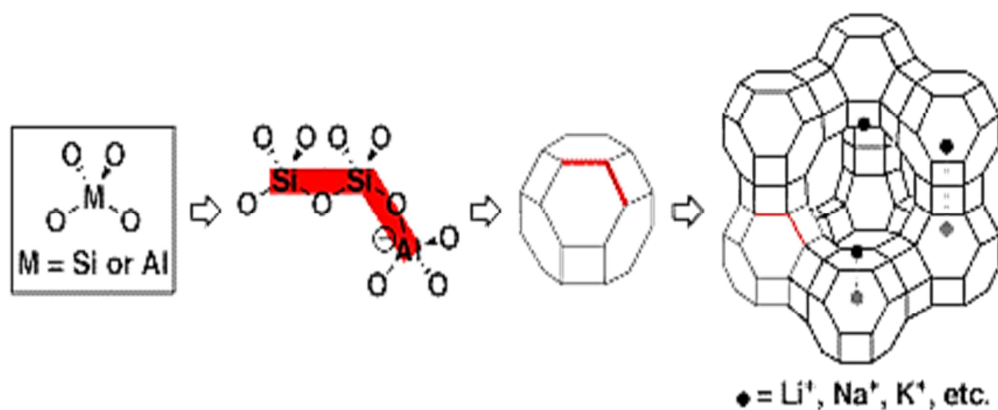


Figura 1.6. Identificación de la ordenación tetraédrica en la estructura de una zeolita (Fuente: http://ochem.jsd.claremont.edu/tpoon.dir/images/zeo_graphics.gif)

Al conjunto de estas estructuras se le denomina tamiz molecular, capaces de retener de forma selectiva las partículas que, por su tamaño o forma, acceden al interior de sus canales, mientras que el resto continúa su discurso a través del tamiz. Aunque su pequeño y corto rango de distribución de tamaño de poro (por ejemplo, entorno a los 0,4 nm en la zeolita A) es actualmente útil para numerosos procesos (como en la adsorción de gases) y se requiere de la síntesis de zeolitas sintéticas para la industria, otras muchas operaciones necesitan un diámetro de poro superior que permita el acceso de moléculas de mayor tamaño, como por ejemplo en el cracking catalítico en la industria petroquímica [42].

Es por ello que ha habido un continuo interés creciente, tanto por parte de la industria como por los científicos, en el aumento del tamaño de los poros desde dimensiones microscópicas a las macroscópicas tratando de mantener bien definida la estructura porosa, materializado en lo que se conoce como sílices mesoporosas. Sin embargo, hasta 1980 los materiales mesoporosos eran amorfos y tenían una distribución de tamaño de poros muy amplia, y en los años 1990 sólo se reportó la aparición de tamices moleculares con materiales mesoporosos. Recientemente se está extendiendo entre la comunidad científica el estudio de materiales mesoporosos híbridos inorgánicos-orgánicos con excelentes propiedades, las Redes Metal-Orgánicas (Metal-Organic Frameworks) [42,43].

Así mismo, se registran muchos tipos de nanopartículas con buena capacidad de adsorción. Recientemente numerosos nanomateriales han sido empleados como adsorbentes, como nanotubos de carbono de pared simple, nanotubos de carbono de pared múltiple, nanocompuestos poliméricos, nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_3$, nanopartículas de oro, nanopartículas de hierro y titanio, nanopartículas de plata y nanopartículas de alúmina. En el caso concreto de la adsorción para el tratamiento de agua las nanopartículas adsorbentes más comunes están compuestas por alúmina, dióxido de titanio, sulfuro de cadmio, ferrita de cobalto, óxido de cobre, oro, magnetita, hierro, óxido de hierro, hidróxido de hierro, óxido de níquel, sílice, sulfuro de zinc, óxido de zinc, zirconio, etc. Sin embargo, el empleo de nanopartículas implica una mejor adsorción en un sistema bajo agitación continua en el que las nanopartículas se mantengan en suspensión, en vez del método convencional de adsorción en un lecho de relleno. Para favorecer la recuperación de los nanopartículas dispersas, un método prometedor consistiría en incorporar propiedades magnéticas a las nanopartículas [44,45].

1.3.1.1 Redes Metal-Orgánicas (Metal-Organic Frameworks, MOFS)

Aunque las extensas redes formadas por compuestos de coordinación se conocen desde hace décadas, no es hasta los años 90 cuando los materiales conocidos como Redes Metal-Orgánicas (Metal-Organic Frameworks, MOFs) empezaron a generar un mayor interés, una vez que se comprueba mediante técnicas de adsorción de gases que estos materiales presentaban porosidad permanente. El investigador O.M.Yaghi fue el primero en emplear el

término MOF en el año 1995 al conseguir sintetizar un compuesto tridimensional de cobre formado por redes interpenetradas. En la década pasada se asistió a un enorme crecimiento en la síntesis, caracterización y estudio de estos materiales [46,47]. Los MOFs son compuesto cristalinos constituidos por la unión entre unidades inorgánicas poseedoras de metales, los denominados centros metálicos o *secondary building units* (SBUs), con ligandos orgánicos mediante enlaces de coordinación (síntesis reticular), para crear redes cristalinas abiertas con porosidad permanente (ver Figura 1.7). La capacidad de variación tanto de los centros metálicos como de los ligandos orgánicos permite la creación de miles de compuestos distintos cada año. Esta variabilidad extraordinaria junto con la ultraporosidad del compuesto, que supera el 90% en volumen, y con la enorme área superficial interna, alcanzando incluso los 6000 m²/g hace que los MOFs tengan un amplio rango de potenciales aplicaciones, incluyendo el almacenamiento de gases, separación y catálisis [48,49].

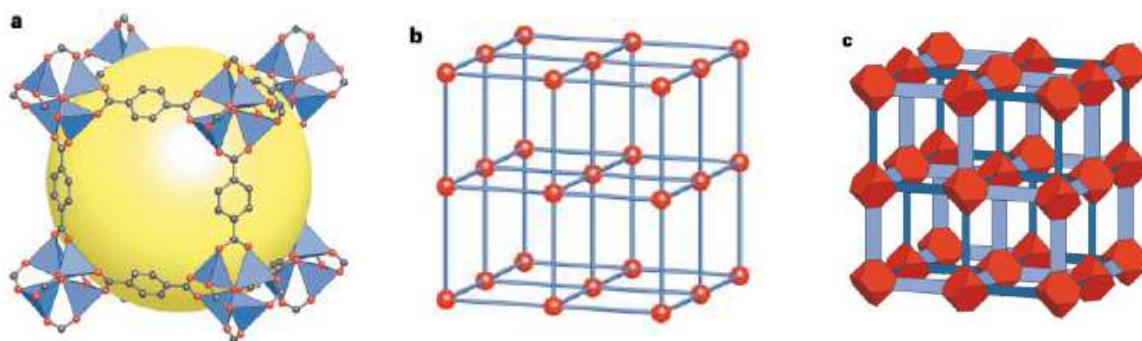


Figura 1.7. Estructura y topología del MOF-5. (Fuente: Reticular synthesis and the design of new materials, Omar M.Yaghi et al. Nature. 2003; 423: 705-714, modificada): a) Estructura del MOF-5, los poliedros azules representan los tetraedros de ZnO_4 unidos por ligandos benceno-dicarboxilato, O rojos y C negros, muestra una representación 3D de la estructura interconectada con 8 Å de ancho de poro y 12 Å de diámetro de poro (esfera amarilla). b) Topología de la estructura como red cúbica primitiva. c) La estructura con los centros metálicos de $(OZn_4)O_{12}$ (rojo) y el ligando benceno dicarboxilato (azul) formando la red.

Cabe destacar que los poros y cavidades de los MOFs están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir los ligandos orgánicos y los agregados inorgánicos. De esta forma, si se quiere conseguir una estructura con las mismas características geométricas pero con diferencias en tamaño de poro (y por tanto en superficie específica y propiedades de adsorción), se pueden realizar modificaciones de tamaño de los ligandos orgánicos sin que influya en las SBUs. Esta posibilidad diferencia a estas redes de otros materiales sintéticos porosos como por ejemplo las zeolitas, que en

general se preparan como compuesto de intercalación con el uso de moléculas plantilla o agentes directores de estructura [46]. Estos materiales poseen otras características que mejoran las propiedades que presentan los materiales inorgánicos clásicos (carbones activos y zeolitas principalmente), tales como:

- a) Estructura porosas bien ordenadas que muestran comportamientos dinámicos y flexibles a la presencia de moléculas huésped.
- b) La capacidad de funcionalizar la superficie de los poros, lo que desarrolla un carácter selectivo en la adsorción molecular.
- c) Los MOFs pueden tener mayor área superficial (de 1000-4000 m²/g) que las zeolitas (normalmente en torno a 700 m²/g).
- d) Un esqueleto estructural que es el responsable de las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas [47].

Como centros metálicos, se suelen emplear los metales de transición debido a su versatilidad, ya que dependiendo de su número de coordinación, que puede variar entre 2 y 6 puede dar lugar a varias geometrías de coordinación: lineal, en forma de Y o T, tetraédrica, plano cuadrada, pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal, octaédrica, prisma trigonal y sus correspondientes formas distorsionadas. Para generar otras formas menos usuales se emplean frecuentemente los iones lantánidos, que poseen números de coordinación más elevados (entre 7 y 11). Por otro lado, los ligandos orgánicos que se emplean son muy variados. Pueden ser simples como haluros, aniones CN⁻ o SCN⁻, y otros más complejos y de mayores tamaños con grupos carboxilatos o azolato, entre otros. La robustez de los enlaces de coordinación entre los centros metálicos y los ligandos orgánicos determinarán la estabilidad térmica/química de MOF. Como se puede apreciar, su combinación da lugar a una cantidad enorme de estructuras, con propiedades físico-químicas diferentes [47].

En la breve historia de los MOF hay algunos que sobresalen. El MOF-5 publicado por primera vez en 1999 en la revista *Nature* por el Prof. Yaghi et al., tuvo una gran repercusión por la robustez que presentaba su estructura en red abierta, lo que permitía sintetizar redes con porosidad permanente. Posteriormente se demostró su baja estabilidad hidrotérmica, y se enfocó la atención en un nuevo MOF, el HKUST-1, que presentaba buena estabilidad ante la humedad, excelente estabilidad térmica y una síntesis relativamente sencilla. Otro material, el MIL-101, con alta área superficial (superior a 4000m²/g) y estabilidad térmica, a la humedad

y a otros compuestos químicos se postula como un buen material para la adsorción y catálisis, sin embargo puede presentar impurezas en la estructura porosa procedentes de su propia síntesis. La alta capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica del MOF-74, el comportamiento de alta expansión y contracción ante moléculas huésped del MIL-53 y la alta estabilidad y actividad catalítica del MIL-100, ha llamado la atención de la comunidad científica y se sigue investigando actualmente al respecto. Entre los ZIFs (MOFs de zirconio), la estructura del ZIF-8 es la más ampliamente estudiada, debido a su alta estabilidad química y térmica [50]

En la síntesis de estos MOFs, se debe tener en cuenta que intervienen muchas variables que pueden afectar de forma determinante a la estructura final que se obtiene. Esos parámetros son principalmente: el método de síntesis, temperatura, tiempo de reacción, concentración de reactivos, sales metálicas, disolvente y pH, principalmente. Desde su descubrimiento, se conocen muchas rutas de síntesis para la obtención de las Redes Metal-Orgánicas. La síntesis de MOFs normalmente se desarrolla por el auto-ensamblaje de los iones metálicos y los ligandos orgánicos en disolución. El metal es habitualmente incorporado en forma de sales y el disolvente de la reacción suele ser un disolvente orgánico como DMF o etanol, aunque en algunos casos también se emplea el agua. El método solvotermal es el procedimiento convencional, en el cual procede a la reacción de la mezcla en un autoclave, donde se trata térmicamente a temperaturas entre los 100-200°C durante 12-48h. Aunque este es un método de síntesis muy utilizado a escala de laboratorio, otras técnicas alternativas han sido también aplicadas con la intención de reducir el tiempo de síntesis empleado o producir cristales más pequeños y uniformes. Destacan entre ellos los métodos de irradiación de microondas, electroquímico, sonoquímico y mecanoquímico [50,51].

Uno de los objetivos que se plantean actualmente se centra en el escalado a nivel industrial de los estudios realizados en los laboratorios de los diferentes, para lo que se deben seguir inicialmente algunas pautas:

- (1) Se pueden sintetizar una enorme cantidad de MOFs diferentes, pero será preferente la síntesis de compuestos con alta estabilidad hidrotérmica y rendimiento, con ligandos, disolventes y centros metálicos más baratos y en condiciones de trabajo más económicas (evitando temperaturas y presiones extremas)

- (2) Ciertas referencias bibliográficas sobre la síntesis de algunos MOFs, como el Cr-MIL-101, muestran variaciones en el procedimiento dependiendo del grupo de investigación. Sería conveniente una metodología más uniforme y detallada para lograr que sea más fácilmente reproducible.
- (3) Más investigación en la elaboración de pellets para la comercialización de los MOFs.
- (4) Empleo de MOFs en materiales compuestos y estructuras core-shell [50].

1.3.2 Propiedades magnéticas

El magnetismo es una propiedad de los cuerpos que se manifiesta por medio de fuerzas de atracción o repulsión con otros objetos. Sin embargo, los materiales pueden reaccionar de manera muy diferente ante la presencia de un campo magnético externo. Su reacción depende de varios factores, como la estructura atómica y molecular del material, y el efecto magnético intrínseco a los propios átomos. Los momentos magnéticos asociados con los átomos tienen 3 orígenes: el giro de los electrones en los orbitales alrededor de su núcleo, el cambio en el movimiento del orbital causado por el campo magnético externo y el espín de los electrones, que dependiendo del sentido de giro genera un momento magnético como se muestra en la Figura 1.8. En la mayoría de los casos los electrones existen pares de electrones donde los electrones giran en direcciones opuestas, anulando el momento magnético neto que generan [52, 18].

Por otro lado, aquellos materiales que tienen electrones desapareados, poseen un campo magnético neto distinto de cero, y reaccionan ante campos magnéticos externos. Los materiales másicos convencionales (bulk materials) puede ser [52, 53, 18]:

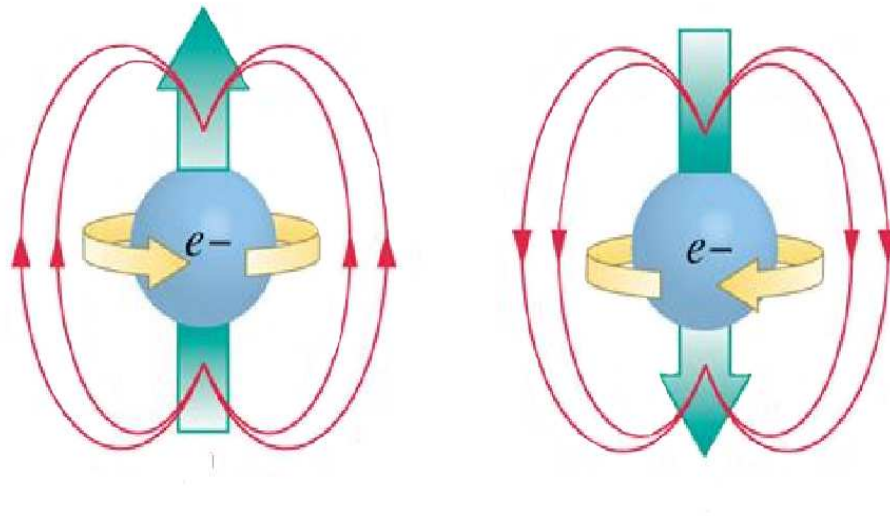


Figura 1.8. Momento magnético generado en función del sentido de rotación intrínseco del electrón
(Fuente: <http://www.princeton.edu/ssp/joseph-henry-project/galvanometer/explaining-the-phenomenon/modern-understanding>, modificada)

1. **No magnéticos:** no reaccionan ante un campo magnético externo.

2. **Paramagnéticos:** los átomos se disponen aleatoriamente de forma que el momento magnético neto del material es nulo. Sin embargo, ante la presencia de un campo externo, los momentos se ordenan en la misma dirección y sentido del campo magnético aunque su magnetización es débil (se ven poco atraídos con una contribución leve de su campo). Cuando se deja de aplicar el campo magnético externo, los átomos vuelven a distribuirse de modo que la suma total de los momentos es igual a cero y por tanto, el material no presenta magnetización residual.

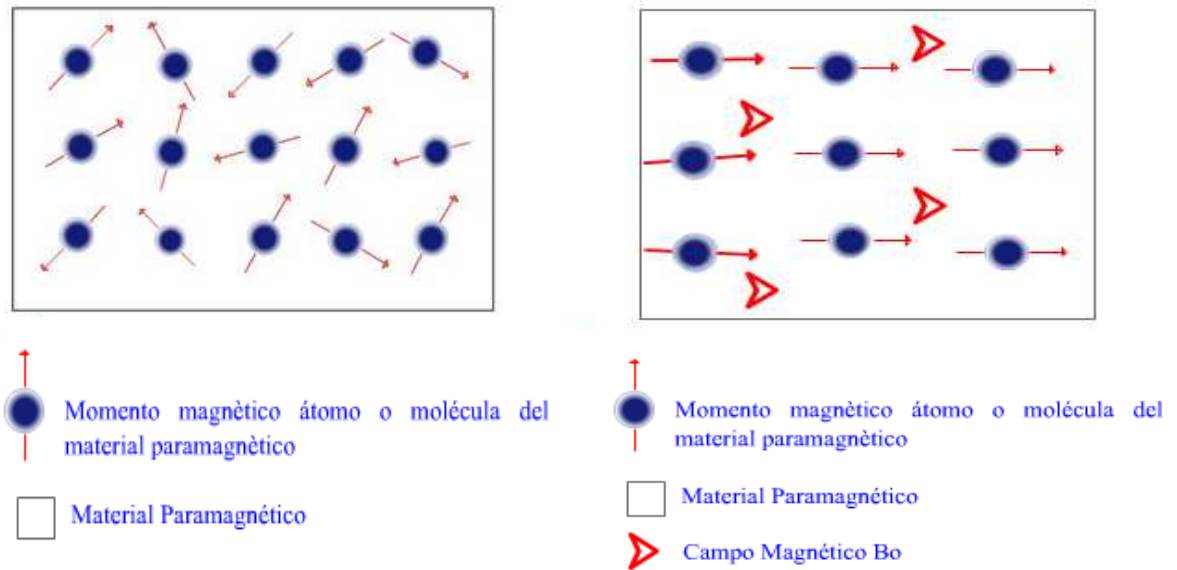


Figura 1.9. Material Paramagnético: a la izquierda, disposición aleatoria de los momentos. A la derecha, momentos orientados en dirección y sentido del campo magnético.
(Fuente: http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.htm)

3. **Ferromagnéticos:** el material presenta un conjunto de dominios en los cuales los momentos se orientan hacia una misma dirección de forma natural. Cuando se aplica un campo magnético externo, tienden a orientarse en la misma dirección del campo, contribuyendo con una alta magnetización. Sin embargo, cuando desaparece el campo magnético cada dominio queda orientado en una dirección parecida a la del campo magnético anterior, es decir existe una magnetización remanente.

4. **Diamagnéticos:** en este caso no presenta dominios e inicialmente la suma de los momentos generados por los espines y electrones de cada uno de los átomos es 0. Al someterlos a un campo magnético, los momentos magnéticos se orientan en la misma dirección pero en sentido contrario al campo. Además presentan una densidad de momentos parecida a los ferromagnéticos, por lo que son repelidos de forma significativa.

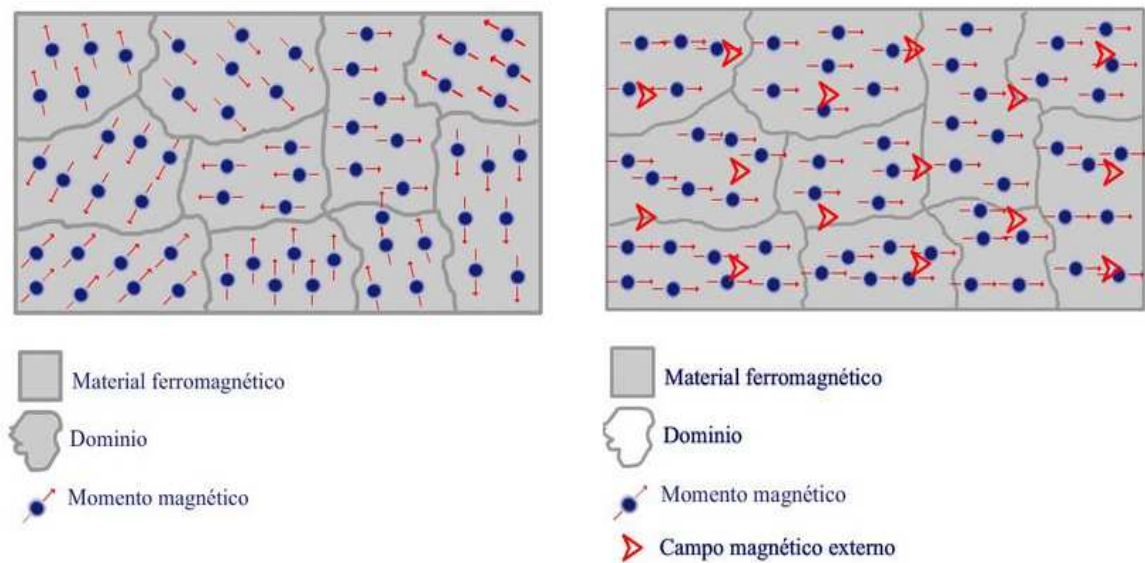


Figura 1.10. Material Ferromagnético: a la izquierda, disposición aleatoria de los dominios. A la derecha, momentos de todos los dominios orientados en dirección y sentido del campo magnético.

(Fuente: http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.htm)

5. **Antiferromagnéticos:** presentan dominios, pero aunque los momentos de cada dominio mantienen la misma dirección tienen sentidos opuestos, la existencia de un momento neto o nulo en cada dominio dependerá de los si la diferencia entre los momentos es 0 o un momento total neto. En presencia de un campo se orientan en la misma dirección, parte de los momentos en un sentido y el resto en el otro sentido.

