

UCH-FC  
MAG-Q  
C 317  
C 1



Universidad de Chile  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Postgrado

**COMPLEJOS MACROMOLECULARES Fe-POLÍMERO  
COMO PRECURSORES EN ESTADO SÓLIDO DE  
MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DEL TIPO  
ÓXIDOS DE HIERRO**

*Tesis entregada a la Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial  
de los requisitos para optar al grado de  
Magíster en Ciencias Químicas*

**Facultad de Ciencias**

**Por Daniel Andrés Carrillo Agüero**

**Enero de 2014**

**Director de Tesis: Dr. Carlos Díaz Valenzuela**

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**INFORME DE APROBACIÓN**  
**TESIS DE MAGISTER**

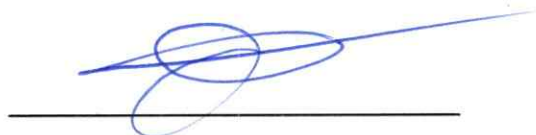
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el Candidato:

**DANIEL ANDRÉS CARRILLO AGÜERO**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 23 de Septiembre de 2013.

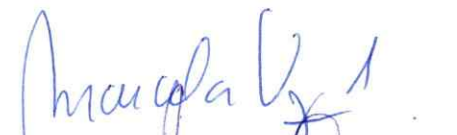
**Director de Tesis:**

Dr. Carlos Díaz Valenzuela



**Comisión de Evaluación de la Tesis:**

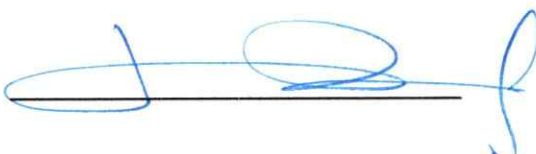
Dra. Marcela Urzúa Acevedo



Dr. Nicolás Yutronic Sáez



Dr. Jorge Pavez Irrazábal





Daniel Carrillo nació en 1988. Sus estudios fueron efectuados en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, donde obtuvo su grado académico de Licenciado en Ciencias con Mención en Química el año 2011, con una Unidad de Investigación relacionada con nanomateriales de cobre hechas de complejos organometálicos con matrices de sílice, en el laboratorio del Profesor Dr. C. Díaz. Durante el año 2012 y con el mismo académico, efectuó esta tesis. A la fecha se encuentra en su calidad de estudiante de Doctorado en Química trabajando en la síntesis de nanoestructuras de óxidos de lantánidos.

Agradezco la ayuda y el apoyo que he recibido del Prof. Dr. Díaz, junto con la estadía en su Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Nanoquímica; y por supuesto a mi Familia, mis amigos por sus palabras de aliento y fuerza, y a Dios por los dones que me ha otorgado en este trabajo.

# INDICE

INDICE DE TABLAS .....	v
INDICE DE FIGURAS .....	vi
GLOSARIO .....	ix
RESUMEN .....	x
ABSTRACT .....	xi
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN .....	1
1.1) Nanomateriales .....	1
1.2) Nanomateriales de Óxidos de Hierro .....	4
1.3) Métodos de Obtención de Nanomateriales de Óxidos de Hierro .....	6
1.4) PS-co-4-PVP y Quitosano como Molde y Estabilizador de Nanopartículas Metálicas .....	10
CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS .....	13
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS .....	14
3.1) Objetivos Específicos .....	14
CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS .....	15
4.1) Reactivos y Solventes Utilizados .....	15
4.2) Equipamiento para Síntesis, Tratamiento y Pirólisis de Compuestos Sintetizados .....	16
4.3) Síntesis y Tratamiento de Precursores .....	17
4.4) Pirólisis de Precursores .....	19
4.5) Caracterización de los Precursores .....	20
4.5.1) Espectroscopía Infrarroja .....	20
4.5.2) Difracción de Rayos X .....	20
4.5.3) Microscopía Electrónica de Transmisión .....	20
4.5.4) Microscopía Electrónica de Barrido .....	21

<b>CAPITULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>22</b>
<b>5.1) Síntesis y pirólisis de Quitosano·FeCl<sub>3</sub> (I, II) .....</b>	<b>22</b>
<b>5.2) Síntesis y pirólisis de Quitosano·FeCl<sub>2</sub> (III, IV) .....</b>	<b>29</b>
<b>5.3) Síntesis y pirólisis de PS-co-4-PVP·FeCl<sub>3</sub> (V, VI) .....</b>	<b>36</b>
<b>5.4) Síntesis y pirólisis de PS-co-4-PVP·FeCl<sub>2</sub> (VII, VIII) .....</b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES .....</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO 7: APENDICE .....</b>	<b>52</b>
<b>7.1) Análisis TG/DSC .....</b>	<b>52</b>
<b>7.2) Espectroscopía EPR .....</b>	<b>59</b>
<b>7.3) Espectroscopía UV-Visible .....</b>	<b>61</b>
<b>7.4) Curvas de Magnetización .....</b>	<b>63</b>
<b>CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>65</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Descripción del procedimiento de síntesis de los precursores (I) a (VIII), con las masas de reactivos utilizados y los respectivos productos.....	18
<b>Tabla 2.</b> Ángulos de incidencia $2\theta$ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos (I) <sub>P</sub> y (II) <sub>P</sub> .....	25
<b>Tabla 3.</b> Ángulos de incidencia $2\theta$ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos (III) <sub>P</sub> y (IV) <sub>P</sub> .....	32
<b>Tabla 4.</b> Ángulos de incidencia $2\theta$ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos (V) <sub>P</sub> y (VI) <sub>P</sub> .....	39
<b>Tabla 5.</b> Ángulos de incidencia $2\theta$ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos (VII) <sub>P</sub> y (VIII) <sub>P</sub> .....	47
<b>Tabla 6.</b> Rendimientos de coordinación para la formación de productos pirolíticos según precursores de relación molar sal/ligante 1:1 .....	58
<b>Tabla 7.</b> Valores reportados de factor $g$ para los precursores de relación molar sal/ligante 1:1.....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Relación gráfica que describe la Ley de Moore, respecto al tamaño de un transistor con el paso de los años.....	2
<b>Figura 2.</b> Diversos ejemplos de nanocompuestos.....	3
<b>Figura 3.</b> Formas comúnmente obtenidas de óxidos de hierro.....	5
<b>Figura 4:</b> Representación general de la fórmula de los precursores formados por quitosano y poli(estireno-co-4-vinilpiridina) con las sales de hierro trabajadas.....	11
<b>Figura 5.</b> Espectro IR del producto pirolítico (I) <sub>P</sub> .....	22
<b>Figura 6.</b> Espectro IR del producto pirolítico (II) <sub>P</sub> .....	23
<b>Figura 7.</b> Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (I) <sub>P</sub> .....	24
<b>Figura 8.</b> Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (II) <sub>P</sub> .....	24
<b>Figura 9.</b> Imágenes SEM del producto pirolítico (I) <sub>P</sub> .....	26
<b>Figura 10.</b> Imágenes SEM del producto pirolítico (II) <sub>P</sub> .....	27
<b>Figura 11.</b> Imágenes TEM del producto pirolítico (I) <sub>P</sub> obtenidas de dos distintas zonas...	28
<b>Figura 12.</b> Imágenes TEM del producto pirolítico (II) <sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos.....	28
<b>Figura 13.</b> Espectro IR del producto pirolítico (III) <sub>P</sub> .....	29
<b>Figura 14.</b> Espectro IR del producto pirolítico (IV) <sub>P</sub> .....	30
<b>Figura 15.</b> Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (III) <sub>P</sub> .....	31
<b>Figura 16.</b> Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (IV) <sub>P</sub> .....	31
<b>Figura 17.</b> Imágenes SEM del producto pirolítico (III) <sub>P</sub> .....	33
<b>Figura 18.</b> Imágenes SEM del producto pirolítico (IV) <sub>P</sub> .....	33