6. **Ferrimagnéticos:** son parecidas a las ferromagnéticas (inicialmente magnetización nula, existencia de campo magnético remanente tras desaparición de campo externo y ordenación en dominios), sin embargo dentro de los dominios los momentos se orientan en la misma dirección pero sentidos contrarios, como en los antiferromagnéticos, pero en este caso la densidad de uno de los sentidos es mucho menor que en el otro, de forma que siempre existe un momento final neto, aunque menor que los ferromagnéticos.

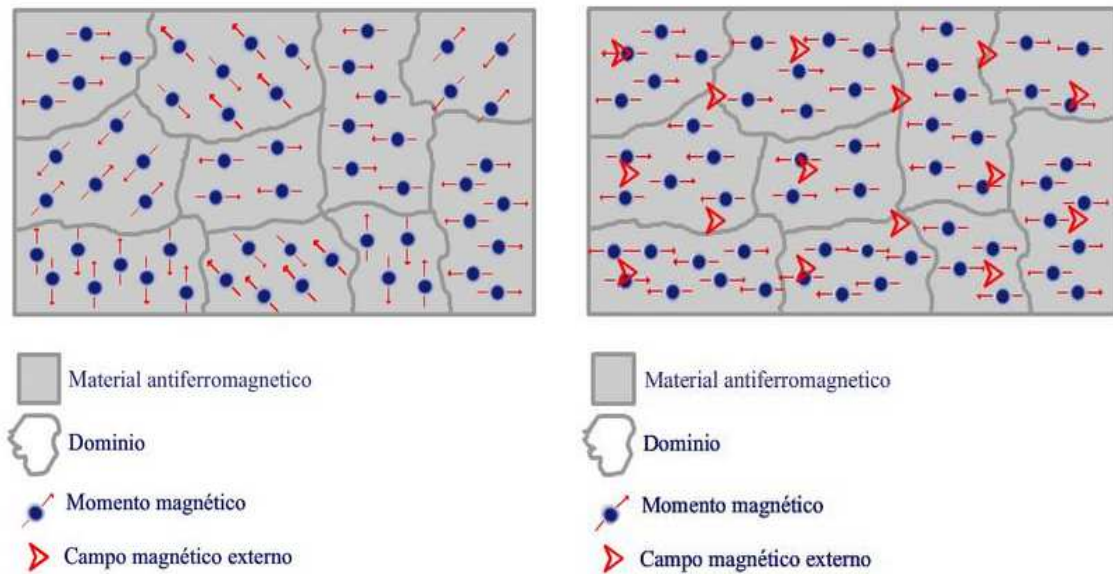


Figura 1.11. A la izquierda, disposición aleatoria de los dominios. A la derecha, momentos de todos los dominios orientados en dirección y sentido del campo magnético. (Fuente: http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.htm)

Estos son los comportamientos magnéticos de los materiales macroscópicos convencionales. No obstante, existe un tipo especial de magnetismo que solo aparece a escala nanométrica en la materia: el superparamagnetismo.

Superparamagnéticos: fenómeno magnético que aparece cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas para que exista un solo dominio. Son materiales ferro o ferrimagnéticos pero con un tamaño suficiente pequeño como para que el aporte de energía equivalente a la energía propia del ambiente sea suficiente para modificar de forma aleatoria los momentos magnéticos. De esta forma poseen las mejores propiedades de los materiales convencionales, presenta alta magnetización como las ferromagnéticas, es decir son altamente susceptibles, pero por sin la existencia de un campo remanente tras la desaparición del campo magnético externo, es decir presentan ciclo de histéresis. En la Figura 1.12 se representan la magnetización generada por los distintos materiales con respecto al campo magnético externo, donde M es la intensidad de un campo magnético externo y H el momento magnético neto de cada material [54].

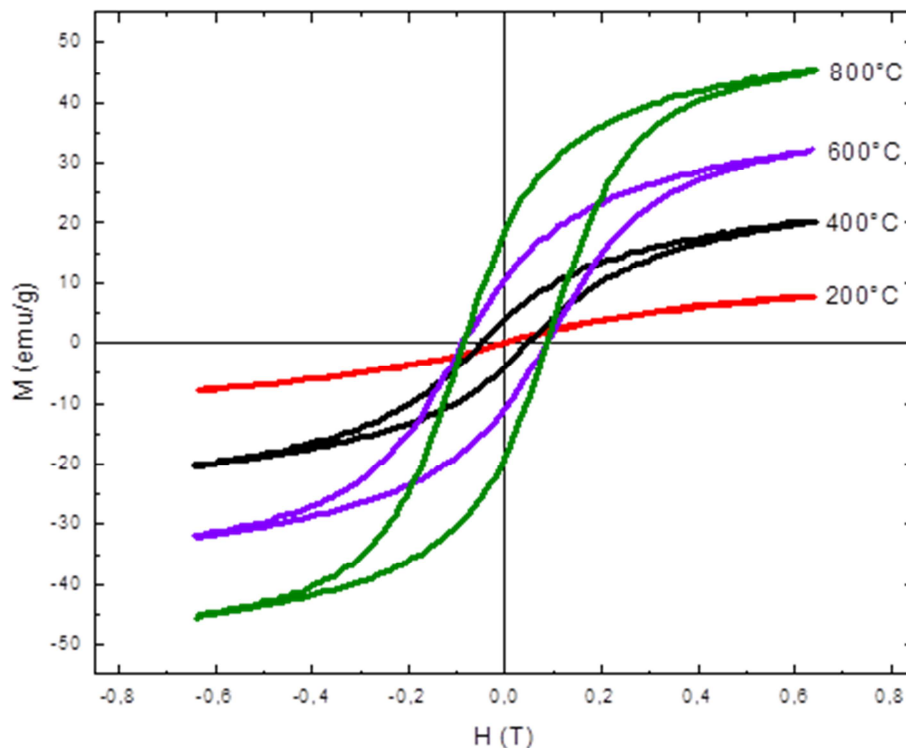


Figura 1.12. Comportamiento de la magnetización de las nanopartículas de ferritas $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ en función del campo aplicado, mediante las curvas M-H medidas a diferentes temperaturas (Fuente: Sarah Briceño, Werner Bramer-Escamillas, Pedro Silva, Edgard Cañizales, Gerzon Delgado, Catalisis 2012; 1: 130-137)

1.3.2.1 Nanopartículas Magnéticas (MNPs)

Durante la década pasada, se ha investigado intensamente las nanopartículas magnéticas por sus potenciales aplicaciones en diversos campos. Las MNPs han sido sintetizadas de diversos compuestos y fases, incluyendo metales puros como Fe, Ni y Co, óxidos metálicos como Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ferritas como los MFe_2O_4 , donde M= Cu, Ni, Mn, Mg, etc. y aleaciones de metal como FePt y CoPt. En esos años se ha tratado de describir de forma detallada rutas eficientes de obtención de nanopartículas magnéticas de estrecha distribución de tamaños, de formas controladas y altamente estables [55]. Destacan las nanopartículas supermagnéticas de FePt con estructura plana, monodispersas y diámetro medio de 4,7 nm, las nanopartículas esféricas de $\text{MnZnFe}_2\text{O}_3$ con tamaño medio de 10,8 nm, las nanopartículas de CoPt con alta cristalinidad y tamaño medio de 4-5 nm, las nanopartículas de MgFe_2O_4 con tamaños que varían entre los 2 y 9 nm y las nanopartículas de NiFe_2O_4 y CoFe_2O_4 con diámetros mínimos de 8 nm y 10 nm, pero sin duda las nanopartículas más estudiadas son las de

magnetita (Fe_3O_4). Este tipo de partícula pertenece al grupo de nanopartículas de óxidos metálicos, destaca por su bajo coste, bajo campo coercitivo, facilidad de modificación superficial y niveles de magnetización aceptables [40]. Los óxidos de hierro son compuestos químicos formados por hierro y por oxígeno que se pueden disponer en diferentes estructuras (actualmente se conocen 16 tipos de óxidos de hierro). Los más estudiados en nanotecnología son la magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), compuestos que si son suficientemente pequeños presentan propiedades superparamagnéticas. El carácter magnético de estas nanopartículas viene dado por el átomo de hierro, que presenta un momento magnético fuerte debido a los 4 electrones desapareados de los orbitales 3D, por ello cuando los cristales acogen en su estructura átomos de hierro (en cualquiera de sus estados de oxidación) pueden aparecer diferentes propiedades magnéticas. Las diferencias entre estos compuestos vienen determinadas por su distribución atómica y electrónica [5].

Existen diferentes métodos de síntesis de los óxidos de hierro basados principalmente en procesos “bottom-up”, de los cuales se exponen a continuación los cinco más importantes para la su formación (Figura 1.13) [5,55, 56].

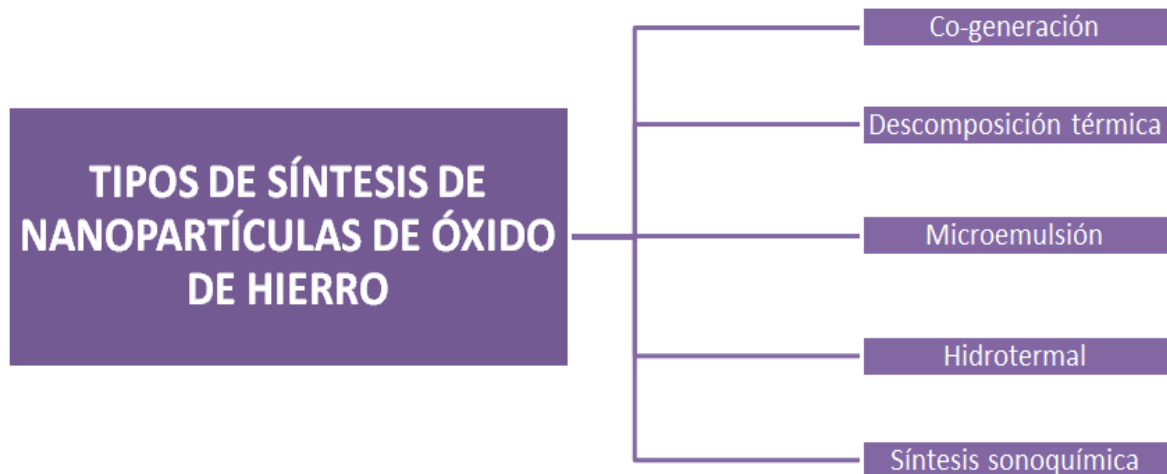


Figura 1.13. Diagrama de los procedimientos de síntesis fundamentales de las nanopartículas de óxido de hierro (Fuente: elaboración propia).

- ❖ **Co-precipitación:** es el método convencional para la obtención de magnetita o maghemita. Consiste en la mezcla de iones férrico y ferroso, en una relación molar 1:2 en medio básico. Las formas y propiedades de las partículas están determinadas por la temperatura de reacción y el valor de pH, y la presencia de atmósfera inerte determinará la oxidación de las nanopartículas obtenidas

(magnetita si evitamos la oxidación, maghemita si sintetizamos en condiciones del entorno). Es el método más común debido a la gran cantidad de nanopartículas que pueden ser sintetizadas controlando su distribución de tamaños en un rango aceptable (en torno 8-20 nm) [57].

- ❖ **Descomposición térmica:** método basado en la descomposición y oxidación del hierro a altas temperaturas en un medio orgánico. Aunque produce nanopartículas más dispersas y homogéneas en formas y tamaños, sólo pueden ser dispersadas en disolvente no polares.
- ❖ **Microemulsión:** se basa en la dispersión de dos fases homogéneas inmiscibles, generalmente agua y aceite, dispersando las nanopartículas en el medio acuoso y con la ayuda de un surfactante formar un medio emulsionante, formando estructuras de micela inversa. De esta forma, el interior de la micela inversa transcurre la reacción química.
- ❖ **Hidrotermal:** se emplean diferentes reacciones químicas en reactores a alta presión y temperatura (autoclaves) y se consigue una mejor cristalización del compuesto, pero las formas obtenidas no son tan eficientes como en otros métodos
- ❖ **Síntesis sonoquímica:** la sonicación genera la cavitación del fluido mientras que el posterior colapso de las burbujas induce la formación de zonas de mayor temperatura donde es posible que tenga lugar la reacción.

1.4 MOFs soportados sobre nanopartículas (Core-Shell structures)

En un principio, los investigadores estudiaron nanopartículas simples porque estas presentaban mejores propiedades que los materiales macroscópicos. Sin embargo, durante la década de los 1990, los investigadores comenzaron a sintetizar estructuras semiconductoras a partir de nanopartículas con múltiples capas concéntricas heterogéneas, lo que mejoraba las

propiedades de materiales como los semiconductores. En ese momento fue adoptada la terminología de materiales *core-shell*.

Las estructuras *core-shell* son aquellas que están formadas por un núcleo que se emplea como soporte de otro material que lo recubre. El núcleo puede estar formado por la agregación de múltiples partículas y el recubrimiento por diferentes capas superpuestas, así como presentar diferentes formas, como se expone en la Figura 1.14. Normalmente estos materiales se sintetizan en dos pasos, en primer lugar el núcleo y sobre él la estructura que lo envuelve. Las estructuras *core-shell* resultantes pueden estar compuestas por una amplia gama de diferentes combinaciones, incluyendo materiales inorgánico-inorgánico, inorgánico-orgánico, orgánico-inorgánico y orgánico-orgánico. En este sentido, la elección del recubrimiento del material está fuertemente relacionada con su aplicación y uso final, y aunque habitualmente se emplean núcleos con gran afinidad con el recubrimiento para que le sirve de soporte, en algunos casos las propiedades del núcleo son también determinantes en la función final del material (como los núcleos con propiedades magnéticas formados por nanopartículas de óxidos de hierro). Es por ello que estos compuestos han sido objetos de diferentes estudios motivados por el objetivo de obtener partículas que combinen las propiedades deseables de diferentes materiales en una única estructura para conseguir un efecto sinérgico de propiedades [57,58].

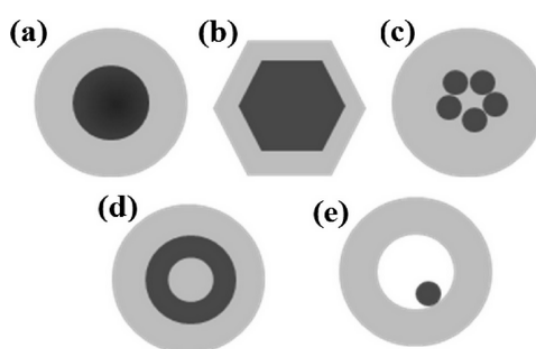


Figura 1.14. Diferentes Core-Shell Nanoparticles: (a) Estructura core-shell esférica; (b) Estructura core-shell hexagonal; (c) Estructura Core-Shell con múltiple núcleo con recubrimiento; (d) Estructura Core-Shell esférica y concéntrica; (e) Estructura Core-Shell con núcleo desplazable en el hueco recubierto por el Shell (Fuente: Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. Chem. Rev. 2012; 112: 2373–2433).

Una posibilidad de gran interés sería combinar las excelentes propiedades de adsorción de los MOFs que soporten núcleos de nanopartículas magnéticas, de forma que se pueda controlar la estructura resultante mediante el empleo de campos magnéticos externos. La afinidad del MOF al núcleo podría ser optimizada a través de la funcionalización de las nanopartículas. Cabe destacar la capacidad multifuncional del material resultante, ya que podría ser utilizado en diversas aplicaciones en las que se aprovecharía alguna o todas sus propiedades. Podría ser utilizado en la adsorción o almacenamiento de gases, modificando el tipo de MOF que recubre las nanopartículas en función del tipo de gas que se pretenda retener. De la misma forma, aplicaciones médicas podrían ser desarrolladas utilizando estas estructuras como transportadoras de fármacos, dependiendo del medicamento que se desea administrar de manera localizada se emplea un determinado tipo de MOF. Además la propiedad magnética del compuesto añade ciertas ventajas, por ejemplo desde el punto de vista catalítico con respecto a otras formas de separación como filtración, centrifugación y extracción líquido-líquido. Así mismo la separación sencilla del medio mediante estímulos magnéticos externos sería realmente interesante en la eliminación de contaminantes emergentes del agua.

1.5 Bibliografía

- [1] Bharat Bhushan, Howard D. Winbigler. Handbook of Nanotechnology. 2nd edition. Berlín: Springer; 2006.
- [2] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri. Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials. 2nd edition. Cambridge: RSCPublishing; 2009.
- [3] Corie Lok. Small Wonders. Nature. 2010; 467: 18-21.
- [4] Editorial of Nature materials. US nanotech restructures. Nature materials. 2004; 3 (4): 197.
- [5] Leonardo Pérez Mirabet. PhD Thesis in Chemistry UAB: Synthesis, characterization and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles. TEM Microscopy Study; 2013.
- [6] CIERVAL, Generalitat Valenciana. Situación de la nanotecnología en la Comunidad Valenciana; 2009. [Consulta: 1 de abril de 2015]. Disponible en: http://www.cierval.es/fileadmin/user_upload/publicaciones/informes/nanotecnologia.pdf.
- [7] Pedro Amalio Serena Domingo, editor. La nanotecnología. Madrid: Catarata (CSIC); 2010.
- [8] Comunicación de la Comisión de las Comunidades Europeas, Hacia una estrategia europea para las nanotecnologías; 2014.
- [9] S.K. Sahoo, PhD, S. Parveen, MS, J.J. Panda, MS. The present and future of nanotechnology in human health care. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine. 2007; 3: 20-31.
- [10] Jose Manuel de Cózar Escalante. Nanotecnología, salud y bioética. SIBI; 2010.
- [11] Gabor L.Hornyak, Joydeep Dutta, Harry F. Tibbals, Anil K.Rao. Introduction to nanoscience. BCRC Press Inc; 2008.

- [12] Neslihan Aydogan-Duda. Making it to the forefront. Nanotechnology-A developing country perspective. Washington: Springer; 2012.
- [13] Kelvii Wei Guo. Green nanotechnology of trends in future energy: a review. International Journal of Energy Research. 2012; 36: 1-17.
- [14] Mihail C. Roco, Chad A. Mirkin, Mark C. Hersam. Nanotechnology research directions for societal needs in 2020: summary of international study. Journal of Nanoparticles Research. 2011; 13: 897-919.
- [15] Shuming Nie, Yun Xing, Gloria J. Kim, and JonathanW. Simons. Nanotechnology Applications in Cancer. Annu. Rev. Biomed. Eng. 2007; 9: 257-288.
- [16] Patrick Boisseau and Bertrand Loubaton. Nanomedicine, nanotechnology in medicine. C.R. Physique. 2011; 12: 620-636.
- [17] Xiaolei Qu, Pedro J.J. Alvarez, Qilin Li. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. Water Research. 2013; 47: 3931-3946.
- [18] G.A. Mansoori, T. Rohani.Bastami, A. Ahmadpour, Z. and Eshaghi. Environmental application of nanotechnology. Annual Review of Nano Research. 2008; 2: 1-73.
- [19] IOM (Institute of Medicine). Nanotechnology in food products: Workshop Summary. Washington, DC: The National Academies Press; 2009.
- [20] C.Chellarama, G.Murugaboopathib, A.A.Johna, R.Sivakumarc, S.Ganesand, S.Krithikae, G.Priyae. Significance of Nanotechnology in Food Industry. APCBEE Procedia. 2014; 8: 109-113.
- [21] Ashwani K. Rana, Shashi B Rana, Anjna Kumari, Vaishnav Kiran. Significance of Nanotechnology in Construction Engineering. International Journal of Recent Trends in Engineering. 2009; 1 (1): 46-48.

- [22] A.P.S. Sawhney¹, B. Condon, K.V. Singh S.S. Pang, G. Li, David Hui. Modern Applications of Nanotechnology in Textiles. *Textile Research Journal*. 2008; 78: 731-739.
- [23] Yang Li, Yi Zhang and Bing Yan. Nanotoxicity Overview: Nano-Threat to Susceptible Populations. *Int. J. Mol. Sci*. 2014; 15: 3671-3697.
- [24] Isidora Berlanga Mora. Tesis doctoral en química UAM: Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D; 2013.
- [25] H.M.Patel. Dendrimer applications-A review. *International Journal of Pharma Bio Sciences*. 2014; 4(2): 454-463.
- [26] Miguel Ángel Aalario, Franco. De la química interestelar al nanocoche: fullerenos y nanotubos. *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat.(Esp)*. 2009; 103 (2): 323-339.
- [27] B.C. Yadav, Ritesh Kumar. Structure, properties and applications of fullerenes. *International Journal of Nanotechnology and Applications*. 2008; 2 (1): 15-24.
- [28] I. Lakhtakia. Nanometer structures. Theory, Modeling, and simulation. Washington: SPIE; 2004.
- [29] Barbara Klajnert, Maria Bryszewska. Review, Dendrimers: properties and applications. *Acta Biochimica Polonica*. 2001; 48 (1): 199-208.
- [30] Bradley Fahlman. *Material Chemistry*. 2nd edition. USA: Springer; 2011.
- [31] Sonia Domínguez Domínguez, Tesis doctoral en química UA: Síntesis de nanopartículas metálicas y de zeolitas para catálisis y separación de gases; 2011.
- [32] Satoshi Horikoshi, Nick Serpone. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VHC Verlag GmbH & Co.KGAA; 2013.

- [33] Cristina Buzea, Ivan. I. Pacheco Blandino, Kevin Robbie. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*. 2007; 2(4): 17-172.
- [34] Vinita Vishwakarma, Subhranshu Sekhar Samal, N. Manoharan. Safety and Risk Associated with Nanoparticles - A Review. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2010; 9 (5): 455-459.
- [35] Dan Guo, Guoxin Xie, Jianbin Luo. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014; 47: 1-25.
- [36] Jitendra Behari. Principles of nanoscience: An overview. *Indian Journal of Experimental Biology*. October 2010; 48: 1008-1019.
- [37] Douglas M. Ruthven. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: JOHN WILEY & SONS; 1984.
- [38] Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin and Kenneth S.W. Sing. Adsorption by powders and porous solids. 2nd edition. London: Academic Press; 1999.
- [39] A. Dabrowski. Adsorption -from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001; 93: 135-224.
- [40] Alina Mariana Balu. Tesis doctoral en química UC: Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido; 2012.
- [41] J.V. Smith. Definition of a zeolite. *Zeolite Journal*. October 1984; 4: 309-310.
- [42] Zeid A. AlOthman. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Material*. 2012; 5: 2874-2902.
- [43] Avelino Corma, Mark E. Davis. Issues in the Synthesis of Crystalline Molecular Sieves: Towards the Crystallization of Low Framework-Density Structures. *ChemPhysChem*. 2004; 5: 304-313.