<b>Figura 19.</b> Imágenes TEM del producto pirolítico (III) <sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas.....	34
<b>Figura 20.</b> Imágenes TEM del producto pirolítico (IV) <sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos.....	35
<b>Figura 21.</b> Espectro IR del producto pirolítico (V) <sub>P</sub> .....	36
<b>Figura 22.</b> Espectro IR del producto pirolítico (VI) <sub>P</sub> .....	37
<b>Figura 23.</b> Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (V) <sub>P</sub> .....	38
<b>Figura 24.</b> Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (VI) <sub>P</sub> .....	38
<b>Figura 25.</b> Imágenes SEM del producto pirolítico (V) <sub>P</sub> .....	40
<b>Figura 26.</b> Imágenes SEM del producto pirolítico (VI) <sub>P</sub> .....	41
<b>Figura 27.</b> Imágenes TEM del producto pirolítico (V) <sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos.....	42
<b>Figura 28.</b> Imágenes TEM del producto pirolítico (VI) <sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos.....	43
<b>Figura 29.</b> Espectro IR del producto pirolítico (VII) <sub>P</sub> .....	44
<b>Figura 30.</b> Espectro IR del producto pirolítico (VIII) <sub>P</sub> .....	45
<b>Figura 31.</b> Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (VII) <sub>P</sub> .....	46
<b>Figura 32.</b> Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (VIII) <sub>P</sub> .....	46
<b>Figura 33.</b> Imágenes SEM del producto pirolítico (VII) <sub>P</sub> .....	48
<b>Figura 34.</b> Imágenes SEM del producto pirolítico (VIII) <sub>P</sub> .....	48
<b>Figura 35.</b> Imágenes TEM del producto pirolítico (VII) <sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos.....	49
<b>Figura 36.</b> Imágenes TEM del producto pirolítico (VIII) <sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas bajo diversos aumentos.....	50

<b>Figura 37.</b> Análisis TG/DSC para precursor (I).....	54
<b>Figura 38.</b> Análisis TG/DSC para precursor (III).....	55
<b>Figura 39.</b> Análisis TG/DSC para precursor (V).....	56
<b>Figura 40.</b> Análisis TG/DSC para precursor (VII).....	57
<b>Figura 41.</b> Espectros EPR para precursores de relación molar sal/ligante 1:1.....	60
<b>Figura 42.</b> Espectros UV-Visible de Reflectancia Difusa para Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoestructurado...	62
<b>Figura 43.</b> Curvas de magnetización para productos pirolíticos de precursores Fe(III)/Polímero, relación molar sal/ligante 1:1.....	64

## GLOSARIO

**(I):** Precursor  $\text{FeCl}_3$ ·Quitosano en relación Sal/Polímero 1:1

**(II):** Precursor  $\text{FeCl}_3$ ·Quitosano en relación Sal/Polímero 1:5

**(III):** Precursor  $\text{FeCl}_2$ ·Quitosano en relación Sal/Polímero 1:1

**(IV):** Precursor  $\text{FeCl}_2$ ·Quitosano en relación Sal/Polímero 1:5

**(V):** Precursor  $\text{FeCl}_3$ ·PS-co-4-PVP en relación Sal/Polímero 1:1

**(VI):** Precursor  $\text{FeCl}_3$ ·PS-co-4-PVP en relación Sal/Polímero 1:5

**(VII):** Precursor  $\text{FeCl}_2$ ·PS-co-4-PVP en relación Sal/Polímero 1:1

**(VIII):** Precursor  $\text{FeCl}_2$ ·PS-co-4-PVP en relación Sal/Polímero 1:5

**(NUMERO)<sub>P</sub>:** Productos pirolíticos de los precursores antes mencionados

**SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido

**TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión

**XRD:** Difracción en Polvo de Rayos X

**EDS:** Espectroscopía por Energía Dispersiva de Rayos X

**PS-co-4-PVP:** Co-polímero Poli(estireno-co-4-vinilpiridina)

## RESUMEN

En esta tesis se estudió la obtención de nanopartículas de óxidos de hierro a partir de un método en estado sólido que involucra el uso de complejos macromoleculares de Fe(III) y Fe(II), con una posterior pirólisis en estado sólido a 800°C. Los precursores macromoleculares de fórmulas  $ML_n \cdot$  Quitosano y  $ML_n \cdot$  PS-co-4-PVP,  $ML_n = FeCl_3$  y  $FeCl_2$  fueron preparados por reacción directa de  $FeCl_3$  o  $FeCl_2$  con el respectivo polímero en diversas relaciones molares  $ML_n$ /Polímero. Estos precursores fueron pirolizados al aire a 800 °C por 4 horas para posteriormente ser caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis por energía dispersiva de Rayos-X (EDS), Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), Espectroscopía Infrarroja (IR) y Difracción de Rayos X de Polvo. Para todos los casos se obtuvieron productos de fórmula  $Fe_2O_3$ , cuya morfología y tamaño de partículas dependen del precursor de hierro, el polímero y de las relaciones molares  $ML_n$ /Polímero utilizadas. En general, el co-polímero PS-co-4-PVP induce nanopartículas más pequeñas y con morfologías más definidas.

## ABSTRACT

In this thesis the obtaining of iron oxides nanoparticles by a solid-state method that involves the use of macromolecular Fe(III) and Fe(II) complexes with a subsequent solid-state pyrolysis at 800 °C was studied. The macromolecular precursors with formulas  $ML_n \cdot \text{Chitosan}$  y  $ML_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ ,  $ML_n = \text{FeCl}_3$  and  $\text{FeCl}_2$ , were prepared by direct reaction of  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{FeCl}_2$  with the corresponding polymer at different molar relations  $ML_n/\text{Polymer}$ . These precursors were calcinated in air at 800 °C for 4 hours to subsequently been characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-Ray spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy, Infrared Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Powder. In all the cases was obtained products of formula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , of which morphology and particle size depend on iron precursor, polymer and  $ML_n/\text{Polymer}$  molar relations are used for. In general, the PS-co-4-PVP co-polymer leads smaller and more defined nanoparticles.