- [44] Min-Hung Liao, Dong-Hwang Chen. Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent. *J. Mater. Chem.* 2002; 12: 3654–3659
- [45] Imran Ali. New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chem. Rev.* 2012; 112: 5073–5091
- [46] Felipe Gándara. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *An. Quím.* 2012; 108(3): 190–196.
- [47] Antonio Jesús Calahorra Casanova. Tesis doctoral en química UG: Síntesis, caracterización, y propiedades de nuevos materiales basados en polímeros de coordinación multidimensionales; 2013.
- [48] Hiroyasu Furukawa, Kyle E. Cordova, Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *SCIENCE.* 2013; 341: 974-986.
- [49] Hong-Cai Zhou, Jeffrey R. Long, Omar M. Yaghi. Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chem.Rev.* 2012; 112: 673-674.
- [50] Yu-Ri Lee, Jun Kim, and Wha-Seung Ahn. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Chem. Eng.* 2013; 30(9): 1667-1680.
- [51] Angélique Bétard. PhD Thesis: Growth and Chemistry of Metal-Organic Framework Thin Films: Toward Functional Coatings.
- [52] D.K. Cheng. Fundamentos de electromagnetismo para ingeniería. PEARSON, Addison-Wesley Publishing Company, Inc; 1998.
- [53] Recurso web Universidad de Vigo de electromagnetismo. Tipos de materiales según su propiedad magnética; 2011. [En línea] Disponible en: < http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.htm > [Consulta 22 de mayo de 2015].

[54] Jonathan W. Gunn The Preparation and Characterization of Superparamagnetic Nanoparticles for Biomedical Imaging and Therapeutic Application. EEUU: ProQuest LLC. 2009.

[55] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications J. Iran. Chem. 2010; 7 (1): 1-37.

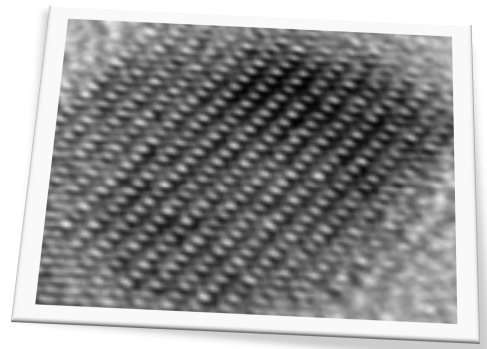
[56] S P Gubin, Yu A Koksharov, G B Khomutov, G Yu Yurkov. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. Russian Chemical Reviews. 2005; 74 (6): 489-520.

[57] Vicky V. Mody, Rodney Siwale. Introduction to metallic nanoparticles. J Pharm Bioallied Sci. 2010; 2(4): 282–289.

[58] Rajib Ghosh Chaudhuri, Santanu Paria. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. Chem. Rev. 2012; 112: 2373–2433.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS



ULL

Universidad
de La Laguna

MATMOL

Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares

El proyecto de Fin de Grado que aquí se presenta se enclava dentro de la investigación en “Nanopartículas en Redes Metal-Orgánicas (Metal-Organic Frameworks, MOFs): Estructuras Core-Shell Multifuncionales’ que realiza el grupo de investigación Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares. Su objetivo principal inicial es la obtención de micro o nanopartículas core-shell formadas por un núcleo magnético, magnetita, con un recubrimiento de Redes Metal-Orgánicas robustas, de demostrada estabilidad en medio acuoso y buenas propiedades de adsorción.

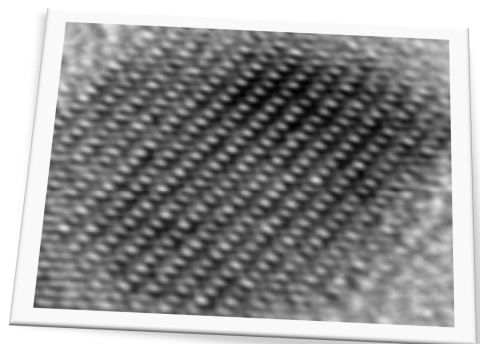
Una estructura core-shell como la propuesta presentaría excelentes propiedades adsorbentes y la posibilidad de manipulación y desplazamiento controlado de la estructura mediante estímulos magnéticos externos, confiriendo al compuesto un enorme rango de potenciales aplicaciones como por ejemplo, la adsorción de gases, eliminación de contaminantes emergentes del agua, etc. Además la visión práctica y empresarial del grupo centra la investigación en la creación de polímeros de coordinación constituidos por materias primas de bajo coste y procedimientos de síntesis simples, con la intención de que en un futuro cercano puedan ser escalados a nivel industrial.

Para lograrlo se establecen una serie de objetivos específicos. En primer lugar, se deben sintetizar las micro o nanopartículas (NPs) de óxido de hierro mediante el método convencional de co-precipitación, por ser la técnica más sencilla y de mayor rendimiento en cuanto a cantidad de nanopartículas sintetizadas. A sí mismo se pretende ver el efecto de introducir técnicas de microfluidos en la co-precipitación de las nanopartículas y de neutralizar y dispersar las nanopartículas mediante disoluciones de HCl y CTAB (del inglés Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) respectivamente. La capacidad de estas partículas para actuar como semilla dependerá de la afinidad de los precursores del MOF hacia la superficie de la nanopartícula. Para mejorar esta afinidad, se realizarán varias funcionalizaciones con grupos terminales hidroxilo, amino y carboxílico que serán la superficie de crecimiento del MOF. Esto se consigue mediante la formación de capas sucesivas, en la que cada capa se adhiere a la superficie anterior y a su vez puede servir de soporte del MOF o de una capa superior (“estructura de cebolla”). Una vez funcionalizadas estas partículas son incluidas en las reacciones de síntesis del MOF, en este estudio se utiliza el MOF-801, redes porosas cristalinas formadas por unidades secundarias de construcción de compuestos de Zr y ácido fumárico como ligando orgánico con excelentes propiedades de adsorción, sirviendo las NPs de semillas para el crecimiento cristalino del polímero de coordinación. Para corroborar los resultados esperados se emplean diversas técnicas tanto microscópicas como no

microscópicas para estudiar la composición, forma, tamaño y propiedades de las nanoestructuras obtenidas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA



ULL

Universidad
de La Laguna

MATMOL

Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares

El estudio se ha realizado en el Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares, ubicado en la planta 0 del edificio de las Facultades de Física y Matemáticas de la Universidad de La Laguna, en colaboración con las instalaciones y equipos del SEGAI (Servicio General de Apoyo a la Investigación) en la caracterización de las muestras.

Se basa en la síntesis de estructuras core-shell, en la que nanopartículas magnéticas (MNPs en su terminología inglesa) de óxido de hierro, Fe_3O_4 magnetita, previamente funcionalizadas, actúan como núcleos de crecimiento de Redes Metal-Orgánicas.

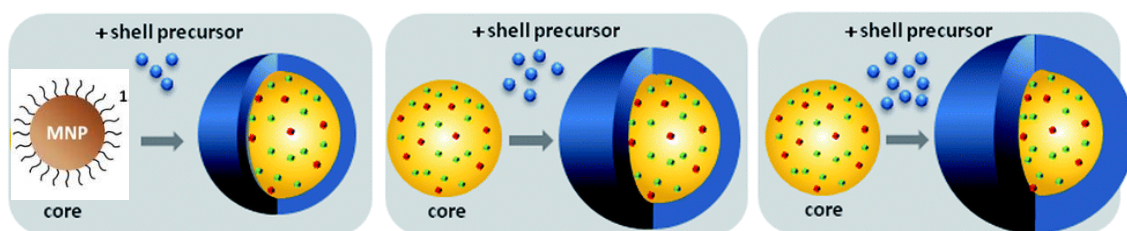
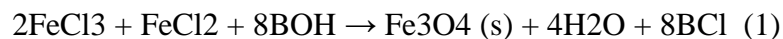


Figura 3.1 Representación de las nanopartículas con los progresivos recubrimientos (Fuente: Artur Bednarkiewicz et al. The impact of shell host ($\text{NaYF}_4/\text{CaF}_2$) and shell deposition methods on the up-conversion enhancement in Tb^{3+} , Yb^{3+} codoped colloidal $\alpha\text{-NaYF}_4$ core-shell nanoparticles. *Nanoscale*. 2014; 6: 1855-1864, modificada)

El proceso, mostrado en la imagen superior, consiste en la síntesis de las MNPs mediante el método convencional de co-precipitación, en su posterior funcionalización con moléculas de grupos terminales $-\text{OH}$, $-\text{NH}_3$ y $-\text{COOH}$ en capas superpuestas y crecimiento del MOF-801 mediante método solvotermal, síntesis en hidrotérmal con una SBU de Zr $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(-\text{CO}_2)_{12}\}$ y ácido fumárico como ligando orgánico, constituyendo un MOF de fumarato de zirconio; y la caracterización de las estructuras resultantes en cada una de las etapas.

3.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4)

En este trabajo se utiliza como técnica de preparación de las MNPs el método convencional de co-precipitación. Es la técnica más empleada por la gran cantidad de nanopartículas que pueden ser sintetizadas controlando la distribución de tamaños en un rango aceptable (en torno a 8-20 nm) [1]. Se basa en la precipitación de iones férrico (Fe^{2+}) y ferroso (Fe^{3+}) que generalmente ocurre en disoluciones alcalinas, como por ejemplo de hidróxido sódico. La reacción química que transcurre se expresa mediante la siguiente ecuación química (1):



siendo B = Na⁺, K⁺ o (C₂H₅)₄N⁺

Se siguieron las síntesis propuestas por Pieter Stroeve *et al.* y Nongyue He *et al.* de 1996 y 2006 respectivamente, en las que se emplea NaOH como base (artículos pertenecientes a las referencias [2] y [3]).

Esta reacción transcurre normalmente en presencia de atmósfera inerte (N₂ o Ar) para evitar la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ y una vez sintetizadas las nanopartículas de magnetita, es conveniente mantenerlas igualmente bajo atmósfera inerte para evitar su oxidación, ya que pasarían a formar nanopartículas de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o su forma aún más oxidada, la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, las cuales pierden susceptibilidad con el tiempo [4, 5]. Otro inconveniente de las MNPs es que tienden a formar agregados, se suelen emplear estabilizaciones químicas a partir de recubrimientos con compuestos orgánicos e inorgánicos. Una solución que se suele adoptar es una primera funcionalización con un grupo Si [6]. Así mismo se comprobó el efecto sobre la dispersión de las nanopartículas de la adición de HCl como neutralizador de la carga negativa de las mismas y CTAB como agente dispersante [2, 3].

De forma alternativa se propuso la síntesis por técnicas de microfluidos con el propósito de obtener nanopartículas más homogéneas y evitar agregaciones.

3.1.1 Caracterización de nanopartículas magnéticas

Las técnicas empleadas en la caracterización de las nanopartículas se centran en la determinación del tamaño de partícula (TEM, AFM y Zetasizer) y la identificación de fase (XRD en polvo).

- **Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy).**
Para la resolución de estructuras inferiores a 100 nm no es conveniente el uso de los microscopios ópticos tradicionales, en la nanoescala se necesita de instrumentación más avanzada tecnológicamente que utilice radiaciones con longitudes de onda inferiores, como emplean los microscopios electrónicos de transmisión. Mientras que los

microscopios ópticos utilizan las longitudes de onda del espectro visible y lentes ópticas para iluminar y magnificar las muestras, el TEM emplea radiación de electrones de alta energía y lentes electromagnéticas. Dicha radiación, que se genera con el paso de una corriente de alto voltaje (para el TEM generalmente entre los 100 y 200 kV) a través del filamento de tungsteno o de LaB_6 (o CeB_6) ubicado en la fuente de radiación, es enfocada por las lentes condensadoras hacia una región concreta de la muestra atravesándola, y la imagen de la radiación emergente es posteriormente aumentada y tratada mediante las lentes objetivo y proyectoras para finalmente registrar la señal en una pantalla (en una placa fotográfica, pantalla de ordenador, pantalla fluorescente, etc.). En la Figura 3.2 se puede apreciar un esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión [7]. Este método permite determinar la estructura interna de la muestra y sus dimensiones.

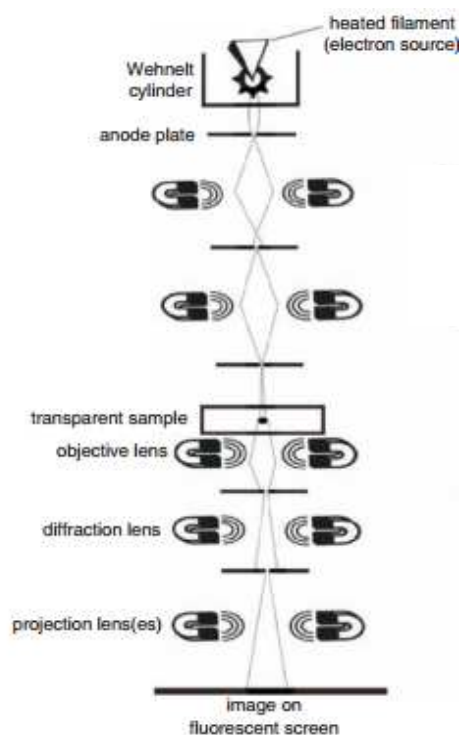


Figura 3.2. Esquema de los principales componentes del microscopio electrónico de transmisión (Fuente: Bradley Fahlman. Material Chemistry. 2nd edition. USA: Springer. 2011.)

En este trabajo se ha empleado la caracterización mediante TEM para comprobar las dimensiones, formas y posibles aglomeraciones de las nanopartículas de magnetita magnética. Para ello se ha utilizado del microscopio electrónico de transmisión TEM JEOL JEM 2200 perteneciente al Servicio de Microscopía Electrónica del SEGAI, que

presenta un cañón de electrones capaz de trabajar a altos voltajes, alcanzando los 200 kV y ampliaciones de hasta un millón de aumentos (10^6 X). Las imágenes obtenidas fueron tratadas con el programa Gatan DigitalMicrograph, estimando el tamaño de partícula medio.

- **Difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction):** Cuando una radiación de rayos X incide sobre un material, cumpliendo el principio de Huygens cada uno de sus átomos actuará como un nuevo frente de ondas, generando interferencias entre las ondas difractadas por los diversos átomos existentes. Sin embargo sólo se da la condición de interferencia constructiva, cuando la diferencia de caminos ópticos entre las radiaciones sea un múltiplo entero de su longitud de onda, es decir cuando ambas ondas se encuentran en fase y matemáticamente se cumple la Ley de Bragg [8, 9]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec.1})$$

n =número entero

λ =longitud de onda de la radiación

d = distancia interatómica

θ =ángulo de incidencia de la radiación

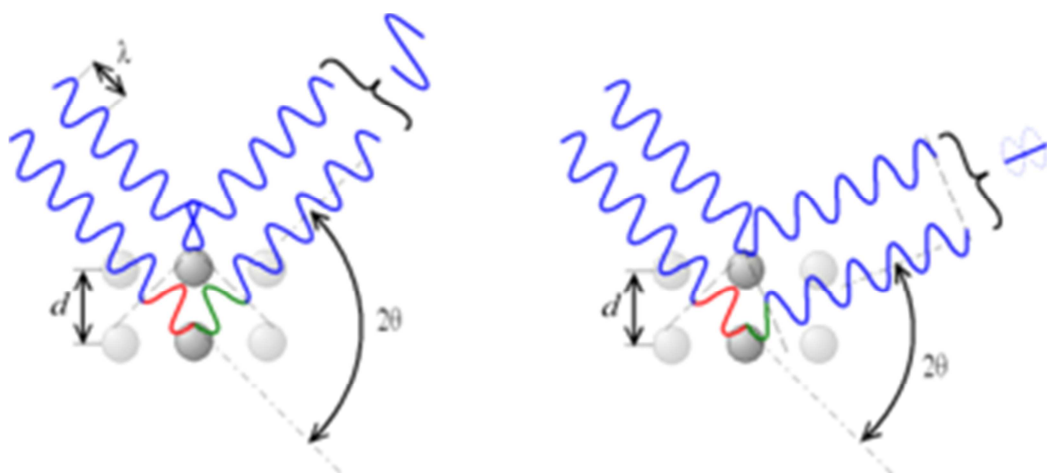


Figura 3.3. Representación del fenómeno de interferencia constructiva, izquierda, y destructiva, derecha (Fuente: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/74/Loi_de_bragg.png/350px-Loi_de_bragg.png)

Utilizamos la técnica de difracción en muestras policristalinas para la identificación de la magnetita por comparación con difractogramas teóricos y por la determinación del parámetro de red experimental de la red cúbica y de las familias de planos que presenta.

La comparación del difractograma obtenido de forma experimental con el teórico calculado a través del programa FullProf Suite, un software que reúne diferentes programas de cristalografía que permiten análisis Rietveld, de difractogramas, etc [10]. A partir de un archivo .pcr con la información de la difracción de la magnetita, se realiza el primer análisis que nos permite identificar si es o no dicho compuesto.

En la determinación de la familia de planos de la red, se sabe que cada uno de los picos observados en un patrón de difracción, corresponde a una familia de planos reticulares de la muestra, para la cual se cumple la ley de Bragg. (Ec. 1). Por otra parte d_{hkl} es igual a la inversa del vector del espacio recíproco. Por consiguiente cada pico debe cumplir la siguiente ecuación

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} = h^2 \cdot A^{*2} + k^2 \cdot B^{*2} + l^2 \cdot C^{*2} + 2 \cdot h \cdot k \cdot A^* \cdot B^* + 2 \cdot k \cdot l \cdot B^* \cdot C^* + 2 \cdot l \cdot h \cdot C^* \cdot A^* \quad (\text{Ec.2})$$

Siendo A^* , B^* y C^* las componentes del vector de la red recíproca. Sin embargo, para el caso de una red cúbica ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), la ecuación anterior se simplifica:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Es posible indexar (identificar los planos reticulares hkl responsables de cada uno de los picos observados en el patrón de difracción) los datos experimentales obtenidos, comparando con los picos habituales de la magnetita corroborar la presencia de este compuesto, y determinar los parámetros de celdilla conociendo la longitud de onda de la radiación incidente [λ (Cu) = 1.54 Å], revisando el parámetro bibliográfico de la red. Para el caso de un cristal de estructura cúbica se debe cumplir:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda}{4 \cdot a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{Ec. 4})$$

La disposición de los átomos en la celdilla unidad en FCC (cúbica centrada en cara), red tipo F, implica que cada uno de las sumas h^2+k^2 , k^2+l^2 , h^2+l^2 deben resultar en un número par para indexar ese plano. De esta forma, sustituyendo cada plano en la Ec.3, asignando una $a=1$ y ordenando de menor a mayor $N^2 = d^{*2} = 1/d^2$, ya que por la Ley de Bragg, mayores d (menores d^*) implican ángulos de difracción menores, se obtiene:

(1,0,0) → no cumple

(1,1,0) → no cumple

(1,1,1) → si cumple

(2,0,0) → si cumple

(2,1,0) → no cumple

(2,1,1) → no cumple

(2,2,0) → si cumple

(2,2,1) → no cumple

(3,1,0) → no cumple

(3,1,1) → si cumple

(2,2,2) → si cumple

(3,2,0) → no cumple

(3,2,1) → no cumple

(4,0,0) → si cumple

(3,2,2) → no cumple

(4,1,0) → no cumple

(3,3,0) → no cumple

(4,1,1) \rightarrow no cumple

(3,3,1) \rightarrow si cumple

Continuando con este procedimiento, aumentando progresivamente N^2 se consiguen las siguientes familias de planos que teóricamente difractarían en dicha estructura (comprobados también a través del programa informático FullProfSuite): (4,2,0), (4,2,2), (5,1,1), (3,3,3), (4,4,0), (5,3,1), (4,4,2), (6,0,0), (6,2,0), (5,3,3), (6,2,2), (4,4,4), (5,5,1), (7,1,1), (6,4,0), (6,4,2), (7,1,3), (5,5,3), (8,0,0), (7,3,3), (8,2,0) y (6,4,4).

Para cada uno de estos planos, y empleando el valor de la bibliográfica, se obtiene por la Ec.4 cada uno de los ángulos en los que debería aparecer un pico de difracción. Comparando con el difractograma experimental se puede comprobar que la estructura sintetizada es magnetita, Fe_3O_4 . De igual forma a través del programa FullProf Suite se puede comprobar que los planos indexados corresponden con los propios de la magnetita. El valor de a experimental también se puede determinar mediante la Ec.4, sustituyendo cada uno de los planos y sus ángulos de difracción experimentales, y realizando la media aritmética de las a resultantes [11].

De entre los equipos disponibles para la caracterización por difracción de rayos X en el Servicio Integrado de Difracción de Rayos X del SEGAI (SIDIX), se empleó el equipo X'PERT para el estudio de muestra policristalina de las MNPs.

- **Zetasizer.** Para medir el tamaño de partícula se emplea una radiación que al incidir sobre la muestra se dispersa y es recogida en una pantalla. Si las partículas estuvieran estáticas en el seno del fluido, el patrón de difracción observado sería siempre el mismo, sin embargo el fenómeno físico conocido como movimiento Browniano modifica continuamente sus trayectorias. El movimiento Browniano es el desplazamiento aleatorio de las partículas debido a la colisión con las moléculas del líquido que las rodean. El movimiento continuo de las partículas modifica a su vez constantemente el patrón, pero a menor tamaño de partícula mayor es el movimiento que experimenta en el seno del fluido, y por tanto mayor variación se registra en el patrón de difracción, correlacionando así el movimiento de las partículas con el tamaño de las mismas [12].

Para realizar ambas caracterizaciones se utilizó el Analizador de tamaño de partícula perteneciente al SEGAI (Malvern Instruments, Zetasizer Nano ZS). Los datos que se obtienen determinan directamente el tamaño promedio de las partículas en dispersión.

- **AFM.** El microscopio de fuerzas atómicas consiste en un microscopio capaz de medir la fuerza a través de la deflexión que surge en la interacción entre la superficie de la muestra y una punta afilada por medio de un sistema retroalimentado que determina la posición vertical Z de la punta en función de las coordenadas X, Y en la que se encuentra analizando, de manera que se forma una imagen tridimensional de la superficie de la muestra. Esta puede ser procesada, visualizada y analizada en un sistema informático [13,14].

Entre los múltiples usos que presenta el equipo Nanoscope III Multimode de la casa DIGITAL INSTRUMENT ubicado en el SEGAI (como la determinación de dominios magnéticos, zonas de distintas durezas o diferente composición), se ha utilizado para la determinación del tamaño de las MNPs, los resultados establecen directamente el tamaño aproximado de dichas partículas.

3.2 Funcionalización de nanopartículas magnéticas

Para lograr el crecimiento de MOFs sobre nanopartículas y favorecer su unión es necesario que las MNPs estén funcionalizadas adecuadamente. Se pretende la formación de sucesivas capas de compuestos con distintos grupos funcionales (-OH, -NH₃ y -COOH), ya que cada una de ellas se une a la anterior capa y a su vez son propensas a formar enlaces con el MOF-801.

3.2.1 Silanización

Las nanopartículas magnéticas recubiertas de sílice proporcionan muchos grupos reactivos en la superficie a través de grupos silanoles, los cuales son empleados directamente en posteriores funcionalizaciones de la superficie o directamente como precursor del MOF. El

grupo terminal es por tanto un hidroxilo (-OH). Así mismo la silanización evita la agregación de las MNPs inestables iniciales, y le proporciona protección y las conserva de la oxidación. En esta reacción se podría utilizar teóricamente tanto TEOS (tetraetil ortosilicato) como TMOS (tetrametil ortosilicato) como agentes silanizantes., sustituyendo correspondientemente el EtOH por MeOH como disolvente. La reacción tiene lugar en medio básico, debido a la adición de amoníaco acuoso concentrado como catalizador de la reacción [6].

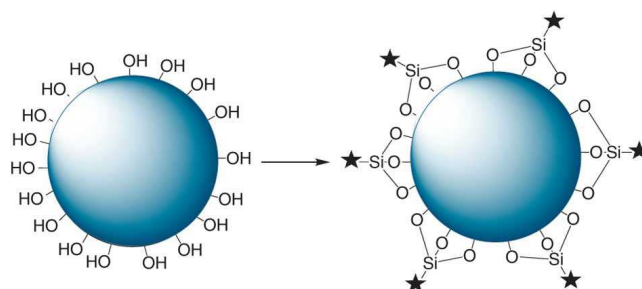


Figura 3.4. Silanización de nanopartícula de magnetita, MNPs@Si. (Fuente: Sara A. McCarthy, Gemma-Louise Davies & Yurii K. Gun'ko, Preparation of multifunctional nanoparticles and their assemblies, Nature Protocols 2012; 7: 1677-1693)

3.2.2 Adición grupo terminal amino

La segunda funcionalización consiste en la adición de APTES, siglas del compuesto (3-Aminopropil)triétoxissilano, previa dispersión de las nanopartículas en una mezcla de tolueno y DMF. Se consiguen aminas primarias en las terminaciones de cadenas de propilos.

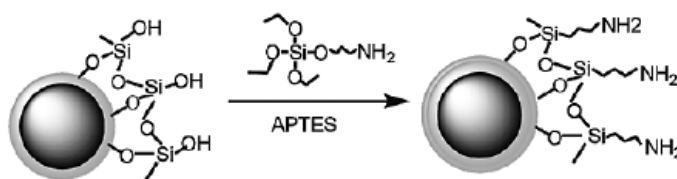


Figura 3.5. Funcionalización con APTES de MNP@Si, formando MNP@NH₃ (Fuente: Yan – Feng Huang, Ya – Fan Wang, Xiu - Ping Yan, Amine - Functionalized Magnetic Nanoparticles for Rapid Capture and Removal of Bacterial Pathogens Environ. Sci. Technol. 2010; 44: 7908–7913).

3.2.3 Adición grupo terminal carboxilo

Para lograr sintetizar la estructura funcionalizada mediante grupos carboxílicos terminales se puede proceder mediante dos métodos, tal y como se especifica en el artículo de Slavko Kralj

et.al pero adaptando el APMS por APTES. El primer método consiste en la reacción de las MNPs@NH₃ preparadas previamente con ácido succínico (succinic acid, SA) en DMF. La segunda opción se basa en una preparación previa de la mezcla APTES y SA sin nanopartículas para formar un primer compuesto que se hace reaccionar con las MNPs@Si. La segunda síntesis se presenta teóricamente como una metodología más eficiente, ya que realizamos una reacción menos empleando las MNPs, aumentando el rendimiento total del proceso [15].

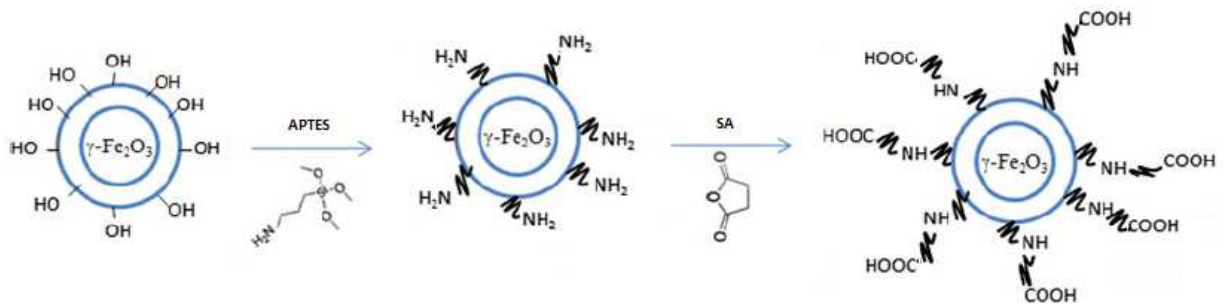


Figura 3.6. Procedimiento de síntesis de MNPs@COOH a partir de las MNPs@NH₃ previamente sintetizadas (Fuente: imagen modificada del artículo Slavko Kralj, Miha Drogenik, Darko Makovec. Controlled surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles with terminal amino and carboxyl groups. J. Nanopart. Res. 2011; 13: 2829–2841).

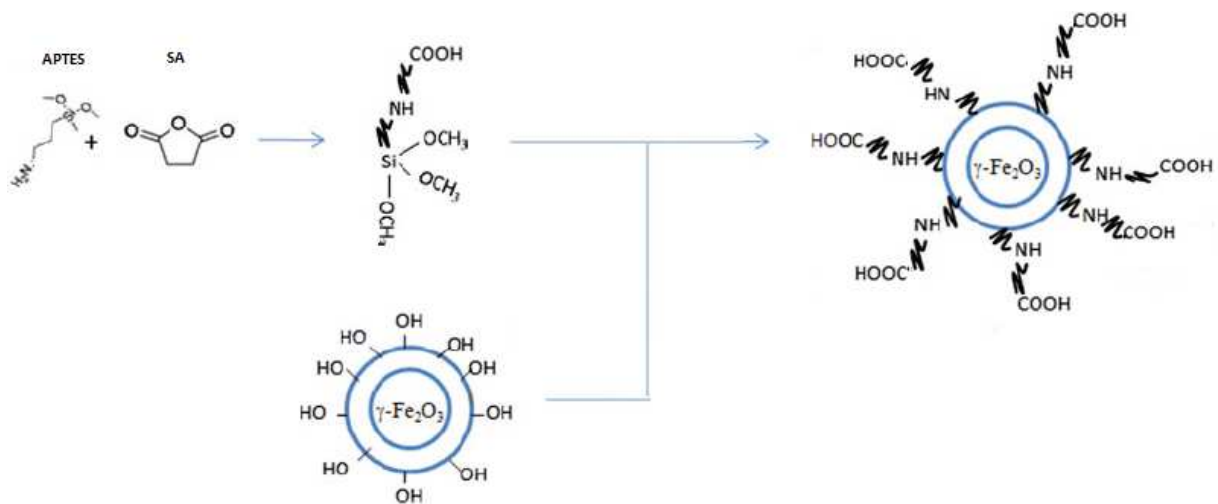


Figura 3.7. Procedimiento de síntesis de MNPs@COOH a partir de las MNPs@Si y el compuesto preparado previamente a partir de APTES y SA (Fuente: imagen modificada del artículo Slavko Kralj, Miha Drogenik, Darko Makovec. Controlled surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles with terminal amino and carboxyl groups. J Nanopart Res. 2011; 13: 2829–2841).

3.2.4 Caracterización de las MNPs funcionalizadas

Se plantearon diversas técnicas de caracterización de las nanopartículas una vez funcionalizadas, desde simplemente la detección del nuevo recubrimiento en comparación con las nanopartículas iniciales, mediante TEM, Zetasizer y AFM, hasta la identificación específica de cada uno de los grupos funcionales en concreto, mediante las técnicas de espectroscopía ultravioleta-visible (UV), espectroscopía de infrarrojo (IR) y espectroscopía electrónica de rayos X (XPS).

- **Espectroscopía ultravioleta-visible (UV).** La región ultravioleta-visible del espectro electromagnético, que se extiende aproximadamente entre los 200 a unos 800 nm, es la región más utilizada en análisis químico. La absorción de luz en este campo de longitudes de onda da lugar al salto de electrones en los átomos o moléculas desde un nivel de energía a otro de energía superior. El esquema básico se basa en una fuente de radiación continua, para el rango visible filamento de wolframio y para el rango ultravioleta lámparas de descarga de gas nitrógeno o deuterio, se enfoca sobre una rendija estrecha obteniendo un haz paralelo que incide sobre un prisma. Al atravesar el prisma el haz es dispersado en un abanico de longitudes de onda e impacta sobre una superficie negra en la que hay una rendija, de manera que solo alcanza la muestra una parte del espectro y es función de la orientación en la que se dispone el prisma [16].

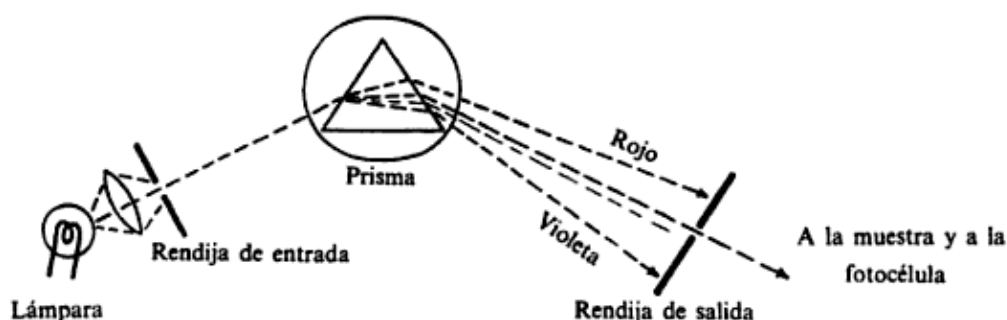


Figura 3.8. Esquema de un monocromador sencillo de prisma (Fuente: Harold F. Walton, Jorge Reyes. Análisis químico e instrumental moderno. Barcelona: Reverté. 1983).

A partir de la comparación entre los espectros de cada una de las funcionalizaciones podemos afirmar o rechazar la posibilidad de que estén correctamente funcionalizadas. De

especial interés resulta la región ultravioleta ya que es la que se suele emplear para la identificar y determinar los compuestos orgánicos [16].

A partir de los diagramas obtenidos por el equipo SHIMADZU UV-2450 del Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares de la ULL, se analizan las posiciones de los picos que deberían de aparecer teóricamente y que implican la presencia de determinados grupos funcionales.

- **Espectroscopía de infrarrojo (IR).** La región infrarroja del espectro abarca desde el final de la zona superior de la región visible, aproximadamente $0,75 \mu\text{m}$, hasta la región de microondas cerca de los $400 \mu\text{m}$, sin embargo la zona generalmente usada por los químicos para el estudio de estructuras abarca entre los $2,5$ y $16 \mu\text{m}$, donde se obtiene la mayor parte de la información útil. El espectrofotómetro infrarrojo consta de una fuente emisora que origina un haz de luz compuesto de todas las frecuencias de la radiación infrarroja, cuya absorción se desea medir. Este haz se hace pasar a través de la muestra y luego a un monocromador, en el que se seleccionan las frecuencias de una en una e inciden sobre el detector, sistema capaz de emitir una señal electrónica proporcional a la intensidad de la radiación que recibe. Así, un registrador representa gráficamente de forma continua la cantidad de radiación transmitida o absorbida para cada frecuencia. La absorción de radiación en la región infrarroja es consecuencia de la excitación por deformaciones de enlace, ya sean de tensión o de flexión. La excitación de tensión implica cambios en la frecuencia de vibración de los átomos enlazados a lo largo del eje del enlace, mientras que la deformación por flexión conlleva movimiento de los átomos fuera del eje del enlace. Sin embargo, no todas las bandas de absorción que aparecen en el espectro del infrarrojo pueden utilizarse para deducir información acerca de la estructura. Ciertas zonas de la región infrarroja, por ejemplo la que va desde $7,5$ a $10 \mu\text{m}$ es extremadamente difícil de interpretar debido a la variedad y número de absorciones fundamentales que se producen. Determinadas regiones estrechas del espectro infrarrojo proporcionan la mayor parte de la información importante, y los picos de dichos espectros se recogen en tablas que nos permiten identificar la estructura molecular [17,18].

Al igual que en el UV, se analizan los resultados identificando la presencia de picos en las posiciones en las que deberían aparecer teóricamente y que implican la presencia de determinados grupos funcionales, en este caso con la ayuda del equipo SHIMADZU

Fourier Transform Infrared Spectrophotometer FTIR-8400S del Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares de la ULL

➤ **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy).**

La técnica de XPS es uno de los dos métodos principales de análisis de superficie, junto con el AES (Espectroscopía Fotoelectrónica de Auger). Se utilizan para determinar la composición elemental, la cantidad y la naturaleza de las especies presentes en la superficie y para averiguar las propiedades de las capas atómicas más exteriores de un sólido. Esta técnica consiste en el bombardeo de la muestra con un haz de rayos X de la que se desprenden electrones de su interior con una energía cinética que supera la energía de enlace y la función de trabajo. En el espectrómetro fotoelectrónico de rayos X se introducen los electrones irradiados en un analizador de energía que suministra una salida en función de la energía de unión de los electrones en la estructura [19].

Las muestras fueron analizadas en el espectrómetro fotoelectrónico de rayos X del servicio de Sistemas Multitécnicas de Análisis de Superficies del SEGAI, localizado en la planta baja de la Facultad de Química de la ULL, para determinar principalmente los elementos presentes en las estructuras estudiadas.

3.3 Síntesis de estructuras core-shell

Las nanopartículas generadas con terminaciones -OH, -NH₃, -COOH se añaden dentro de los recipientes de reacción en la síntesis del MOF 801. Para ello se sigue la publicación de Yaghi et al. [20], en esta reacción se emplea como unidades secundarias de construcción (SBUs, secondary building units) un compuesto de Zr, que en combinación con el ácido fumárico como ligando orgánico se consiguen MOFs de fumarato de zirconio con excelentes propiedades de adsorción (ver Figura 3.9). La creación de la estructura Core-Shell es posible debido a que los grupos funcionales superficiales de las MNPs funcionalizadas sustituyen a uno de los COOH del ligando de fumarato que puentean los átomos de Zr, tal y como se recoge en la síntesis de Wei Liu et al. [21], aunque utilizando la síntesis del MOF UiO-66 (ácido tereftálico en lugar de ácido fumárico).

La caracterización de las estructuras Core-Shell no se recoge en este trabajo, si bien se debe comprobar que la estructura resultante es magnética y presenta el MOF como recubrimiento. Sin embargo la caracterización del MOF-801 ya ha sido realizada por parte de otros miembros del grupo de investigación de Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares con excelentes resultados.

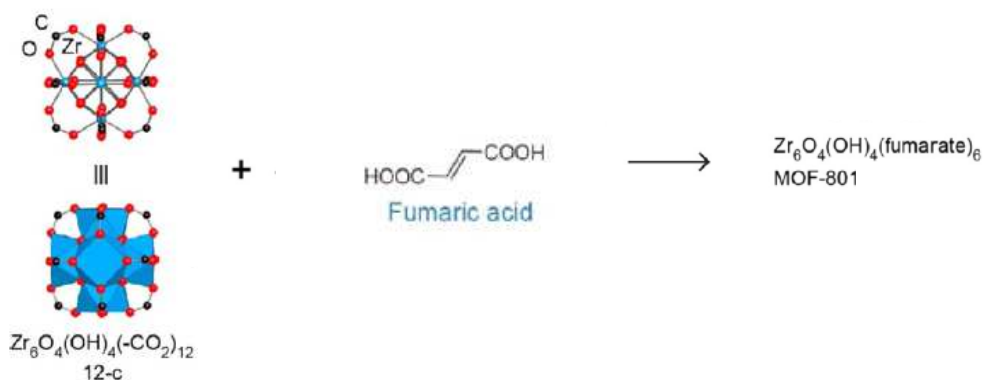


Figura 3.9. Esquema síntesis del MOF 801. (Fuente: imagen modificada del artículo Hiroyasu Furukawa, Felipe Gándara, Yue-Biao Zhang, Juncong Jiang, Wendy L. Queen, Matthew R. Hudson and Omar M. Yaghi. Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. J. Am. Chem. Soc. 2014; 136: 4369–4381).

3.4 Bibliografía

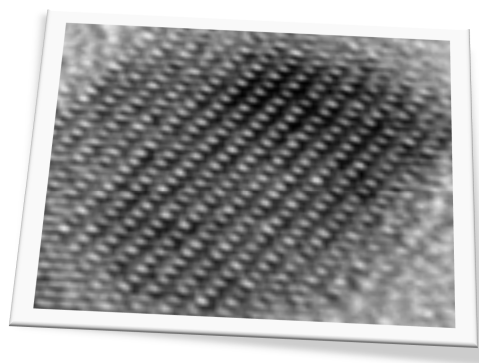
- [1] Vicky V. Mody, Rodney Siwale. Introduction to metallic nanoparticles. J Pharm Bioallied Sci. October 2010; 2(4): 282–289.
- [2] Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt, Pieter Stroeve. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and ζ -Fe₂O₃ Particles. Chem Mater. 1996; 8: 2209-2211.
- [3] Zhifei Wang, Huishi Guo, Yinglei Yu, Nongyue He. Synthesis and characterization of a novel magnetic carrier with its composition of Fe₃O₄/carbon using hydrothermal reaction. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006; 302: 397-404.
- [4] Maria Cristina Mascolo, Yongbing Pei, Terry A. Ring. Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. Materials. 2013; 6: 5549-5567.
- [5] Iván Aldama, Pablo Arévalo, Ágata Cubero, Marta Pérez, Marta Castelaín, Jose Antonio Molina, et al. Preparación y estudio de materiales nanoparticulados de óxido de hierro. Serie Química de Materiales. 2009; 1 (4): 15-25.
- [6] Hugo A Rojas, José J Martínez, Annie Y. Vargas. Selección de soportes magnéticos para la inmovilización de Ureasa. Ingeniería y Competitividad. 2014; 16 (2): 289-296.
- [7] Bradley Fahlman. Material Chemistry. 2nd edition. USA: Springer; 2011.
- [8] M. Díaz Peña, A. Roig Muntaner. Química Física 1. 1st edition. Madrid: ALHAMBRA; 1972.
- [9] J.W. Kane, M. M. Sternheim. Física. 2nd edition. Barcelona: Reverté; 2000.
- [10] FullProf Suite crystallographic tool. [Consulta: 31 de mayo de 2015]. Disponible en : <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.

- [11] Catalina Ruiz. Manual de prácticas 3º Física. Técnicas Experimentales en Crecimiento y Caracterización Estructural de Materiales.
- [12] Zetasizer Nano Series. User Manual; 2004. [Consulta: 31 de mayo de 2015]. Disponible en: http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf
- [13] Pier Carlo Braga, Davide Ricci. Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications. New Jersey: Human Press; 2004.
- [14] Greg Haugstad. Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications. WILEY; 1963.
- [15] Slavko Kralj, Miha Drofenik, Darko Makovec. Controlled surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles with terminal amino and carboxyl groups. J Nanopart Res. 2011; 13: 2829–2841.
- [16] Harold F. Walton, Jorge Reyes. Análisis químico e instrumental moderno. Barcelona: Reverté; 1983.
- [17] Daniel J. Pasto, Carl R. Johnson. Determinación de estructuras orgánicas. Barcelona: Reverté; 1981.
- [18] Weininger Stermitz. Química orgánica. Barcelona: Reverté; 1988.
- [19] Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher. Introducción a la química de los polímeros. Barcelona: Reverté; 1995.
- [20] Hiroyasu Furukawa, Felipe Gándara, Yue-Biao Zhang, Juncong Jiang, Wendy L. Queen, Matthew R. Hudson, Omar M. Yaghi. Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. J. Am. Chem. Soc. 2014; 136: 4369–4381.

[21] Lan Zhang et al. Metal–organic framework UiO-66 modified magnetite@silicacore–shell magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction of domoic acid from shellfish samples. *Journal of Chromatography A*. 2015; 1400: 10–18.

CAPÍTULO 4

TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS



ULL

Universidad
de La Laguna

MATMOL

Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares

4.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄

Para la síntesis de las MNPs se siguieron las publicaciones de Pieter Stroeve *et al.*, y Nongyue He *et al.*, de 1996 y 2006 respectivamente [1, 2]. Para preparar Fe₃O₄ homogéneas en tamaño y composición es importante realizar la reacción en medio acuoso asegurando la presencia de una relación molar Fe(II)/Fe(III) = 0,5. Se disolvieron 2 g de FeCl₂ · 4H₂O y 3,24 g de FeCl₃ en 25 ml de agua desionizada y 0,85 ml de HCl al 35%. El agua fue previamente desoxigenada mediante el burbujeo continuo de N₂ durante 30 min. Sobre la mezcla resultante se añadió una disolución de 250 mL gota a gota al 1,5 M de NaOH bajo agitación vigorosa y atmósfera inerte. Se puede observar que durante la adición la disolución torna de un color marrón-amarillo a negro.

Una vez co-precipitan las nanopartículas, se comprueba el comportamiento superparamagnético con la ayuda de un campo magnético externo generado por un imán. El campo magnético produce la decantación de nanopartículas y el sobrenadante resultante es separado del medio de reacción.

A las MNPS obtenidas se les realizó un total de 6 lavados (150 mL cada uno) con agua para eliminar restos de subproductos, cuyos sobrenadantes fueron eliminados con la ayuda del campo magnético del imán. Otros 3 lavados con MeOH (de 75 mL cada lavado) fueron necesarios para preparar las nanopartículas al próximo proceso de funcionalización, así mismo en otras síntesis realizadas fueron lavadas con EtOH, según si se empleaba TMOS (tetrametil ortosilicato) o TEOS (tetraetil ortosilicato), respectivamente, en la posterior silanización. Finalizado el proceso de lavado, se dejaban en disolución con MeOH/EtOH.