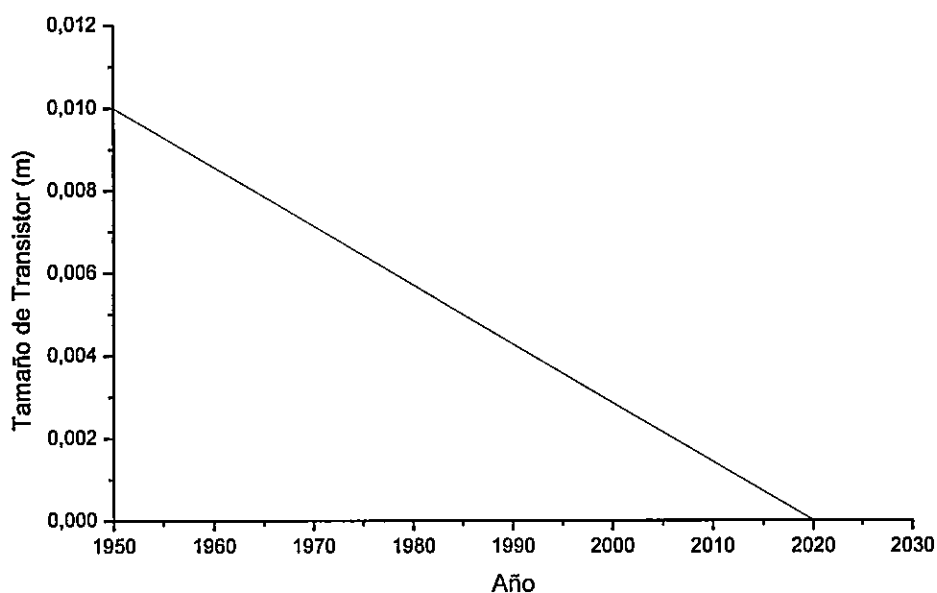
# CAPITULO 1: INTRODUCCION

## 1.1) Nanomateriales

Los nanomateriales son el principal objeto de estudio de la nanoquímica, en sus aspectos de síntesis, caracterización y sus propiedades físicas y químicas. Estos se definen como materiales que existen dentro de una escala dimensional entre 1 a 100 nm y se presentan en diversas formas: capas delgadas, puntos cuánticos, nanopartículas, hilos, barras, erizos, etc.<sup>[1,2]</sup>

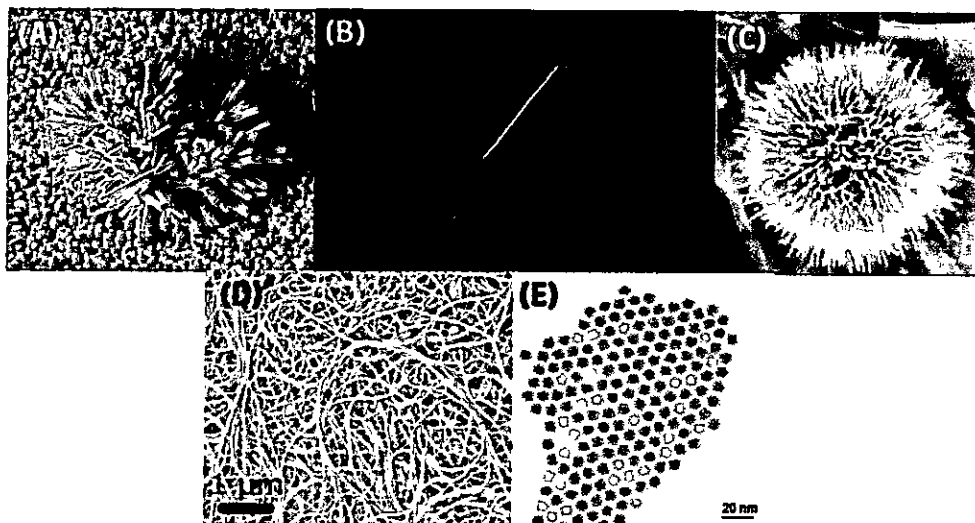
Históricamente ya existían compuestos formados y trabajados a escala nanométrica, tales como las nanopartículas de oro usadas por los chinos para darle a la porcelana un tono rojizo<sup>[1]</sup> y en la Europa medieval para la realización de vitrales, y los coloides de oro investigados por Faraday.<sup>[3,4]</sup>

Hoy en día los nanomateriales constituyen una investigación de frontera por sus amplias aplicaciones; desarrollo de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños que contienen semiconductores, catalizadores, transmisores y fijadores *in vivo* de drogas medicinales, producción de energía mediante celdas solares y celdas de combustible, etc. El tamaño de éstas sigue una tendencia a su disminución con respecto al paso del tiempo, así lo describe la Ley de Moore (ver Figura 1), formulada en 1965, la cual predice que los transistores disminuyen de tamaño en forma lineal y acelerada en cada 10 años<sup>[5]</sup>.



**Figura 1.** Relación gráfica que describe la Ley de Moore, respecto al tamaño de un transistor con el paso de los años.

El método más general para la preparación de nanomateriales se basa en la reducción de una, dos, o, las tres dimensiones de espacio a partir de un material de escala microscópica, según sea la forma que se busca obtener. Ejemplos de ello son las capas delgadas, en las cuales se reduce sólo una dimensión; los nanohilos que reducen dos dimensiones, manteniendo la tercera de ellas inalterable; y los puntos cuánticos, en donde se reducen las tres dimensiones de espacio<sup>[2]</sup>. Ejemplos de ello se muestran en la Figura 2.



**Figura 2.** Diversos ejemplos de nanocompuestos: A) nanobarras, B) nanocables, C) nanoerizos, D) nanotubos y E) puntos cuánticos.

Los nanomateriales poseen propiedades especiales distintivas del estado macro o microscópico, siendo la más evidente de ellas su propiedad óptica; a modo de ejemplo se dice que el material macroscópico de oro tiene su color amarillo “dorado”, mientras que el material nanométrico es de color rojo, debido a que los niveles electrónicos de energía se acercan al disminuir de tamaño. El punto de fusión<sup>[6]</sup> y las propiedades químicas también se modifican<sup>[7]</sup>, disminuyendo la temperatura y aumentando la reactividad de un material conforme disminuye su tamaño, respectivamente<sup>[8]</sup>. Otra propiedad, también importante, es la modificación de las características magnéticas<sup>[9]</sup>, mostrando superparamagnetismo en dicha escala.