Como se puede comprobar en la Figura 4.1, las MNPs son atraídas ante estímulos de campos magnéticos externos.

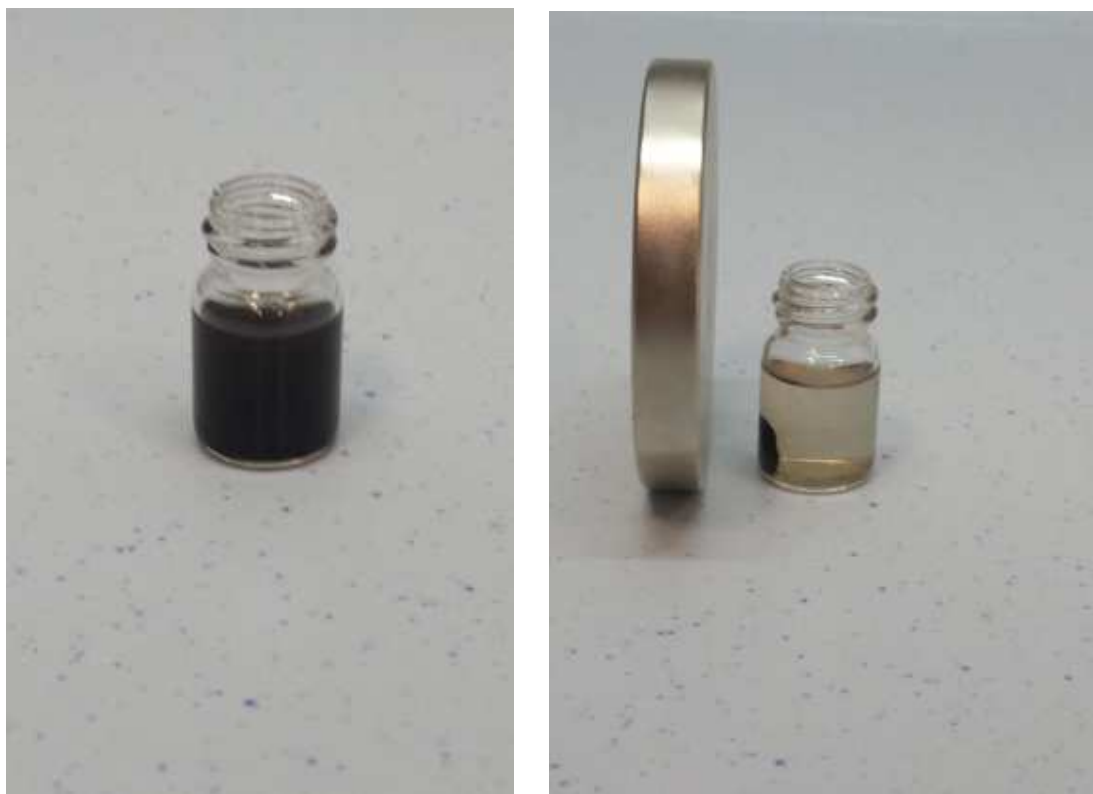


Figura 4.1. A la izquierda, imagen de MNPs totalmente dispersas en EtOH, a la derecha, imagen de MNPs atraídas por el campo magnético generado por un imán (Fuente: imágenes obtenidas del Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares de la ULL, elaboración propia).

4.1.1 Caracterización de nanopartículas magnéticas

Posteriormente, se trató de comprobar que el compuesto sintetizado estaba constituido por nanopartículas magnéticas. La primera identificación viene dada por el tamaño de partícula, que se esperaba en torno a los 8-20 nm [1,2], para lo que se ha empleado las técnicas de caracterización mediante TEM (Transmission Electron Microscopy), Zetasizer y AFM (Atomic Force Microscopy).

En los resultados obtenidos por el microscopio electrónico de transmisión se puede observar la presencia de este tipo de partícula de tamaño reducido, alrededor de los 8 nm de media. Sin embargo generalmente aparecen aglomeraciones de nanopartículas de gran tamaño y es necesario aislar una zona concreta para distinguir una partícula individual.

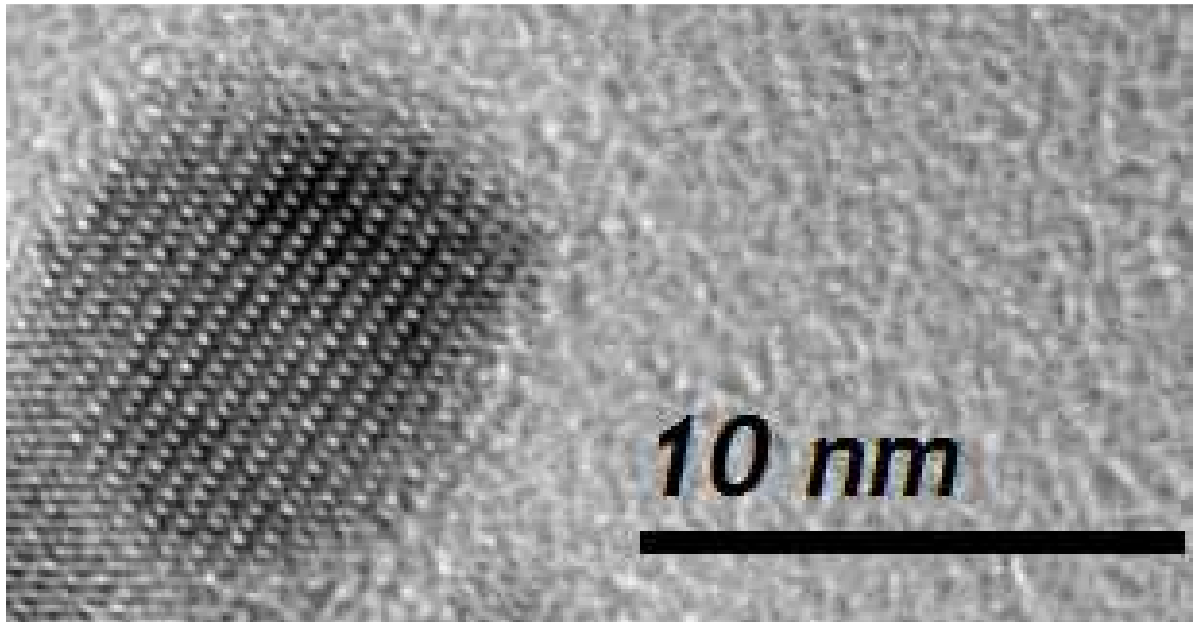


Figura 4.2. Imagen de una MNP en la que se aprecian los átomos y su disposición en la red cúbica. (Fuente: Imagen obtenida del microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100 del SEGAI).

Para tratar de evitar estas agregaciones se pensó en neutralizar las cargas y dispersar las nanopartículas tal y como se realiza en las reacciones que aparecen en distintas publicaciones [1,3]. Para ello se dispersaron MNPs en 500 mL de agua desionizada y previamente desoxigenada al 0,01 M de HCl, pero al comprobar posteriormente el magnetismo se observa que el sobrenadante contiene bastantes nanopartículas que supuestamente han perdido su propiedad magnética. A 125 mL de esa disolución se le añaden 4,10 g de CTAB como agente dispersante y se llevó una muestra a analizar al TEM. Se observa como quizás el CTAB ha podido actuar directamente sobre agrupaciones de MNPs como se muestra en la Figura 4.4.

Otra solución para evitar agregados por la que se optó fue realizar la reacción por la técnica de microfluidos y buscar una distribución de tamaños de partícula más homogénea. Sin embargo, los resultados obtenidos a través del TEM muestran imágenes similares a las obtenidas con el método convencional.

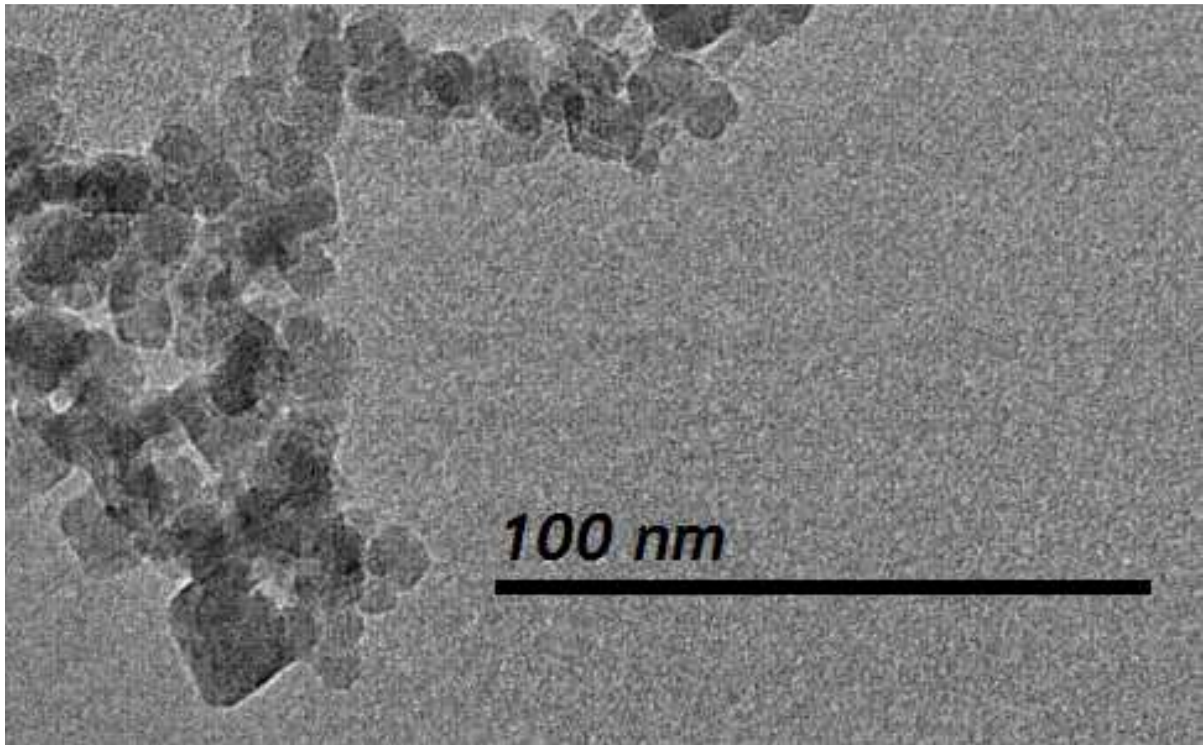


Figura 4.3. Imagen agregaciones MNPs (Fuente: Imagen obtenida del microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100 del SEGAI)

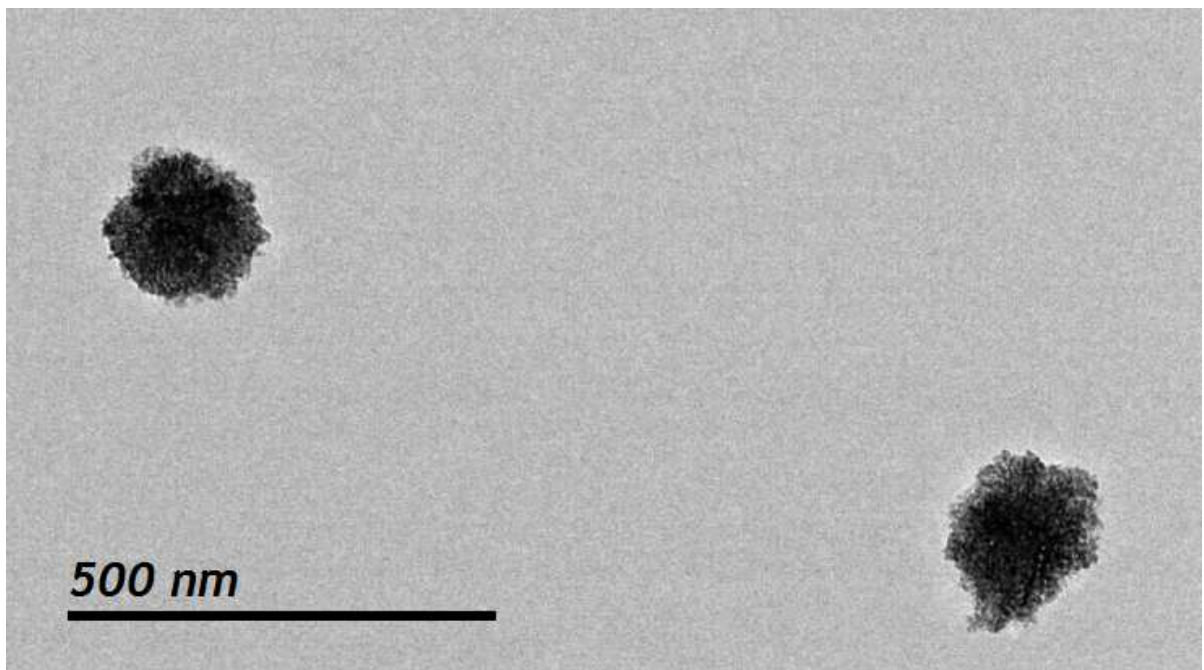


Figura 4.4. Imagen agregaciones MNPs neutralizadas y con CTAB (Fuente: Imagen obtenida del microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100 del SEGAI)

La segunda caracterización de tamaño de partícula fue realizada mediante Zetasizer. Los resultados obtenidos en esta prueba daban tamaños de partículas entre los 300 y 1000 nm para las MNPs, muy superior de los resultados esperados inicialmente (entre 8 y 20 nm). Estos resultados desproporcionados podrían ser debido a agregaciones de las MNPs, sin embargo el equipo Zetasizer emplea en sus caracterizaciones campos eléctricos que podrían afectar a la dispersión de las MNPs, siendo atraídas por dichos campos y agregándose.

Se necesitó una última prueba mediante AFM para comprobar el tamaño medio definitivo de las partículas dispersas en disolvente, comprobando si existe o no agregaciones o son simplemente superposiciones al preparar las muestras para análisis TEM. Los resultados obtenidos indican que el tamaño de partícula promedio es $11,28 \pm 1,63$ nm, por lo que se confirma la presencia de partículas de tamaño nanométrico.

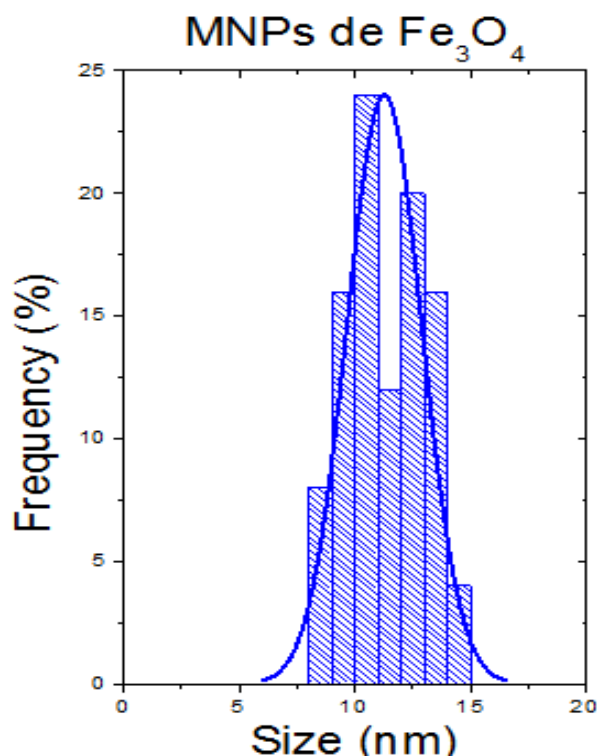


Figura 4.5. Gráfico de frecuencia en función de la distribución de tamaños de las MNPs de Fe₃O₄ (Fuente: Resultados obtenidos por el Servicio de Microscopía de Fuerzas Atómicas del SEGAI, representados y modificados con el programa Microcal Origin).

En cuanto a la identificación de la composición de las nanopartículas magnéticas se requirió un análisis mediante XRD (X-Ray Diffraction) en polvo. El difractograma que se obtuvo se expone en la Figura. 4.6, comparándolo con un difractograma teórico de Fe₃O₄ se comprueba

que se trata de dicho compuesto. En el apartado “ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS” se determinó su estructura en profundidad.

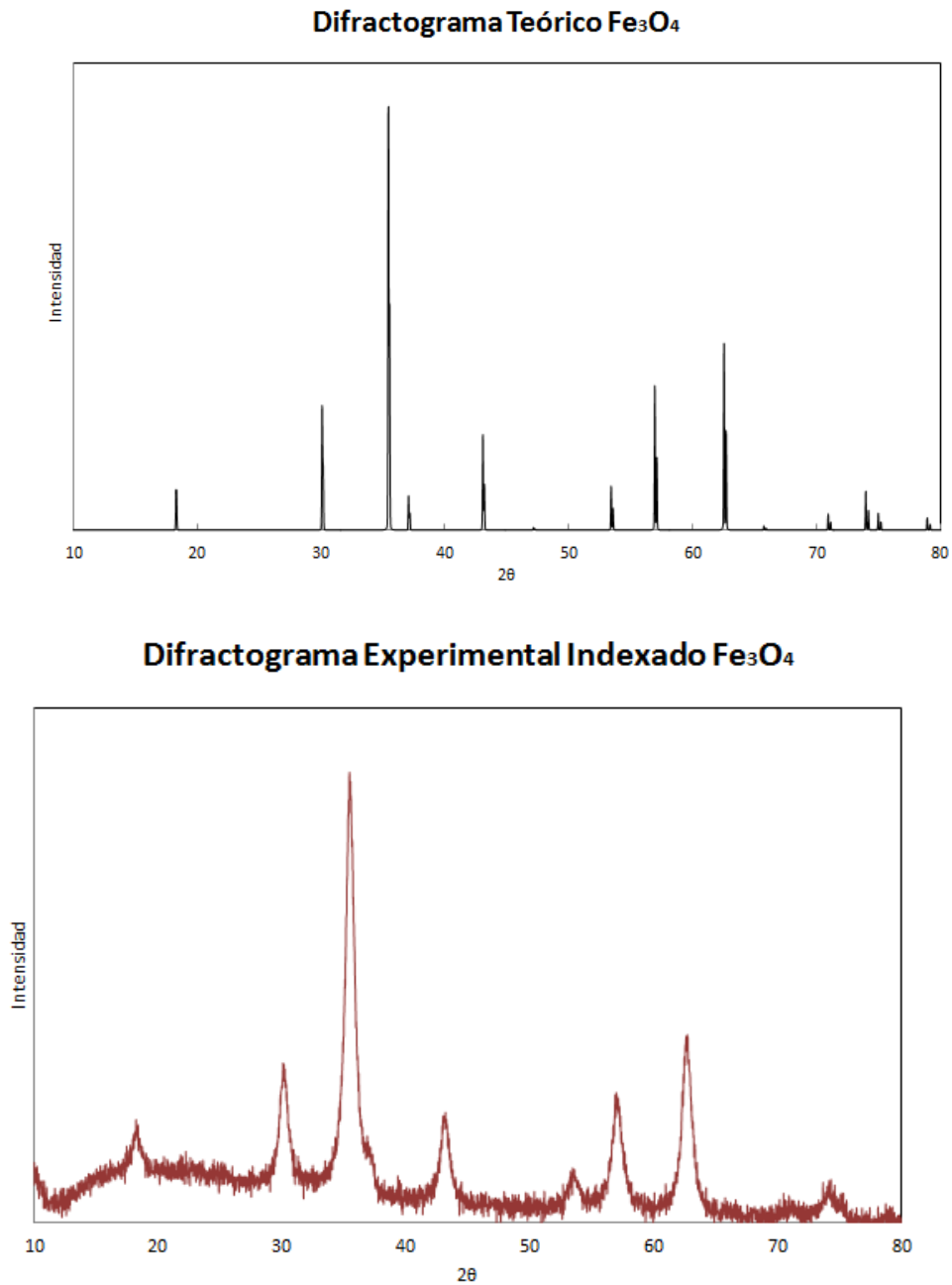


Figura 4.6. Comparación de los difractograma experimental de XRD en polvo de las MNPs con el bibliográfico. (Fuente difractograma experimental: Imagen obtenida a partir del equipo de difracción de muestras en polvo X'PERT del SIDIX-SEGAI; Fuente difractograma teórico: elaboración propia, programa FullProf Suite).

4.2 Funcionalización de nanopartículas magnéticas

4.2.1 Silanización de las nanopartículas magnéticas

El primer intento fue realizado con TMOS por ser el compuesto que se tenía inicialmente en el laboratorio y que en principio no debería influir en la reacción, ya que lo único que cambia es la presencia de la ramificación con metilo en vez de con etilo. Se siguió la síntesis realizada Li Jia *et al.* [4], pero reemplazando EtOH y TEOS por MeOH y TMOS: tras realizar los lavados, las MNPs fueron redispersadas en 120 mL de etanol, 30 mL de agua ultrapura y una disolución de amoniaco bajo ultrasonido durante 5 min. Entonces, se añade 1 mL de TEOS para dejar sonicando la disolución resultante otros 5 min. Se mantuvo reaccionando durante 10 h aproximadamente bajo atmosfera inerte para evitar posibles oxidaciones.

Transcurrido el período de reacción, se comprobó el magnetismo de las nanopartículas magnéticas silanizadas y se observó que, tras someter el matraz a un campo magnético externo, el sobrenadante presentaba una cantidad significativa de MNPs que habrían perdido el magnetismo. Se pensó que posiblemente habría ocurrido por la oxidación de las MNPs durante la funcionalización, por ello se repitió la silanización con nuevas MNPs que tuvieron que ser sintetizadas de nuevo. Cuando se repitió el proceso empleando nuevamente MeOH con TMOS se obtiene el mismo resultado, por lo que se decidió seguir las síntesis de las publicaciones, utilizando EtOH y TEOS.

Los resultados mejoran significativamente utilizando EtOH y TEOS, siguiendo la publicación de Xiu- Li Jia [4], el sobrenadante sigue presentando MNPs dispersas pero en menor cantidad (el sobrenadante mantiene el color negro aunque mucho más transparente que en el caso anterior). Las MNP@Si se lavaron 3 veces con EtOH (70 mL cada lavado) y se secaron para eliminar cualquier subproducto que pudiera afectar en las síntesis

4.2.2 Funcionalización con grupo amino

Siguiendo la publicación de Xiu-Ping Yan [5], las MNPs@Si se redispersaron en 90 mL de DMF (N,N-dimetilformamida) y 60 mL de tolueno sonicando con ultrasonido durante 5 min. Entonces, se añadieron 10 mL de APTES, (3-aminopropil)trioxosilano, gota a gota en la disolución anterior. Se mantiene agitando durante 24 horas y en presencia de atmósfera inerte para evitar oxidaciones. Transcurrido este período, se comprueba el magnetismo y se aprecia que el sobrenadante tiene dispersas nanopartículas que posiblemente hayan perdido su propiedad magnética (se vuelve aplicar un campo magnético externo sobre el sobrenadante y las nanopartículas no se depositan), aunque la mayoría de ellas decantan en presencia del imán. Se finaliza la funcionalización con 3 lavados de EtOH (de 100 mL cada uno).

4.2.3 Funcionalización con grupo carboxílico

Tras secar las partículas funcionalizadas con el grupo amino, fue necesario pesarlas para tener una referencia, obteniendo 2,903g de MNPs@NH₂. Entonces se siguió la publicación de Slavko Kralj et al [6], pero escalando a la cantidad de nanopartículas obtenidas en este estudio. Se siguieron los dos procedimientos que aparecen en este artículo, el primero empleando las MNPs@NH₂ y añadiendo el grupo carboxilato, y el segundo por el cual se prepara previamente una disolución de APTES y SA (ácido succínico) para añadir el compuesto orgánico con COOH y NH directamente sobre las MNPs@Si.

En el procedimiento convencional, las MNPs@NH₂ se dispersan en 45 mL de DMF mientras que 4,40 g de SA es disuelto en otros 5 mL de DMF. Tras 48 horas en agitación se realizaron 3 lavados con agua obteniendo sobrenadantes sin presencia significativa de nanopartículas (menos en la primera eliminación de los subproductos de la reacción).

En el procedimiento por un solo paso desde las MNPs@Si, se realizó una presíntesis de 4,40 g SA y 120 mL, sobre la que se añadió 10 mL de APTES, reaccionando 20 h con agitación continua. Una vez se termina este proceso inicial, se dispersaron las MNPs@Si en 90 mL de DMF y 60 mL de tolueno, y sobre esta disolución se añadió gota a gota la presíntesis anterior. Tras 24 horas en agitación se realizaron 3 lavados con agua sin presencia significativa de nanopartículas en el sobrenadante. Así mismo, cuando se trataron lavar con

EtOH se observó una pérdida importante de la propiedad magnética del conjunto de nanopartículas. Se optó por no lavar con EtOH las MNPs@COOH a partir de ese momento, en su lugar se empleó agua desionizada.

4.2.4 Caracterización de nanopartículas magnéticas funcionalizadas

Las MNPs@Si se analizaron mediante TEM para tratar de observar el recubrimiento de sílice. Al ser una capa amorfa, los resultados obtenidos no fueron determinantes, aunque se puede observar una zona difusa que podría corresponder con esa primera funcionalización (ver Figura 4.7).

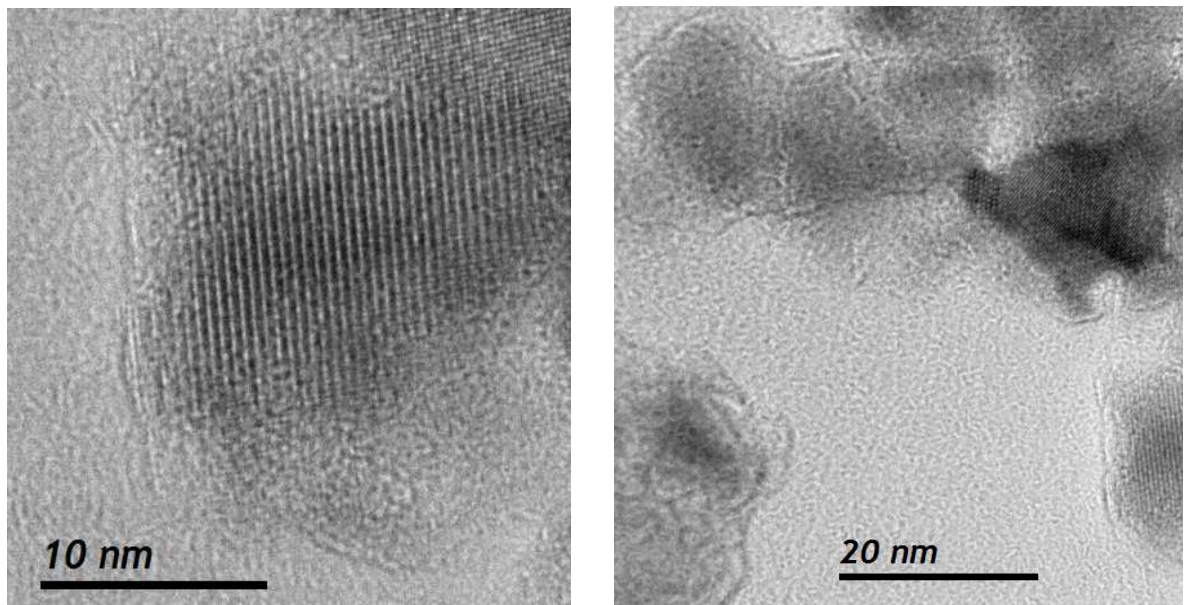


Figura 4.7. Imagen de nanopartículas silanizadas en las que se aprecia el supuesto recubrimiento, sobre 1 nm. A la izquierda una nanopartícula aislada, a la derecha un conjunto de nanopartículas (Fuente: Imagen obtenida del microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100 del SEGAI).

En cuanto a las nanopartículas con grupo amino y carboxilo se trataron de caracterizar mediante técnicas de UV e IR. Se comprueba que el gráfico obtenido para el Fe_3O_4 coincide con otros reportados en la bibliografía:

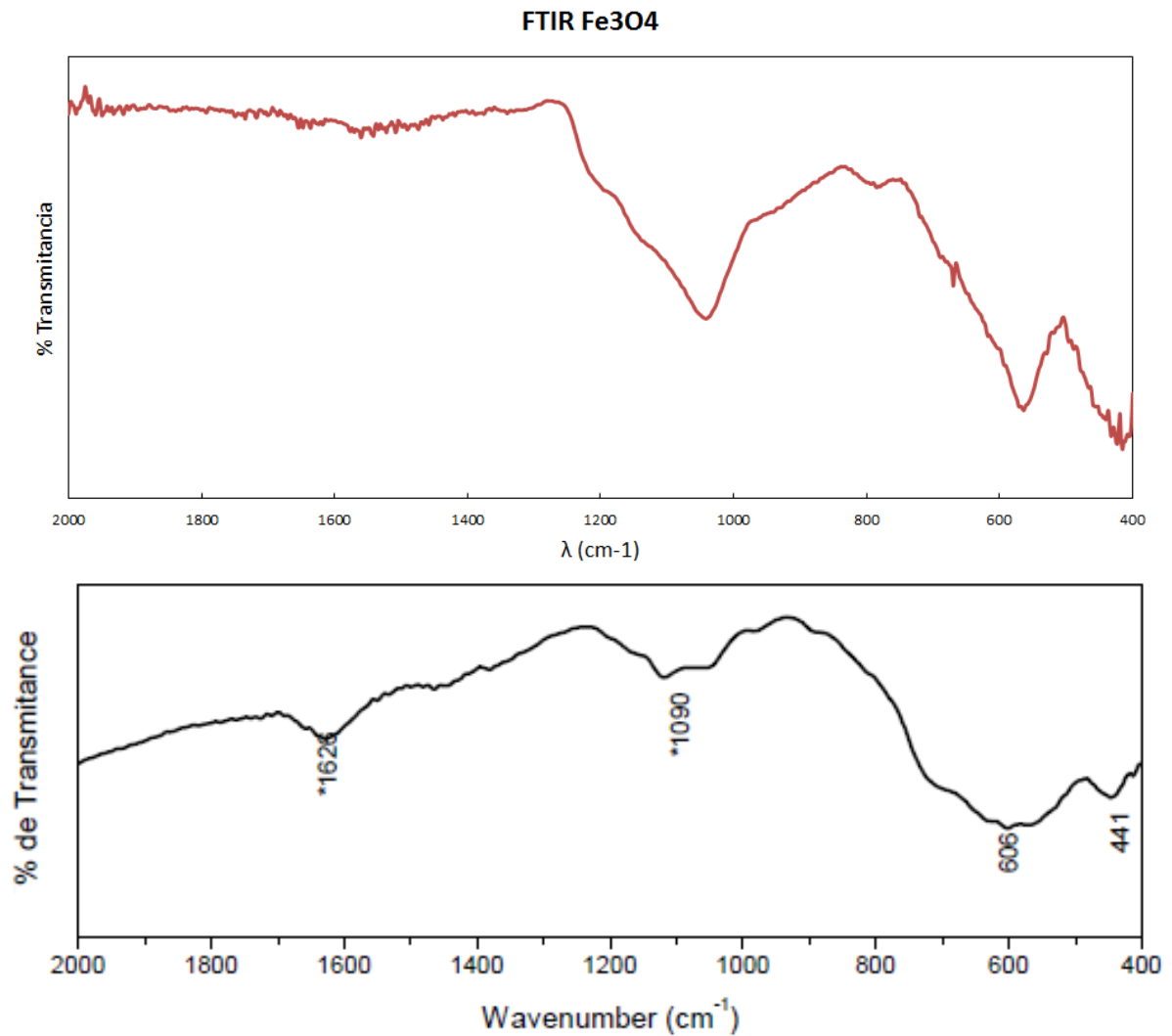


Figura 4.8. Comparación diagramas FTIR Fe₃O₄, el superior experimental, el inferior reportado por Perla E. García Casillas *et al.* (Fuente Superior: elaboración propia. Fuente inferior: Perla E. García Casillas, Claudia A. Rodriguez Gonzalez , Carlos A. Martínez Pérez. Infrared Spectroscopy of Functionalized Magnetic Nanoparticles. Materials Science, Engineering and Technology. 2012: 405-420)

Los resultados obtenidos mediante FTIR de las MNPs@NH₂ y MNPs@COOH fueron:

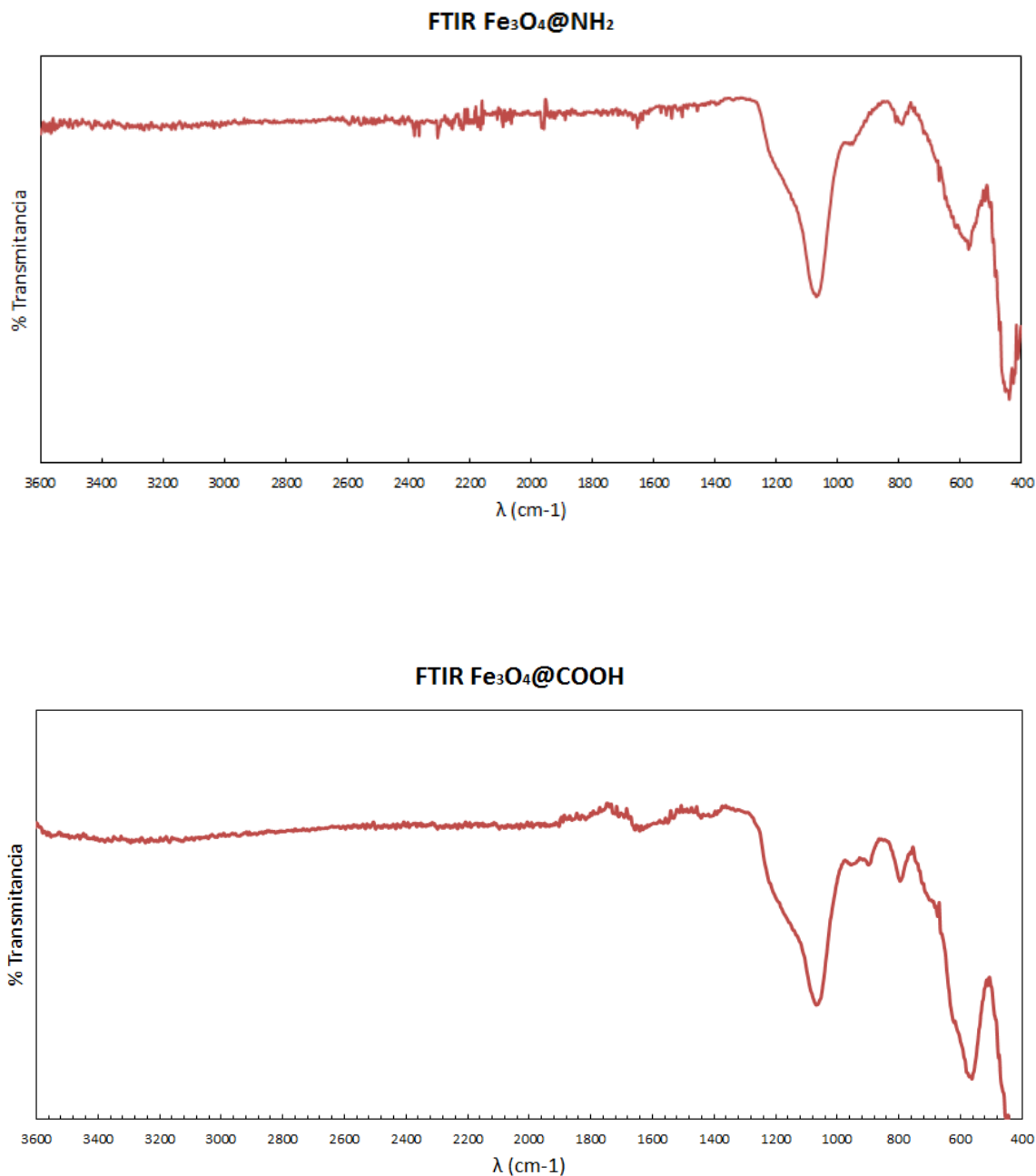


Figura 4.9. Diaframas FTIR para Fe₃O₄@NH₂ y Fe₃O₄@COOH. (Fuente: Elaboración propia, a partir de los resultados obtenidos por el equipo SHIMADZU Fourier Transform Infrared Spectrophotometer FTIR-8400S, Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares de la ULL).

Estos resultados se analizan en el apartado “ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES”. Sin embargo, los datos de absorbancia de la espectroscopia por ultravioleta-visible de cada uno de las funcionalizaciones no muestran una zona determinada de contraste, aunque se pueden identificar diferencias en las curvas absorbancia-longitud de onda como se representa en la Figura 4.10.

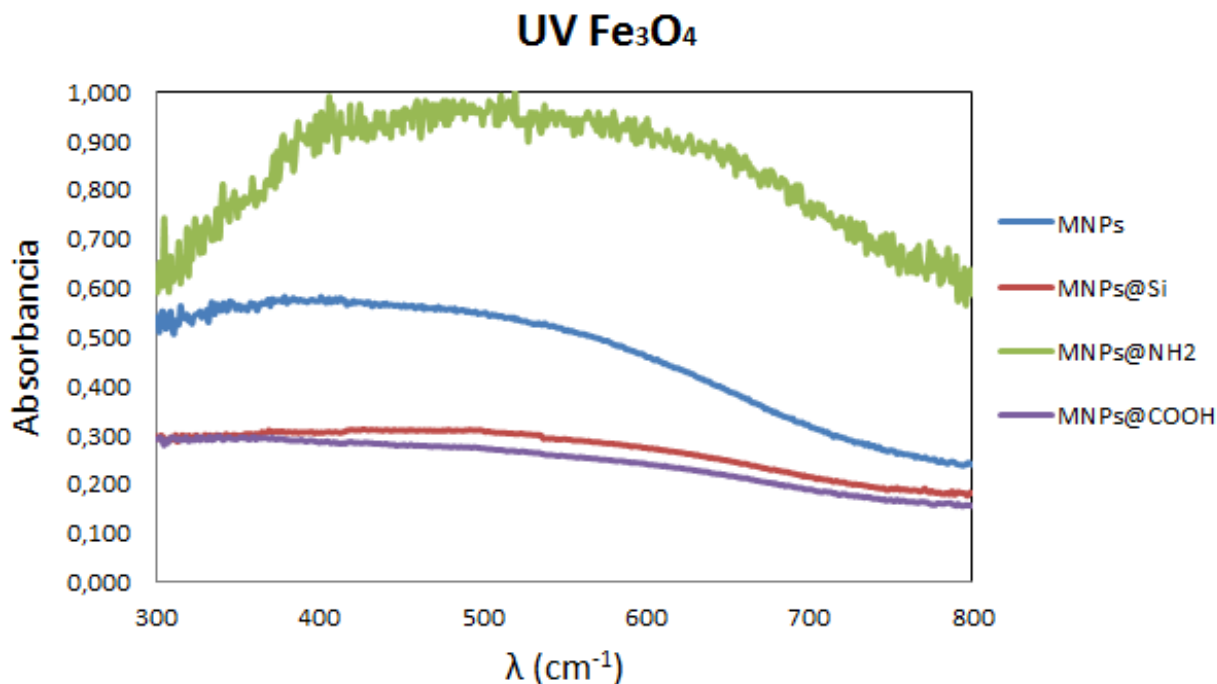


Figura 4.10. Representación de la absorbancia a radiaciones de longitudes de onda ultravioleta-visible de nanopartículas de hierro y sus diferentes funcionalizaciones. (Fuente: Elaboración propia, a partir de los resultados obtenidos por el equipo SHIMADZU UV-2450, Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares de la ULL).

Para asegurar la correcta funcionalización de las mismas fue necesaria la caracterización de las MNPs mediante XPS, detectando la presencia de los elementos N y Si, tal y como se muestra en la Figura 4.11.

Para terminar de caracterizar la capa de COOH y comprobar la presencia de las sucesivas capas superpuestas sobre las MNPs, se realizó un estudio de AFM de las Fe₃O₄@NH₂ y Fe₃O₄@COOH. Los resultados, presentados en la Figura 4.12, indican un tamaño promedio de las nanopartículas funcionalizadas con grupo amino de $14,81 \pm 1,62$ nm, mientras que las partículas recubiertas con el grupo carboxilo alcanzan los $17,07 \pm 2,03$ nm.

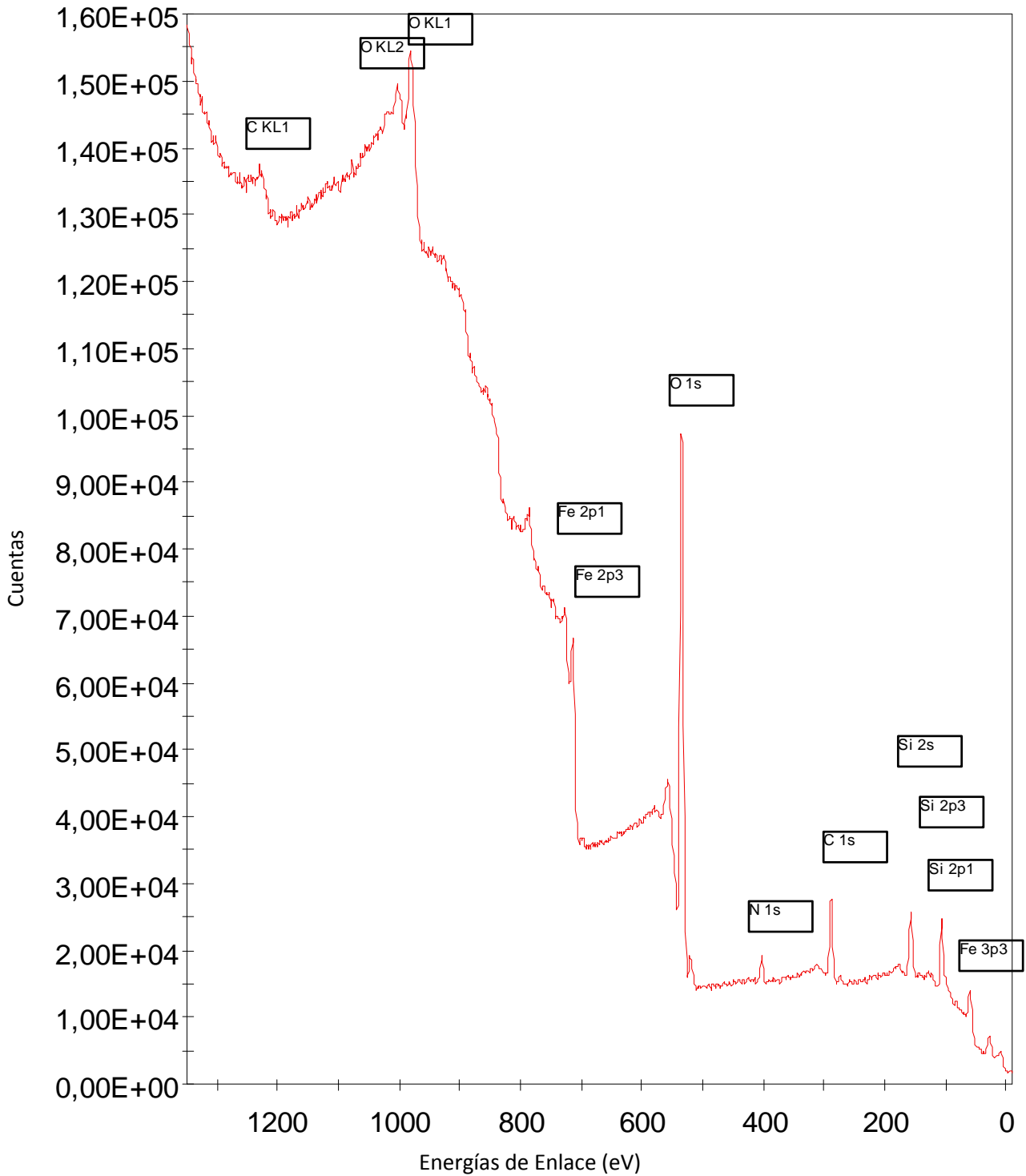


Figura 4.11. Gráfico de la caracterización mediante XPS, cuentas frente a energías de enlace identificando los elementos presentes. (Fuente: Resultado obtenido del servicio del SEGAI SMAS, Sistema Multitécnica de Análisis de Superficies, equipo XPS).