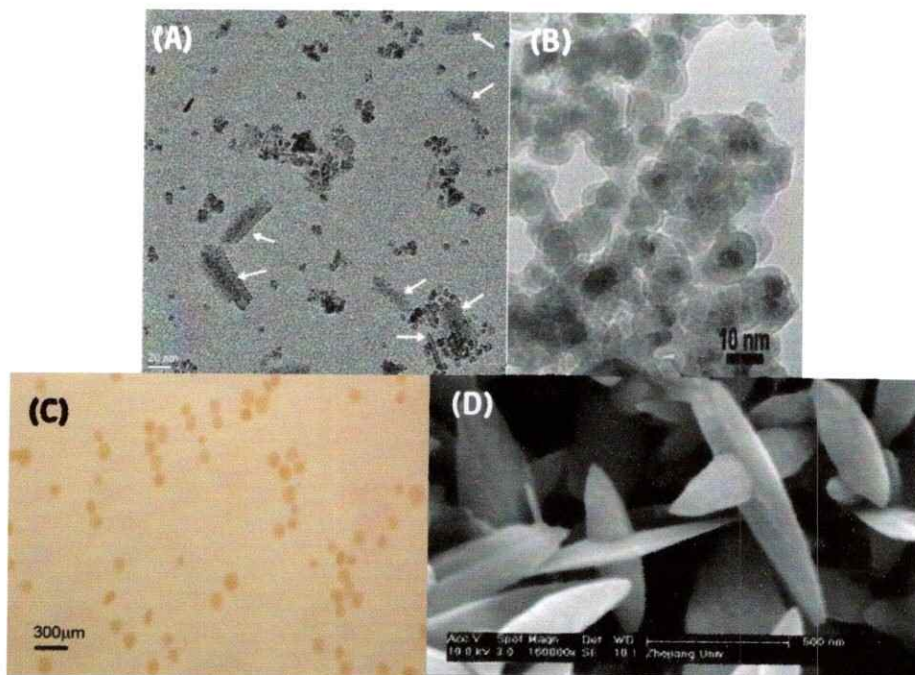


Una forma de clasificar los nanomateriales es de acuerdo a su composición química:

- Metálicas, tales como el Au, Ag, Pt, Pd, etc.
- Semiconductores, tales como el CdS, ZnS y CdSe
- Óxidos, tales como el SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc.
- Libres de oxígeno, tales como el SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y BN.

## 1.2) Nanomateriales de Óxido de Hierro

Son materiales que se encuentran en una escala de 1 a 100 nanómetros y que presentan por lo general en tres formas: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita  $\gamma$  y hematita  $\alpha$ ), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) y FeO (wüstita). También se puede presentar su forma hidroxílica FeOOH, que es mucho menos frecuente. Cristalinamente se encuentra en disposiciones romboédrica, cúbica y de espinela cúbica inversa. Se caracterizan por ser superparamagnéticos y demuestran un gran potencial de versatilidad en aplicaciones, tales como almacenamiento informático en terabits, catálisis de reacciones redox, de síntesis orgánicas o de descomposición, sensores y su reciente uso in vivo para aplicaciones médicas<sup>[10]</sup>.



**Figura 3.** Formas comúnmente obtenidas de óxidos de hierro: A) óxido de hierro amorfo; B,C) nanoesferas y D) nanoaviones de  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

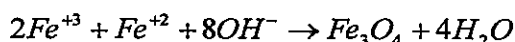
Esta versatilidad de aplicaciones antes mencionada se explica porque estos óxidos son fáciles de manipular, poseen un relativo bajo costo de producción, son no tóxicos y tienen un carácter amigable con el medio ambiente<sup>[11]</sup>.

Los principales métodos de síntesis para este tipo de nanomateriales son la co-precipitación, las microemulsiones y la descomposición térmica de precursores orgánicos, materia a discutir brevemente en la siguiente sección además de las diversas formas que se presentan, mostradas en la Figura 3.

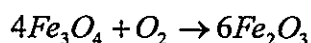
### 1.3) Métodos de Obtención de Nanomateriales de Óxidos de Hierro

La síntesis de nanomateriales de óxidos de hierro se ha realizado usando principalmente los métodos explicados a continuación.

El método más comúnmente usado es el de co-precipitación. Se trata de un método en solución donde se hace reaccionar una relación molar combinada de sales de Fe(II) y Fe(III) en conjunto con soluciones básicas de iones hidroxilo, o bien hidróxidos de Fe(II) y Fe(III) en medio acuoso dando como producto  $Fe_3O_4$ , un óxido de valencia mixta<sup>[10]</sup>:



La desventaja de este método es que debe realizarse a un pH controlado (que varía entre 8 a 14) y en un ambiente libre de oxígeno, de lo contrario este óxido pasa a ser  $Fe_2O_3$  mediante la siguiente ecuación<sup>[12]</sup>:



La principal ventaja de este método es que pueden ser sintetizadas nanopartículas con un alto rendimiento. No obstante, existe un control limitado de la distribución del tamaño de partículas debido a que sólo existen factores cinéticos que controlan el crecimiento del cristal. Entonces, para lograr un mejor control de tamaño de nanopartículas se toma en consideración al ajuste de pH, fuerza iónica, temperatura, naturaleza de las sales usadas, el uso de aniones quelantes orgánicos y/o agentes complejantes poliméricos de superficie además de la relación molar entre Fe(II) y Fe(III). Las etapas involucradas en este método son la nucleación (al inicio, que ocurre en el caso de que la solución de sal metálica alcance una sobresaturación crítica) y un lento crecimiento de los núcleos formados (por difusión de los solutos hacia la superficie del cristal); estas etapas deben ser

separadas para poder generar la monodispersión de las partículas formadas, así entonces la nucleación debe evitarse durante la etapa de crecimiento de los núcleos.

Un segundo método es el de microemulsión. En esencia, se trata de la técnica de co-precipitación, pero consta de una dispersión isotrópica de dos líquidos inmiscibles que se estabilizan por capas interfaciales en escala nanométrica, generando mezclas “aceite en agua” o “agua en aceite”, siendo esta última la más usada para sintetizar nanocompuestos. El propósito de este método es limitar el tamaño de las nanopartículas formadas con respecto a lo que se obtendría en el método de co-precipitación, puesto que se forman nanogotas esféricas del surfactante o de la fase acuosa (solución acuosa con los reactantes deseados, sal metálica y ligante) cuyo tamaño es regulado por el medio de mayor viscosidad en el que se encuentra. Para la formación de óxidos de hierro en este método se rigen las mismas condiciones experimentales que para el método de co-precipitación.<sup>[8]</sup>

El tercer método usado en solución es la descomposición hidrotérmal de precursores orgánicos. Si bien es cierto que existen más técnicas para sintetizar óxido de hierro nanométrico, ésta merece ser reconocida por su extensivo uso. Al formarse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como productos finales, con este método se logran nanopartículas muy pequeñas, siendo su máximo valor de 15 nm, confiriendo un excepcional control de tamaño y facilidad de dispersión, haciéndolos muy útiles para aplicaciones biomédicas tales como la imagenología por resonancia magnética<sup>[10]</sup> y mediciones magnetorelaxométricas para actividad inmunológica<sup>[13]</sup>. La base de este método es usar precursores orgánicos tales como  $\text{Fe}(\text{Cup})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  y  $\text{Fe}(\text{aac})_3$  en soluciones no acuosas a altas temperaturas y

acompañadas de surfactantes tales como ácido oleico o el ácido dimercaptosuccínico para culminar con un tratamiento a una temperatura no superior a 300 °C. Como opción está el uso de autoclaves y ambientes presurizados.<sup>[10]</sup>

Dentro de otros métodos usados que recurren a soluciones para la obtención de nanomateriales de óxidos de hierro se puede señalar la técnica Sol-Gel, que utiliza sales de Hierro en conjunto con fuentes de sílica en una reacción de hidrólisis y que requiere de un tratamiento posterior de calor (400 °C); el método de Polioles, que es una variante de la técnica Sol-Gel diferenciándose de éste por el uso de glicoles como solvente; síntesis en Inyección de Flujo (mezcla segmentada o continua de reactivos en un flujo laminar a un reactor capilar); métodos electroquímicos; método Aerosol/Vapor y de Sonólisis. Cabe destacar que estas últimas técnicas mencionadas deben entenderse como modificaciones drásticas de las condiciones planteadas del método de co-precipitación, que permiten depurar el tipo de compuestos formados además de generar un control más eficiente del tamaño de las nanopartículas sintetizadas.<sup>[10]</sup>

Se han informado pocos métodos de formación de nanopartículas de óxidos de hierro en estado sólido. Se destaca el uso de ferrocianuros<sup>[14, 15]</sup> que son descompuestos oxidativamente al aire a 160 °C, produciendo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo de tamaños entre 1 a 4 nm y que describe propiedades superparamagnéticas<sup>[14]</sup>; el uso de oxalato de hierro (II) dihidratado sujeto a descomposición al aire depositado en capas delgadas y calentados a 175 °C en diversos lapsos de tiempo, dando como productos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematita, probando que su acción catalítica se ve reforzada gracias a la estructura cristalina del compuesto<sup>[11]</sup>. Estos productos si se calientan a temperaturas superiores (máximo a 400 °C) pueden también disponerse en forma de nanopartículas huecas con una eficaz actividad

en procesos de adsorción-desorción<sup>[15]</sup>. Y finalmente se destaca el uso de pentacarbonilo de hierro oxidado con PyO y de acetato de hierro (II) en conjunto con surfactantes como ácido láurico y ácido oleico para ser calcinados a 120 y 250 °C respectivamente en diversos tiempos, dando como productos mezclas cristalinas de FeO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en diversas relaciones porcentuales de cuantitativas y formas estructurales tales como cubos y esferas con tamaños que fluctúan entre los 4 y 100 nm. En este trabajo, algunas muestras fueron probadas en calcinaciones por sobre los 600 °C que dan como resultado una retro-formación a wustita, y otras muestras fueron almacenadas a altas temperaturas y diversos tiempo, demostrando transiciones de estados paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos y superparamagnéticos.<sup>[16]</sup>

En perspectiva de lo mencionado en esta sección, los métodos en estado sólido son una conveniente alternativa para producir nanocompositos de óxidos de hierro, puesto que los sistemas mostrados anteriormente requieren ser estabilizados también en solución, necesitando de condiciones específicas tales como el control de pH, un adecuado equilibrio estequiométrico de las sales de Hierro, la temperatura de almacenamiento, el uso de solventes determinados, presión del sistema. Esto genera la dificultad de llevar estos materiales nanoestructurados de la fase solución al estado sólido para su aplicación, como lo es hoy día generar tecnología informática de alta capacidad y aplicaciones bioquímicas, como biosensores. Por el contrario, la preparación de nanopartículas en estado sólido produce materiales que son estables, no susceptibles de oxidarse ni descomponerse en un ambiente atmosférico, con una mayor tolerancia a temperaturas y presiones elevadas, haciéndolas propicias para un campo de utilización más amplio, como lo son, por ejemplo, la producción de energía<sup>[17]</sup>, la catálisis<sup>[11]</sup> y los sensores<sup>[18]</sup>.

#### **1.4) PS-co-4-PVP y Quitosano como Molde y Estabilizador de Nanopartículas Metálicas**

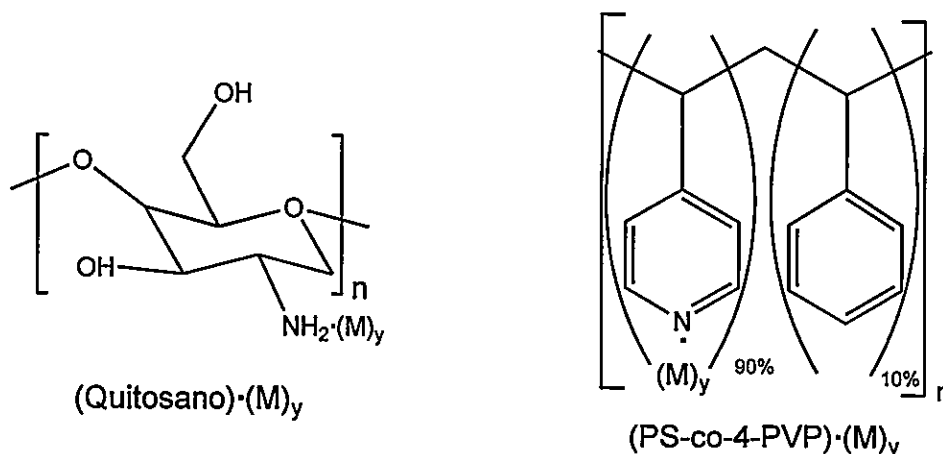
El quitosano es un polímero caracterizado por ser alcalino, no tóxico, hidrofílico, biocompatible y biodegradable. Se trata de un polisacárido <sup>[19-22]</sup> obtenido mediante la desacetilación de Quitina, el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, que puede ser obtenido de los caparzones de crustáceos, moluscos, insectos y de algunos hongos.

En esencia el quitosano es estructuralmente un co-polímero de N-acetil-D-glucosamina y D-glucosamina, cuya relación de sus cantidades varía por el porcentaje de desacetilación de la quitina, usualmente encontrado entre un 60 y 100%. Es una cadena polimérica que se conforma con enlaces  $\beta$ -1,4 entre cada unidad de D-glucosamina, que la hace similar a la celulosa a excepción del grupo amino que reemplaza el grupo hidroxilo en la posición C-2. La cadena de quitosano puede sufrir un grado de protonación según el pH de la solución a trabajar o el grado de desacetilación, confiriendo excelentes propiedades antibacterianas, antimicóticas y de fijación de metales tóxicos, útiles para la purificación de agua o de aire<sup>[20]</sup>. Debido a la presencia de átomos de oxígeno (grupos -OH y C-O-C) pero principalmente por el hecho de tener grupos amino primarios fácilmente protonables en la cadena polimérica, este polímero puede enlazar iones metálicos diversos formando complejos macromoleculares.<sup>[23-25]</sup> Aun cuando la capacidad de retener metales en solución ha sido ampliamente estudiada, sus complejos macromoleculares formados en estado sólido no han sido bien caracterizados. Sin embargo, para algunos complejos de Cu se han

realizado estudios de Rayos-X y de EPR.<sup>[26,27]</sup> El quitosano puede actuar como “estabilizante” en solución para la formación de nanopartículas metálicas.<sup>[27-36]</sup>

Este polímero es de gran interés para la síntesis de nanomateriales debido a que, para el caso de nanomateriales de óxidos de hierro, éstos se forman con un tamaño no superior a los 15 nm, con una morfología esférica y presentando un comportamiento súperparamagnético<sup>[10]</sup>. Se han desarrollado algunas aplicaciones biológicas<sup>[37,38]</sup> incluyendo biosensores para glucosa<sup>[39]</sup> y como soporte para ciertos procesos catalíticos.<sup>[40]</sup> Sin embargo no se ha informado el uso de este polímero como “molde” en estado sólido.