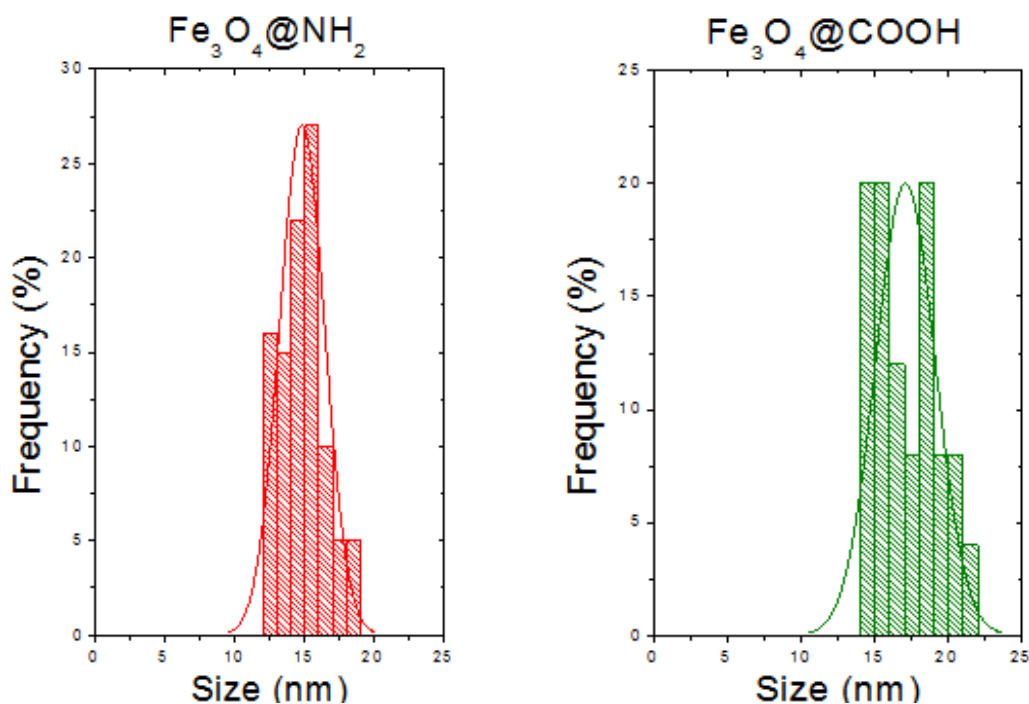


Figura 4.12. Gráfico de la frecuencia en función de la distribución de tamaños de las MNPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NH}_2$ (izq.) y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COOH}$ (drcha.). (Fuente: Resultados obtenidos por el Servicio de Microscopía de Fuerzas Atómicas del SEGAI, representados y modificados con el programa Microcal Origin).

4.3 Síntesis de estructuras core-shell

En la primera síntesis 6 mg de las MNPs@COOH fueron dispersadas en 5 mL de DMF, 30 minutos sonicando mediante ultrasonido. Estas nanopartículas se añadirán al proceso de reacción convencional del MOF-801. De esta forma, siguiendo el procedimiento propuesto por Omar M. Yaghi et al. [7], 0,058g de Ácido Fumárico se disolvieron en 5 mL de DMF y se añadieron a la disolución anterior, sonicando la mezcla resultante durante 10 min. Otra disolución de 0,161 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y 0,7 mL de ácido fórmico fue preparada añadiendo 2 mL de DMF y agitación. Finalmente el preparado de zirconio se añade gota a gota a la disolución de fumárico y se mantiene en el horno a 100°C durante 24 h. En las primeras pruebas realizadas, aunque el MOF parece crecer sobre las nanopartículas, que quedan en el interior de la estructura, el conjunto no presenta magnetismo.

4.4 Bibliografía

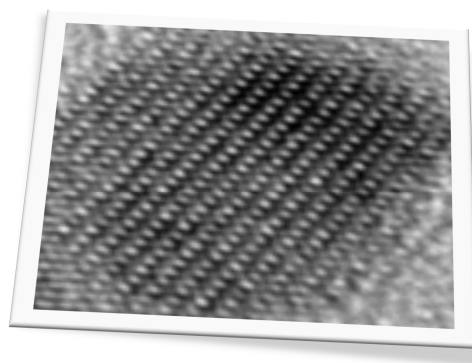
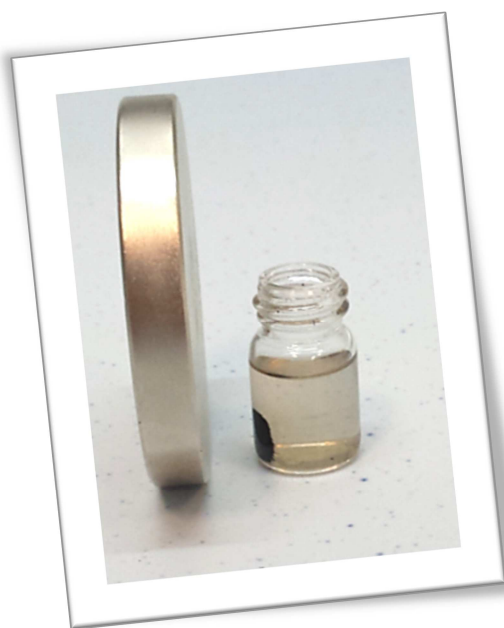
- [1] Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt, Pieter Stroeve. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles. *Chem Mater.* 1996; 8: 2209-2211.
- [2] Abbas mohammadia, Mehdi barikanib. Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles coated with thiodiglycol. *Materials characterization.* 2014; 90: 88–93.
- [3] Zhifei Wang, Huishi Guo, Yinglei Yu, Nongyue He. Synthesis and characterization of a novel magnetic carrier with its composition of Fe₃O₄/carbon using hydrothermal reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2006; 302: 397-404.
- [4] Yu Guan, Cheng Jiang, Chaofan Hu, Li Jia. Preparation of multi-walled carbon nanotubes functionalized magnetic particles by sol–gel technology and its application in extraction of estrogens. *Talanta.* 2010; 83: 337–343.
- [5] Yan- F enghuang, Ya- Fan wang , Andxiu - Pingyan. Amine-Functionalized Magnetic Nanoparticles for Rapid Capture and Removal of Bacterial Pathogens. *Environ. Sci. Technol.* 2010; 44: 7908–7913.
- [6] Slavko Kralj, Miha Drogenik Darko Makovec. Controlled surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles with terminal amino and carboxyl groups. *J Nanopart Res.* 2011; 13: 2829–2841.
- [7] Hiroyasu Furukawa, Felipe Gandara, Yue-Biao Zhang, Juncong Jiang, Wendy L. Queen, Matthew R. Hudson, Omar M. Yaghi. Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2014; 136: 4369–4381

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE LOS

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN



ULL

Universidad
de La Laguna

MATMOL

Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares

5.1 Evaluación de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄

Analizando los tamaños obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión y microscopía de fuerzas atómicas se estima que el tamaño aproximado de las nanopartículas sintetizadas abarca entre los 8 y 13 nm aproximadamente, detectándose nanopartículas en torno a los 8 nm al medir los resultados de las partículas obtenidas mediante TEM con el programa Gatan DigitalMicrograph (ver Figura 5.1) y siendo el diámetro de partícula promedio por AFM de $11,28 \pm 1,63$ nm.

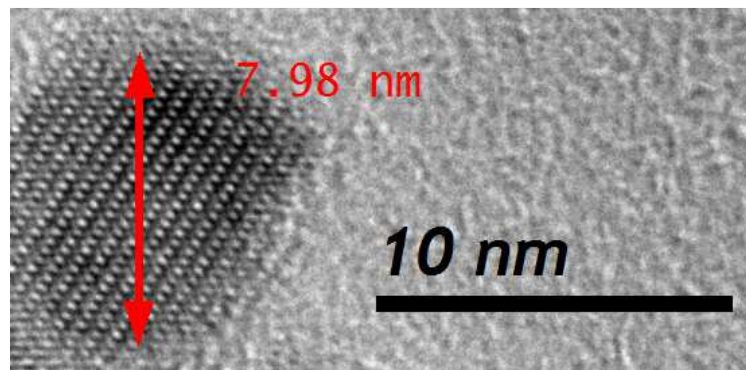


Figura 5.1. Imagen escalada de nanopartícula Fe₃O₄ (Fuente: elaboración propia, modificación imagen TEM mediante programa Gatan Digital Micrograph).

El diámetro señalado en otras publicaciones, aunque varía según la temperatura, agitación y pH, se distribuye entre los 8 y 20 nm, aunque la mayoría adquieren dimensiones entre los 8 y 12 nm, por lo que se concluye que las partículas sintetizadas presentan el diámetro adecuado y habitual de las nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄. Con este tamaño reducido se asegura la característica superparamagnética de las nanopartículas, que resulta en la súbita magnetización de las mismas ante campos magnéticos externos [1, 2, 3]. Una última comprobación se puede llevar a cabo estimando el tamaño de partícula a partir del difractograma experimental (Figura 4.6, ver el apartado anterior) y la Ecuación De Scherrer. Si suponemos un factor de forma de 0,94 (cercano a la unidad) se obtiene la Ec 5.1 [4]:

$$D_P = \frac{0,94 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (\text{Ec 5.1})$$

Para una longitud de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (Cu), se busca en la Figura 4.6 el mayor pico y se determina el ángulo de incidencia θ y el ancho de pico a mitad de altura con respecto al valor máximo β , con la ayuda del programa FullProf Suite, programa de análisis cristalográfico [5], calculando mediante la Ec. Scherrer el diámetro de partícula D_p . El resultado estimado coincide con el caracterizado anteriormente.

$$2\theta = 35,5$$

$$\theta = 17,75$$

$$\beta = 35,88 - 35,09 = 0,79$$

$$D_p = 10,64 \text{ nm}$$

Las nanopartículas sintetizadas mediante las técnicas de microfluidos se analizan también y no muestra mejoras significantes en cuanto a la distribución de tamaños, formas y agregaciones que las creadas por el método tradicional (Figura 5.2). Como además el procedimiento es más complejo y costoso se descarta en futuras síntesis.

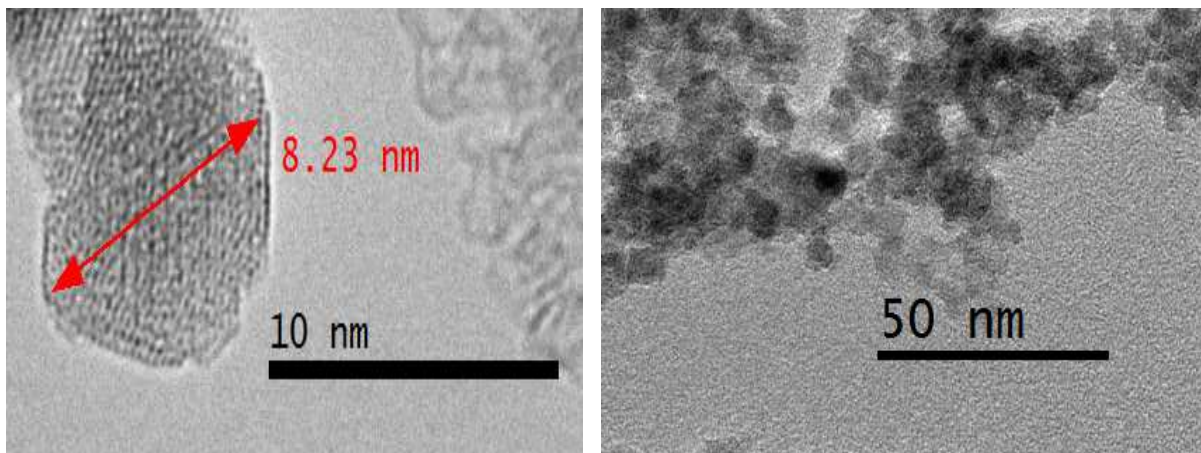


Figura 5.2. Imágenes TEM de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas por técnicas de microfluidos: A la izquierda se mide el tamaño aproximado (y promedio) de sus partículas, a la derecha se recoge la presencia de aglomerados por dicho método (Fuente: elaboración propia, modificación imágenes TEM mediante el programa Gatan Digital Micrograph).

Estas aglomeraciones podrían deberse simplemente a que cuando se seca el disolvente a la hora de realizar la medida las MNPs se depositan unas sobre otras, o que al incidir la radiación sobre la muestra en el TEM se excitan y se aglomeran, o que es la forma habitual de las MNPs en disolución. Al tratar de neutralizar las cargas de las MNPs y dispersarlas mediante CTAB [6,7] para medir realmente su tamaño, se aprecian aglomerados como las que

aparecen en la Figura 5.3, por lo que el CTAB se concluye que actúa sobre el conjunto de nanopartículas. Además la funcionalización con CTAB complicaría la posterior funcionalización prevista por lo que se descartó este paso en síntesis posteriores. Esto llevaría a la hipótesis que las nanopartículas se encuentran aglomeradas en disolución, sin embargo en la prueba realizada mediante AFM se obtienen tamaños promedios de nanopartículas de $11,28 \pm 1,63$ nm. En este mismo sentido el Zetasizer recoge nanopartículas de grandes dimensiones, en torno a los 300 y 1000 nm para las MNPs, muy superior de los resultados esperados inicialmente sin embargo el equipo Zetasizer emplea en sus caracterizaciones campos eléctricos que podrían afectar a la dispersión de las MNPs, siendo atraídas por dichos campos y agregándose, por lo que se han descartado los resultados del Zetasizer. Por lo tanto, entre las pruebas realizadas por TEM, AFM y la estimación por la ecuación de Scherrer, se concluye que las nanopartículas de Fe_3O_4 tienen un rango de tamaño aproximado entre los 8 y 12 nm.

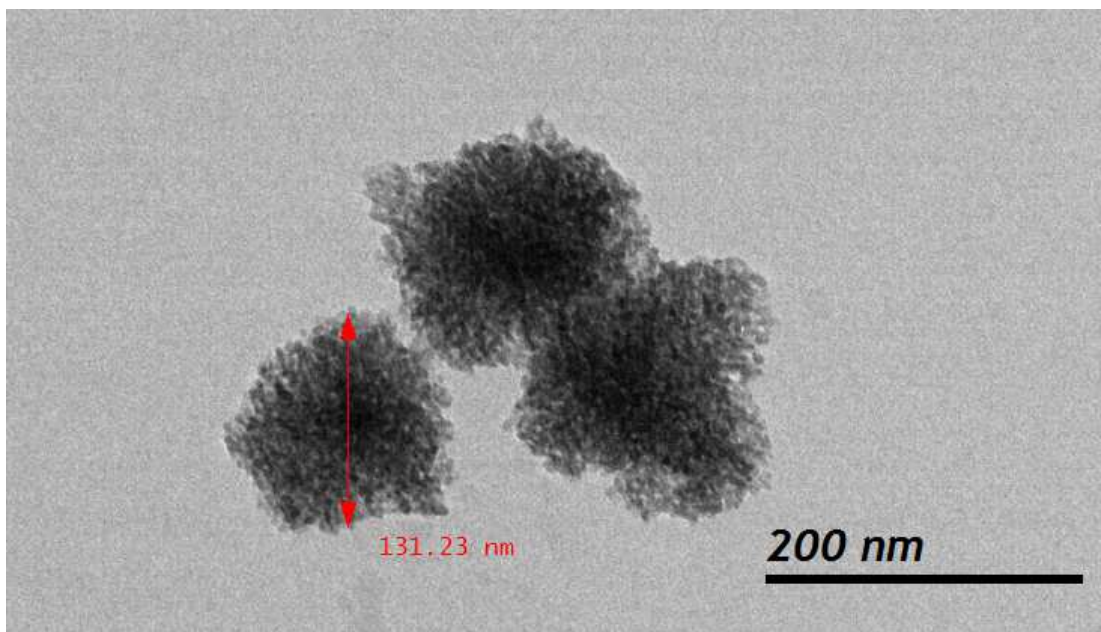


Figura 5.3. Imagen TEM de aglomeraciones de MNPs por CTAB (Fuente: elaboración propia, modificación imagen TEM mediante el programa Gatan Digital Micrograph).

En cuanto a la evaluación de las MNPs en relación a su composición se ha determinado, en una primera comparación con un difractograma teórico, que se trata de Fe_3O_4 . Superponiendo ambos diagramas se consigue comparar exactamente la disposición de los picos en función del ángulo de radiación incidente, Figura 5.4.

Difractograma Teórico frente Experimental Fe_3O_4

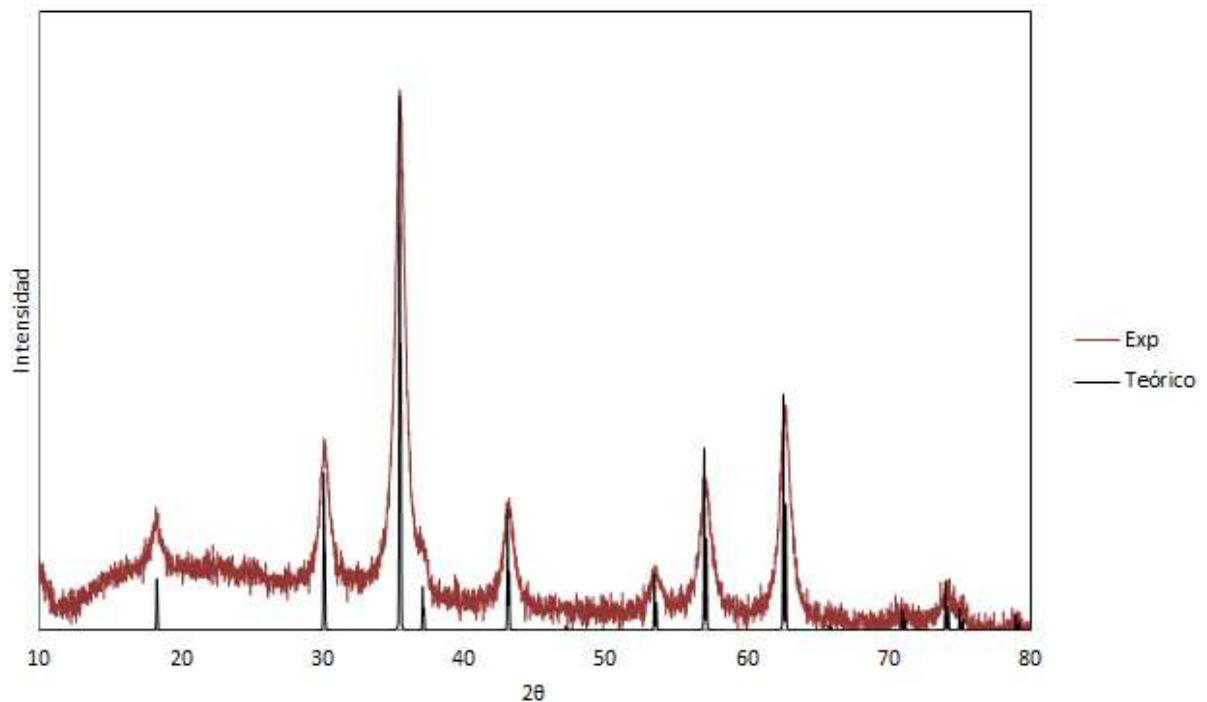


Figura 5.4. Representación superpuesta de difractogramas teórico y experimental (Fuente: elaboración propia, difractograma teórico obtenido mediante programa FullProf Suite y difractograma experimental a partir de la representación de los datos de equipo difracción para muestras en polvo X'PERT del SIDIX-SEGAI)

Cada uno de los picos se produce por la difracción de diferentes planos y, tal y como se expone en el documento de Metodología, son los planos de las red FCC cristalina que cumplen h^2+k^2 , k^2+l^2 , h^2+l^2 , ordenados de menor a mayor ángulo de incidencia los planos que hagan $N^2 = d^{*2} = 1/d^2$ cada vez mayor. De esta forma, y comparando con resultados obtenidos en otras publicaciones (ya que existen ausencias de planos) se indexan los diferentes planos en el difractograma experimental, véase Figura 5.5 [1,8]. Para ello se puede comprobar que cada uno de los planos corresponde con el ángulo de incidencia, a partir de la ecuación modificada de la Ec. 5.2

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Donde,

θ : ángulo incidencia

λ : longitud de onda de radiación ($\text{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$)

a : distancia interplanar celda unidad, para la $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 8,397 \text{ \AA}$

h, k, l : coordenadas planares

Plano h,k,l	2θ (grados)
1,1,1	18,27
2,2,0	30,06
3,1,1	35,41
2,2,2	37,04
4,0,0	43,04
4,2,2	53,39
5,1,1	56,91
4,4,0	62,49

Tabla 5.1. Resolución Ec. 5.2 para los diferentes planos se calculan los ángulos en los que deben aparecer los picos de difracción para una a teórica (Fuente: elaboración propia).

Los resultados obtenidos se ajustan bastante a este patrón de difracción, por lo que podemos definir los planos.

Difractograma Experimental Indexado Fe_3O_4

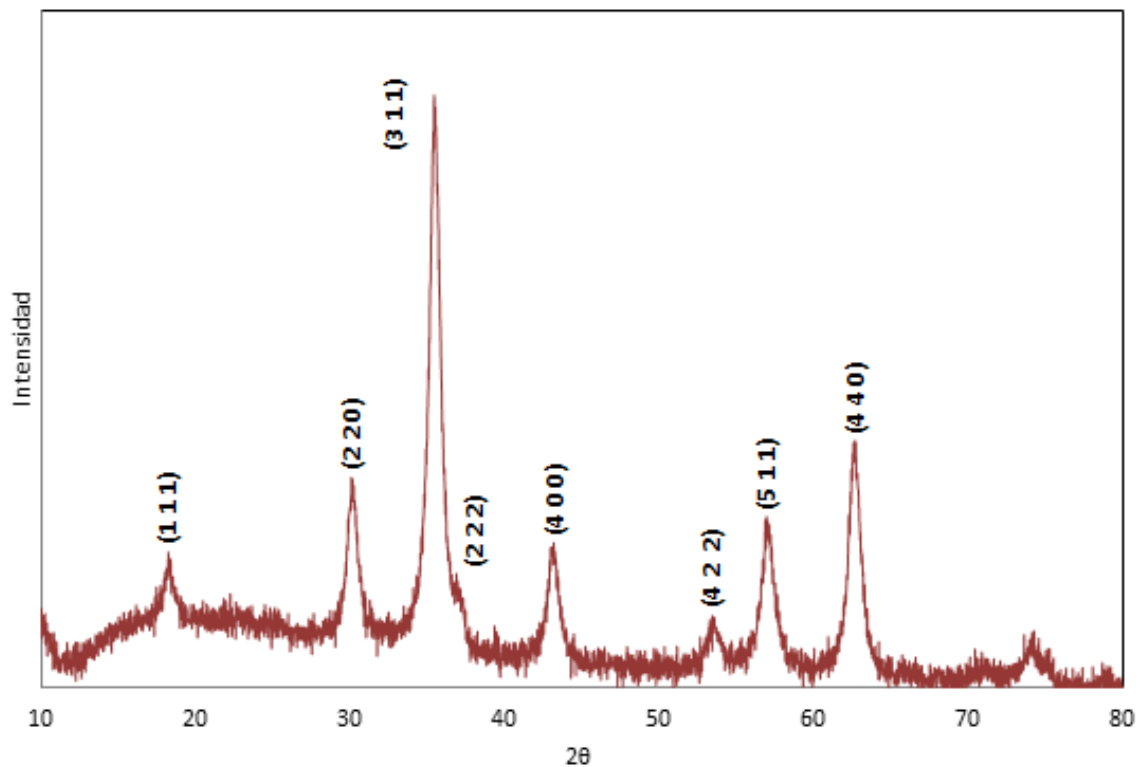


Figura 5.5. Representación del difractograma indexado de las MNPs (Fuente: elaboración propia, representación de los datos de equipo difracción para muestras en polvo X'PERT del SIDIX-SEGAI)

Así mismo, con los resultados experimentales se puede estimar un parámetro de la red cúbica a teórico. Para ello se despeja de la Ec. 5.2 la variable a y se sustituyen los valores de ángulos de incidencia (tomados de la gráfica, con la ayuda del programa FullProf Suite) y planos

experimentales. Para cada familia de planos se estima un parámetro de red (Tabla 5.2), aplicando por ejemplo la media aritmética se consigue un promedio de a de las nanopartículas de Fe_3O_4 estudiadas.