Se ha seleccionado este compuesto como “molde” en estado sólido para la preparación de nanopartículas, también en estado sólido, debido a su gran capacidad para generar enlaces de coordinación con iones metálicos, y fundamentalmente por su fácil disponibilidad, bajo costo y es un compuesto que es obtenido a partir de fuentes naturales en el país.



donde  $\text{M} = \text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3$

**Figura 4:** Representación general de la fórmula de los precursores formados por quitosano y poli(estireno-co-4-vinilpiridina) con las sales de Fe(II) y Fe(III) señaladas en M.



La Poli(estireno-co-4-vinilpiridina), PS-co-4-PVP, es conocida como un copolímero sintético, de distribución aleatoria de bloques y que se puede sintetizar por polimerización radicalaria a partir de estireno y 4-vinilpiridina<sup>[41]</sup>. Se trata de un copolímero con una historia y campo incipientes de estudio, prueba de ello son su determinación de propiedades de equilibrio y de autoensamblado en soluciones acuosas según pH y fuerza iónica, su capacidad de interactuar con otros polímeros en solución y su formación de aductos vía puentes de hidrógeno polímero-soluto con otras estructuras poliméricas con grupos hidroxilo y piridilo. Este polímero genera interés debido a que la unidad vinilpiridina es capaz de coordinar iones metálicos a través del grupo piridina y la unidad estireno forma ovillos dando lugar a estables complejos macromoleculares.<sup>[41-45]</sup> Es así que la PS-co-4-PVP ha sido usado como “molde” y a la vez como “estabilizante” en la preparación de nanopartículas metálicas en solución.<sup>[46-49]</sup> Sin embargo, hasta ahora no se ha informado el uso de este polímero como “molde” en estado sólido. Se ha seleccionado este polímero como un posible “molde” en estado sólido para la preparación de nanopartículas de  $Fe_xO_y$  debido a que el bloque estireno es fuente de materia orgánica que a la hora de calcinar da una cantidad de  $CO_2$  y de CO necesaria para una eventual reducción de Fe(III) a Fe(II).<sup>[50]</sup>

## CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS

Los complejos macromoleculares  $ML_n$ ·Quitosano y  $ML_n$ ·PS-co-4-PVP son precursores adecuados para formar nanopartículas de óxidos de hierro, por medio de su descomposición térmica vía pirólisis al aire a 800 °C.

La variación de la relación molar metal/polímero y el estado de oxidación de la sal de hierro del precursor, permitiría controlar el tamaño y la morfología de los nanomateriales formados.

## CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

Sintetizar y caracterizar óxidos de hierro nanoestructurados a partir de precursores  $ML_n$ ·Quitosano y  $ML_n$ ·PS-co-4-PVP, por pirolisis en estado sólido.

### 3.1) Objetivos Específicos

1. Sintetizar los precursores  $ML_n$ ·Quitosano y  $ML_n$ ·PS-co-4-PVP, cada uno en relaciones molares metal/polímero 1:1 y 1:5, usando  $CH_2Cl_2$  como disolvente y  $FeCl_2$  y  $FeCl_3$  como sales metálicas, analizando el efecto del estado de oxidación del metal, en concordancia con los próximos objetivos descritos.
2. Calcinar estos precursores a una temperatura específica de  $800^\circ C$  por un tiempo de 4 horas.
3. Caracterizar los productos de la calcinación, mediante microscopías SEM y TEM, difracción de polvo de Rayos X y espectroscopía IR, para determinar la composición y morfología de los óxidos  $Fe_xO_y$ .

## CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1) Reactivos y Solventes Utilizados.

Todos los reactivos, solventes y materiales usados en esta tesis se enlistan a continuación. El grado de pureza para estos compuestos parte de un 99%, a excepción de los polímeros utilizados: para el quitosano el fabricante reporta un grado de desacetilación promedio de un 75%, mientras que para la Poli(estireno-co-4-vinilpiridina) se reporta un contenido de un 10% de estireno:

- Cloruro férrico hexahidratado,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck. MM: 270,30 g/mol
- Cloruro ferroso tetrahidratado,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, MM: 198,81 g/mol
- Quitosano, Aldrich, bajo peso molecular.  $M_w$ : 61000 g/mol
- Poli(estireno-co-4-vinilpiridina), Aldrich. MM: 209,29 g/mol según fórmula molecular de monómero publicado por el fabricante.
- Diclorometano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Merck. MM: 84,93 g/mol

## 4.2) Equipamiento para Síntesis, Tratamiento y Pirólisis de Compuestos

### Sintetizados

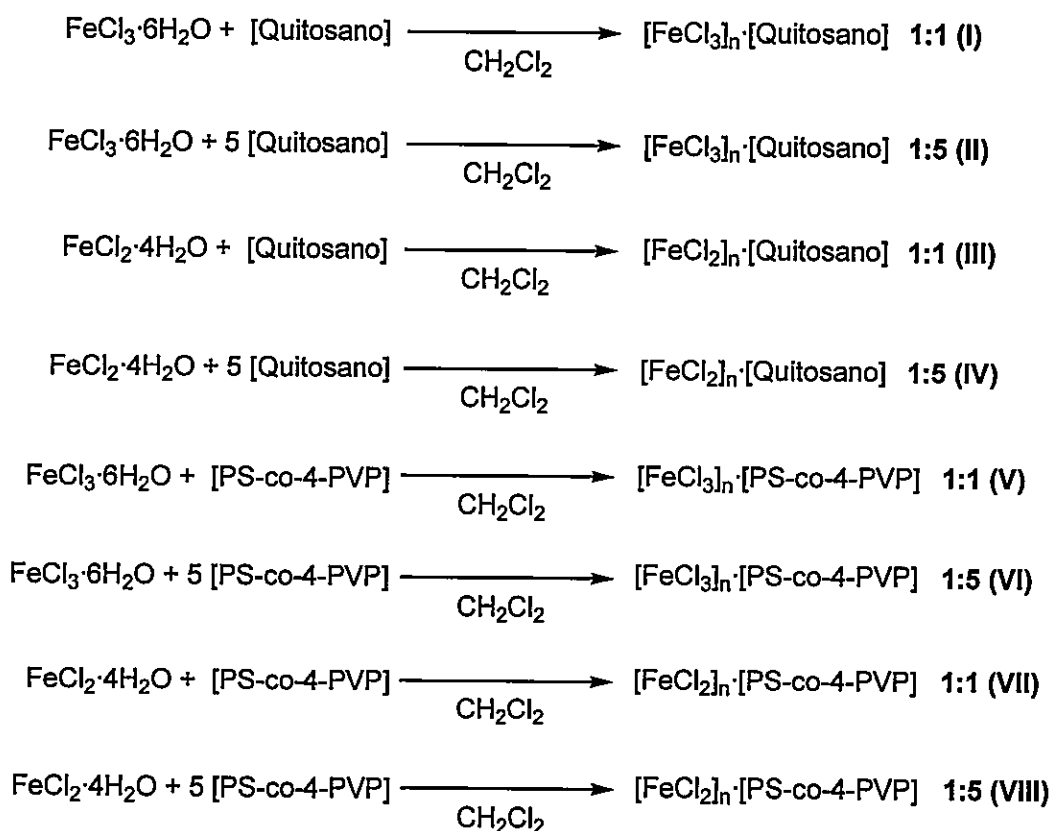
El material fungible y no fungible con el que se pudo efectuar la síntesis y el tratamiento de secado, lavado y purificación de los precursores e inclusiones se enlista a continuación:

- Sistema Schlenk para vacío
- Tubos Schlenk con tapones de Silicona
- Pipeta Pasteur
- Embudos analíticos
- Probeta de 50 mL
- Vasos de precipitado de 50 mL
- Crisoles de porcelana
- Espátulas de diferentes tamaños
- Llaves de PTFE
- Agitadores Magnéticos
- Placas Calefactoras
- Parafilm
- Horno Cuadrado de Pirólisis Wisd WiseTherm FHP-12, Daihan Scientific, Co. Ltd.

### 4.3) Síntesis y Tratamiento de Precursores

Los trabajos de síntesis de precursores de esta unidad de investigación fueron realizados en una línea de vacío, mediante un sistema de tubos Schlenk. Los precursores  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Quitosano}$  (I, II),  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{Quitosano}$  (III, IV),  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{PS-co-4-PVP}$  (V, VI) y  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{PS-co-4-PVP}$  (VII, VIII) fueron trabajados en relaciones molares metal/polímero 1:1 y 1:5. Las reacciones efectuadas para la obtención de cada uno de estos precursores se representan por las siguientes ecuaciones, señalando al costado derecho la numeración romana para cada sistema, descrita por sus observaciones de método y productos en la

Tabla 1



Mezcla	Masa $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Masa $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Polímero y Masa Usada	Solvente y Volumen	Descripción Método	Observación Producto Final
(I)	0,50 g	No aplica	Quitosano, 0,27 g	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 mL	Se efectuó la mezcla de la sal y el polímero mencionados, con el solvente en último lugar, agitándolos por 7 días a temperatura ambiente. Inicialmente se forma una solución heterogénea amarilla. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente a vacío.	Precipitado de tonalidad café claro-amarillento.
(II)	0,50 g	No aplica	Quitosano, 1,36 g	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 mL	Es el mismo método que (I) y (II), con agitación por 5 días a temperatura ambiente. Se observa un precipitado desde el primer día. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente a vacío.	Precipitado de tonalidad café claro-amarillento.
(III)	No aplica	0,50 g	Quitosano, 0,37 g	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 mL		
(IV)	No aplica	0,50 g	Quitosano, 1,85 g	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 mL		
(V)	0,50 g	No aplica	PS-co-4-PVP, 0,38g	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 mL	Es el mismo método que (III) y (IV). Se forma inicialmente una solución heterogénea amarilla. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente a vacío.	Precipitado de color amarillo.
(VI)	0,50 g	No aplica	PS-co-4-PVP, 1,94 g	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 mL		Precipitado de tonalidad café claro – amarillento.
(VII)	No aplica	0,50 g	PS-co-4-PVP, 0,53 g	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 mL	Agitación de la mezcla por 5 días. Inicialmente se forma una mezcla heterogénea de color café claro.	Precipitado de color café claro.
(VIII)	No aplica	0,50 g	PS-co-4-PVP, 2,63 g	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 mL	Agitación de la mezcla por 10 días; al quinto día forma geles de color café que disminuyen de tamaño al final del proceso.	Precipitado de color café.

**Tabla 1.** Descripción del procedimiento de síntesis de los precursores (I) a (VIII), con las masas de reactivos utilizados y los respectivos productos.

#### 4.4) Pirólisis de Precursores

Se siguió un protocolo único para pirolizar cada uno de los precursores trabajados, éste se describe a continuación:

1. Se toma una masa específica de cada precursor puesto en un crisol de porcelana. La medición de la masa de la muestra se efectúa por diferencia.
2. Se ambienta el horno programando el aumento de temperatura hasta los 300 °C en 30 minutos, luego de este momento se coloca el crisol.
3. El horno permanece a 300 °C por 10 minutos, posteriormente se elevó su temperatura a 800 °C en 50 minutos, para finalmente permanecer a esta temperatura por 4 horas.
4. Se enfría el crisol por el lapso de 12 horas, para finalmente masar la muestra calcinada por diferencia respecto a la masa del crisol con ella; se busca así obtener el rendimiento sintético de la reacción.

Los productos pirolíticos obtenidos se describen en tres tonalidades: de color negro para los precursores (I)<sub>P</sub>, (III)<sub>P</sub>, (VII)<sub>P</sub> y (VIII)<sub>P</sub>, de color marrón para los precursores (II)<sub>P</sub>, (IV)<sub>P</sub> y de color rojo para los precursores (V)<sub>P</sub> y (VI)<sub>P</sub>. En todos estos productos, el sólido formado es un polvo fino.



## **4.5) Caracterización de los Precursores**

### ***4.5.1) Espectroscopía Infrarroja***

Para este trabajo, la técnica se usará de forma complementaria para caracterizar vibraciones de los productos pirolíticos. Los espectros fueron tomados usando pastillas de KBr (MM: 119,01 g/mol, Aldrich, grado ACS 99%) para ser medidos en un espectrofotómetro FT-IR Spectrum BX II, Perkin Elmer Inc. El intervalo de medición de número de onda fluctúa entre 4400 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***4.5.2) Difracción de Rayos X***

Los Patrones de Difracción de Rayos X de los productos pirolíticos de los precursores se obtuvieron usando un difractómetro de polvo D5000, Siemens AG, para muestras policristalinas, aplicando un potencial de 40 kV @ 30 mA para la radiación correspondiente a un ánodo de cobre con  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ; el ángulo  $2\theta$  medido comprendió el intervalo entre 2 y  $80^\circ$ . Con el propósito de análisis, procesamiento y comparación de los datos obtenidos se ocupó el programa informático Diffract Plus V15 (2009) en conjunto con la Base de Datos Estructural CCDC, Cambridge Structural Database (2011).