Plano h,k,l	2 θ (grados)	a (Å)
1,1,1	18,24	8,414
2,2,0	30,16	8,371
3,1,1	35,41	8,397
2,2,2	37,05	8,395
4,0,0	43,09	8,387
4,2,2	53,43	8,391
5,1,1	56,96	8,391
4,4,0	62,52	8,394

Tabla 5.2. Resolución Ec. 5.2 del parámetro a para planos y ángulos de incidencia experimentales dados (Fuente: elaboración propia)

a medio = 8,393 Å, prácticamente igual que el valor teórico: 8,394 Å [9].

5.2 Evaluación de nanopartículas magnéticas funcionalizadas: $\text{Fe}_3\text{O}_4@Si$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@NH_2$, y $\text{Fe}_3\text{O}_4@COOH$

En los primeros experimentos, tal y como se explica en los apartados de Metodología, y Trabajo Experimental y Resultados, se empleó en el proceso de silanización TMOS en lugar de TEOS. En dichas reacciones se obtiene como producto un sobrenadante que posee la mayoría de nanopartículas dispersas, las cuales han perdido su propiedad magnética. Es por ello que se procede a trabajar con TEOS, sin caracterizar las pocas MNPs que se podían recolectar. Además, el cambio que se introduce cuando se trabaja con TMOS en vez de TEOS en la escala nanométrica ya ha sido reportado en otras publicaciones [10]. Al emplear TEOS los resultados mejoran significativamente. Cuando se caracterizan las MNPs mediante TEOS, se puede apreciar una ligera capa que recubre la superficie de la partícula, aunque al ser un compuesto amorfo no se aprecia con claridad (ver Figura 5.6). El tamaño, dependiendo de la zona en la que se mida, varía entre 1 y 2 nm, semejante a los recubrimientos de 1 nm que se estudian en la publicación de Slavko Kralj et al. [11].

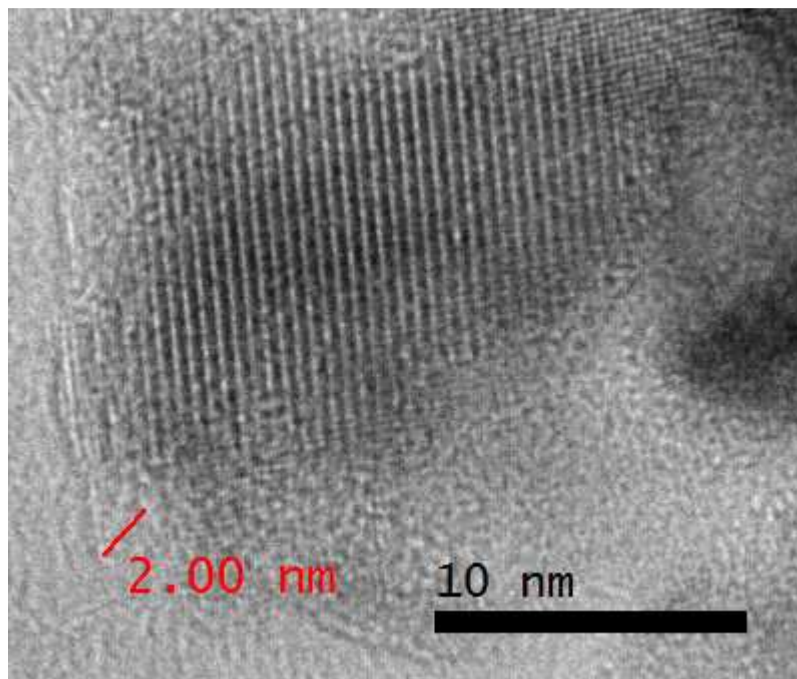


Figura 5.6. Imagen TEM de MNPs@Si con TEOS. (Fuente: elaboración propia, modificación imagen TEM mediante el programa Gatan Digital Micrograph).

Se comentó en el apartado de Trabajo Experimental y Resultados que la caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible no fue definitiva, aunque se apreciaban pequeñas diferencias en las curvaturas de las representaciones de cada funcionalización. Sin embargo, más trascendente fue el análisis mediante FTIR. Los resultados obtenidos se analizan con la ayuda del libro de D.A Skoog *et al.* [12], en el cual aparecen figuras en las que se pueden identificar grupos funcionales orgánicos a partir de la disposición de los picos con respecto a las longitudes de onda, de forma que:

- Aminas Primarias: pico intensidad media entre 3200 y 3500 cm^{-1} , pico intensidad fuerte entre 1550 y 1650 cm^{-1} , pico intensidad media 1025 y 1125 cm^{-1} , pico intensidad alta entre 700 y 900 cm^{-1} .
- Ácidos Carboxílicos: pico ancho intensidad media entre 2900 y 3300 cm^{-1} , pico intensidad fuerte entre 1650 y 1750 cm^{-1} , pico intensidad media entre 1350 y 1450 cm^{-1} , pico intensidad fuerte entre 1200 y 1300 .

A continuación se analizan las gráficas de MNPs@NH₂ y MNPs@COOH para comprobar que aparecen las bandas especificadas anteriormente, de esta forma se obtiene:

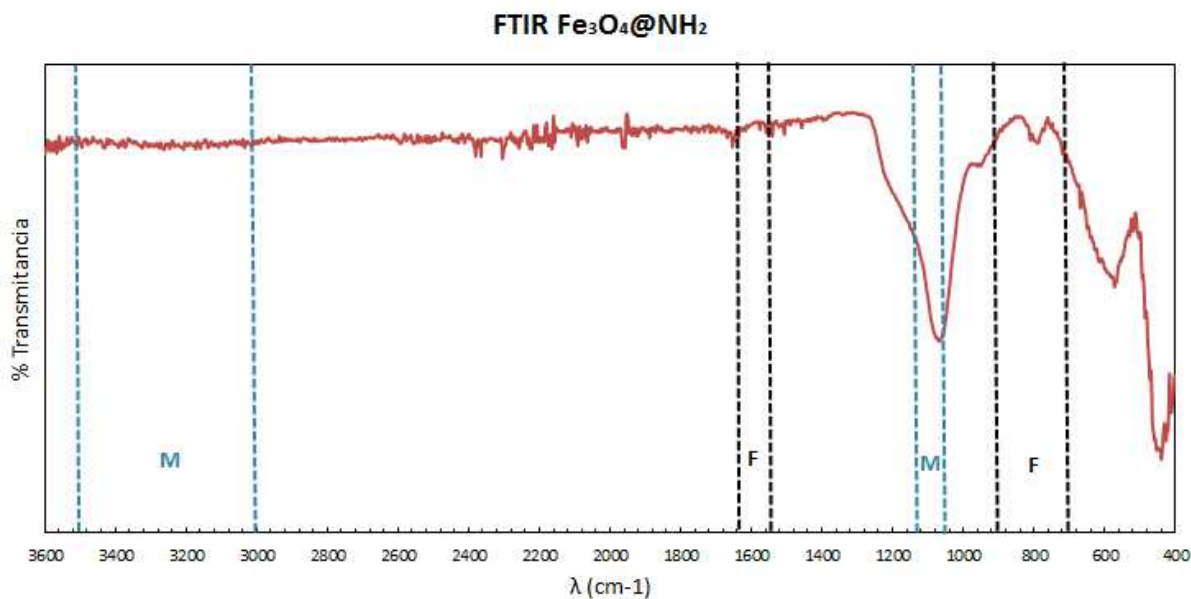


Figura 5.7. Representación de datos FTIR de $\text{MNP}@NH_2$, con identificación de zonas en las que teóricamente se disponen los picos de intensidad media (M, azul) y picos de intensidad fuerte (F, negro)

En la representación de las nanopartículas con grupo amino, se aprecia que los picos están presentes dentro de las zonas indicadas o en sus proximidades. Debido a que la cantidad de grupos funcionales amino en función del resto de nanopartícula debe ser baja, domina la intensidad de los picos de Fe_3O_4 , y esto hace que los picos de las aminas primarias sean más débiles. Lo mismo ocurre con las $\text{MNP}@COOH$, en su gráfica se aprecia cómo aunque algunos picos se sitúan fuera de las bandas, están muy próximos a las mismas (Figura 5.8). Aunque se aparecen diferencias significativas con respecto a las nanopartículas de Fe_3O_4 puras, la prueba no es totalmente concluyente, por lo que con estos resultados no se podría determinar si las nanopartículas están correctamente funcionalizadas. Para ello fue necesaria una caracterización mediante XPS.

El análisis mediante XPS, tal y como se especifica en la gráfica recogida en el apartado Trabajo Experimental y Resultados, confirma la presencia de Si y NH_2 en un análisis realizado de las $\text{Fe}_3\text{O}_4@COOH$, ya que estas presentan todas las funcionalizaciones y por tanto todos los elementos posibles de cada una de las capas. Se concluye de esta última prueba, junto con las anteriores que las nanopartículas están correctamente funcionalizadas en sus dos capas principales. La capa del grupo carboxílico, aunque parece que podría estar presente por la prueba de espectroscopia FTIR, no se puede afirmar completamente con las

intensidades de los picos obtenidos. Para ello fue necesaria una última funcionalización con AFM, en la que se trató de justificar la presencia de esa capa por el cambio de tamaño al realizar el último recubrimiento. Los resultados obtenidos determinan que las nanopartículas recubiertas con la última funcionalización presentan mayor tamaño que las MNPs@NH₂ y a su vez éstas superan en dimensión a las nanopartículas de Fe₃O₄ puras. Sin embargo, este tamaño está expuesto al error propio del equipo que modifica el tamaño real de las nanopartículas y a la posible contaminación de compuestos orgánicos presentes en el disolvente. Aun así existen diferencias de tamaño entre las diferentes nanopartículas, con una marcada tendencia ascendente con cada funcionalización, como se aprecia en la Tabla 5.3.

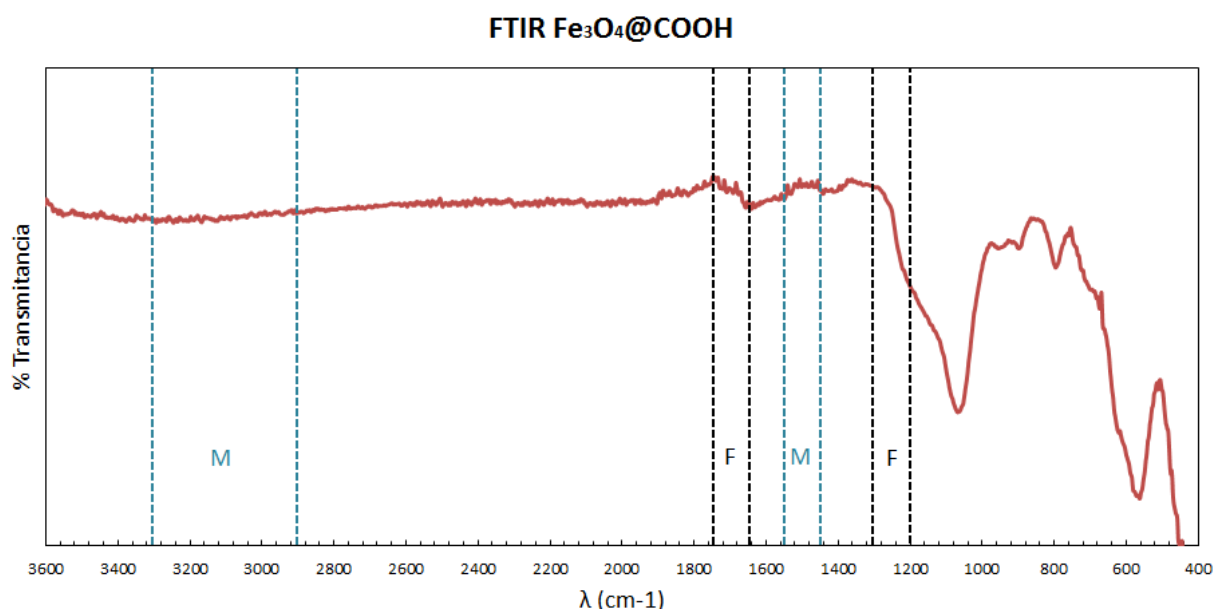


Figura 5.8. Representación de datos FTIR de MNPs@COOH con identificación de zonas en las que teóricamente se disponen los picos de intensidad media (M, azul) y picos de intensidad fuerte (F, negro)

Tipo de MNP	Tamaño aproximado (nm)
Fe ₃ O ₄	11,28 ± 1,7
Fe ₃ O ₄ @NH ₂	14,81 ± 1,62
Fe ₃ O ₄ @COOH	17,07 ± 2,03

Tabla 5.3. Tipos de MNP frente al tamaño aproximado determinado por AFM (Fuente: elaboración propia)

El resultado de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COOH}$ que aquí se expresa corresponde con la funcionalización del grupo carboxilato mediante el procedimiento de presíntesis APTES y ácido succínico, explicado en el apartado de “METODOLOGÍA”. Como la caracterización de esta capa indica que se ha funcionalizado correctamente, será esta la técnica que se empleará a partir de ahora, ya que evitamos un paso en el que intervienen en reacción las nanopartículas, evitando así pérdidas de rendimiento en el conjunto de funcionalizaciones.

5.3 Evaluación de estructuras core-shell

Los primeros intentos de sintetizar las estructuras Core-Shell a partir del recubrimiento de las $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COOH}$ no han dado resultados totalmente satisfactorios, si bien el MOF-801 se sintetiza como en ocasiones anteriores y se cree que en su interior se mantienen las MNPs, el conjunto del Core-Shell no reacciona ante estímulos magnéticos externos. Se ha probado solamente con las recubiertas con grupo carboxilato por ser las que teóricamente se deben enlazar a la estructura del MOF, por la sustitución de los grupos carboxilato del MOF-801 por los superficiales de las nanopartículas.

A pesar de esto, se cree que las MNPs si están correctamente funcionalizadas y que deben reaccionar con facilidad con el MOF por lo que se intentará insistir en la misma síntesis. En próximos estudios se pretende aumentar la concentración de nanopartículas presentes en la reacción como núcleos de crecimiento, aumentando posiblemente la magnetización del Core-Shell. Así mismo, se pretende seguir la misma síntesis utilizando el resto de nanopartículas funcionalizadas para comprobar su magnetización y capacidad de enlace con el MOF de manera experimental. Todos los compuestos obtenidos se caracterizarán para detectar cambios de la estructura con respecto al MOF original (sin el “Core” de nanopartículas).

Adicionalmente, se ha encontrado una publicación reciente (2015) de Wei Liu *et al.* [13] en la que las nanopartículas de Fe_3O_4 son funcionalizadas con los mismos grupos funcionales y son utilizadas para realizar un Core-Shell con un MOF, en este caso el UiO-66, en la que la estructura final no pierde la propiedad magnética. Las principales diferencias con respecto al proceso realizado es la ausencia en todas las síntesis de agitador magnético y la neutralización

mediante una disolución de HCl de las MNPs una vez son sintetizadas por co-precipitación. Este método también se piensa realizar y comparar con el desarrollado en este trabajo.

En un futuro no tan próximo, se pretende comenzar con el escalado del proceso, en el que se tratará en las primeras etapas de desarrollar en plantas piloto grandes cantidades de estas estructuras.

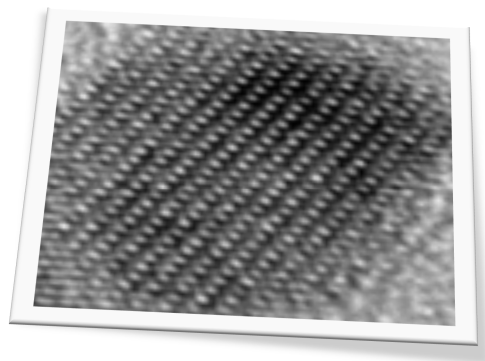
5.4 Bibliografía

- [1] Abbas Mohammadia, Mehdi Barikanib. Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles coated with thiodiglycol. *Materials characterization*. 2014; 90: 88–93.
- [2] Mingyuan Li et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2007; 80(2): 333-41.
- [3] Patricia Yareni Lara Rodríguez, Marleth Mena Montoya, Sugeheidy Yaneth Carranza Bernal, Marco Antonio Garrza Navarro, Moisés Hinojosa Rivera, Virgilio González González. Síntesis y caracterización de nanocompuestos magnéticos. *Ingenierías*. 2005; 29 (8): 47-51.
- [4] B.E. Warren. X-RAY DIFRACTION. New York: Addison-Wesley; 1990.
- [5] FullProf Suite crystallographic tool. [Consulta: 31 de mayo de 2015]. Disponible en: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [6] Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt, Pieter Stroeve. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles. *Chem Mater*. 1996; 8: 2209-2211.
- [7] Zhifei Wang, Huishi Guo, Yinglei Yu, Nongyue He. Synthesis and characterization of a novel magnetic carrier with its composition of Fe₃O₄/carbon using hydrothermal reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006; 302: 397-404.
- [8] Wei Cheng, Kaibin Tang, Yunxia Qi, Jie Sheng, Zhongping Liu. One-Step Synthesis of Superparamagnetic Monodisperse Porous Fe₃O₄ Hollow and Core-Shell Spheres. *Journal of Materials Chemistry*. 2010; 20: 1799-1805.

- [9] Isaac Nebot Díaz. Tesis Doctoral en química por la UJI: Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela $M^{II}Al_2O_4$, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica; 2001.
- [10] Dong Shin Yun, Hyun Jung Kim, Jung Whan Yoo. Preparation of Silica Nanospheres: Effect of Silicon Alkoxide and Alcohol on Silica Nanospheres. Bull. Korean Chem. Soc. 2005; 26 (12): 1927-1928.
- [11] Slavko Kralj, Miha Drogenik, Darko Makovec. Controlled surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles with terminal amino and carboxyl groups. J Nanopart Res. 2011; 13: 2829–2841.
- [12] D.A. Skoog, D.M. West. Análisis Instrumental. 2^{da} Edición. Méjico: Nueva Editorial Interamericana; 1984
- [13] Wenmin Zhang, Zhiming Yan, Jia Gao, Ping Tong, Wei Liu, Lan Zhang. Metal–organic framework UiO-66 modified magnetite@silicacore–shell magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction of domoic acid from shellfish samples. Journal of Chromatography A, 2015; 1400: 10–18.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES



ULL

Universidad
de La Laguna

MATMOL

Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares

6.1 Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer de este Trabajo Fin de Grado son las siguientes:

- ❖ Las nanopartículas magnéticas sintetizadas por el método convencional de co-precipitación son de magnetita Fe_3O_4 , presentan un diámetro entre los 8 y 12 nm y responden ante estímulos magnéticos externos con una súbita magnetización.
- ❖ Las técnicas de microfluidos no mejoran de manera significativa la dispersión y la homogeneidad de distribución de tamaños de las nanopartículas, pero complica la reacción y requiere mayor tiempo de síntesis. En las próximas investigaciones no se empleará este procedimiento.
- ❖ Se necesita utilizar TEOS en la silanización, de hecho es el compuesto empleado en todas las publicaciones. El TMOS podría influir directamente en la funcionalización de las mismas, provocando pérdida de magnetismo.
- ❖ El empleo del dispersante CTAB agrupa las nanopartículas, aunque la neutralización de las mismas mediante HCl podría ser interesante para mejorar el rendimiento de las funcionalizaciones.
- ❖ Se consigue funcionalizar las nanopartículas formando las estructuras de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NH}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COOH}$ siguiendo el procedimiento recogido en este trabajo.
- ❖ Con la cantidad de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COOH}$ utilizada en el crecimiento del MOF-801 por el procedimiento empleado, no se consigue que la estructura Core-Shell resultante sea magnética. El aumento de la concentración en la síntesis del MOF o la neutralización de las nanopartículas magnéticas tras la co-precipitación podrían ser aspectos determinantes en futuras investigaciones.

6.2 Conclusions

To sum up, the study carried out has allowed concluding:

- ❖ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesized by the conventional co-precipitation method have between 8 and 12 nm of diameter and they respond to external magnetic fields.
- ❖ The dispersion and homogeneity of size distribution of the nanoparticle is not improved by the techniques of microfluids, however it complicates the reaction and requires longer period of synthesis. In future researchs, this procedure will not be used again.
- ❖ It is necessary to use TEOS in the silanization, in fact this is the compound used in all publications. TMOS could influence the functionalization of them, causing loss of magnetism.
- ❖ The use of CTAB dispersant aggregate nanoparticles, although their neutralization by HCl could be interesting to improve the performance of the functionalizations.
- ❖ $\text{Fe}_3\text{O}_4@Si$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@NH_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@COOH$ structures are achieved by the functionalizations of the nanoparticles following the procedure set out in this work.
- ❖ With the amount of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ COOH$ used in the growth of MOF-801 by the procedure employed, the resulting Core-Shell structure is not magnetic. Increasing the concentration in the MOF synthesis or neutralizing magnetic nanoparticles after the co-precipitation could be important factors in future works.