### ***4.5.3) Microscopía Electrónica de Transmisión***

La corroboración de la forma y el tamaño de las nanoestructuras obtenidas en los productos pirolíticos de los precursores fueron obtenidas usando un microscopio de transmisión electrónica JEM-1200 EX II, Jeol Ltd., aplicando un potencial de (120 kV),

con las imágenes y patrones de difracciones tomadas con una cámara CCD ES500W Erlangshen, Gatan Inc. Las muestras fueron tratadas inicialmente transformándolas a polvo y luego dispersándolas en alcohol de 50°, para finalmente depositarlas sobre grillas de cobre recubiertas de carbono, secándolas posteriormente con calor.

#### ***4.5.4) Microscopía Electrónica de Barrido***

La morfología de los productos pirolíticos de los precursores sintetizados fue descrita usando un microscopio de barrido electrónico JSM-6380LV, Jeol Ltd., bajo una aceleración de potencial de 20 keV. Para efectos de comprobar la presencia de óxidos de hierro, el microscopio se acompañó de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, cuyo rango de medición de potencial está entre 0 y 20 keV. Las muestras debían ser previamente tratadas con un recubrimiento consistente en una capa de oro electrodepositado.

## CAPITULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1) Síntesis y pirólisis de $\text{FeCl}_3$ ·Quitosano (I, II)

Se sintetizó el precursor  $\text{FeCl}_3$ ·Quitosano en dos relaciones metal/ligante, 1:1 (I) y 1:5 (II), cuyos productos pirolíticos respectivos (I)<sub>P</sub> y (II)<sub>P</sub> fueron caracterizados inicialmente con espectros IR. Para ambos casos se pueden apreciar dos bandas relativamente anchas e intensas, características de vibraciones Fe-O, ubicadas en los 540 y 460  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda<sup>[51]</sup>, además de una señal ancha y de baja intensidad a los 1026  $\text{cm}^{-1}$  y dos bandas poco intensas y delgadas en 1654 y 1520  $\text{cm}^{-1}$ . (Figuras 5 y 6).

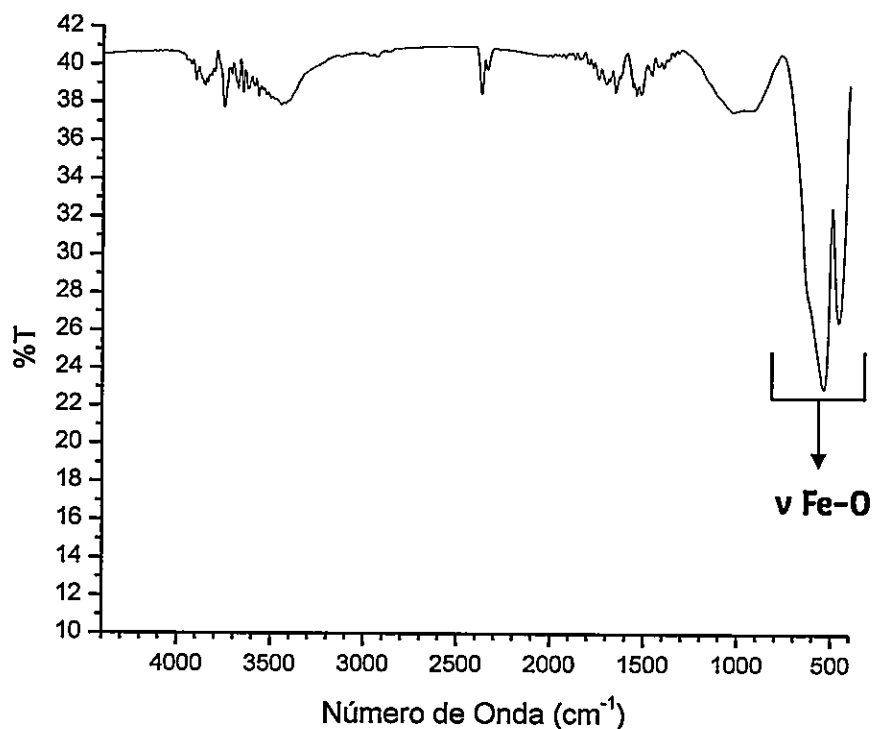
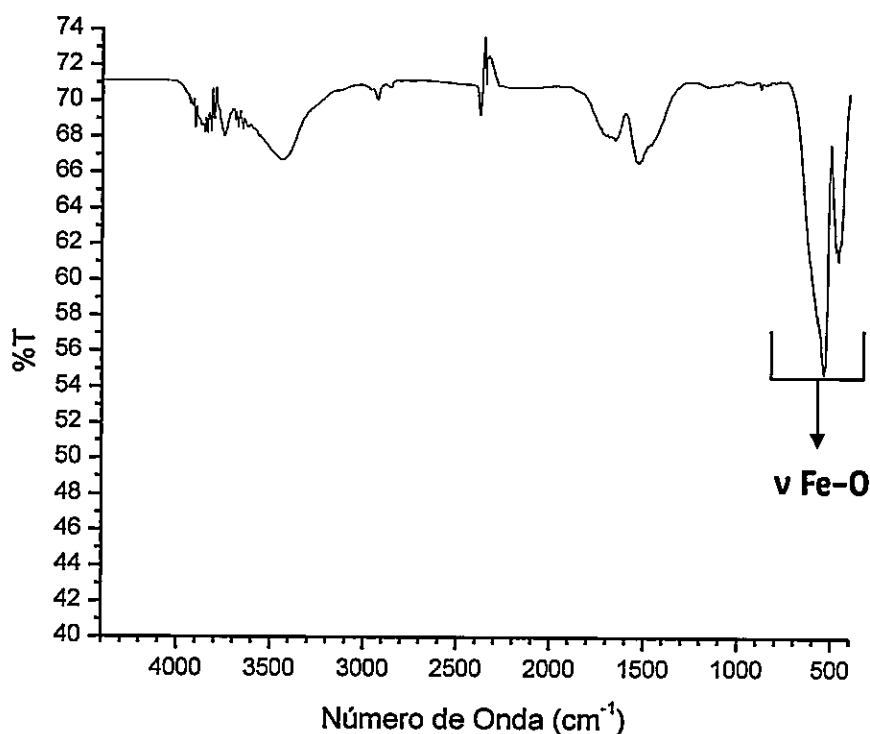


Figura 5. Espectro IR del producto pirolítico (I)<sub>P</sub>.



**Figura 6.** Espectro IR del producto pirolítico **(II)<sub>P</sub>**.

El rendimiento pirolítico del compuesto **(I)<sub>P</sub>** fue de 15,65 %, mientras que para el compuesto **(II)<sub>P</sub>** fue de un 1,81 %.

Los difractogramas XRD obtenidos para **(I)<sub>P</sub>** y **(II)<sub>P</sub>** indican la formación de la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en forma de óxido de hierro (Figuras 7 y 8). Las señales observadas son muy delgadas e intensas, indicando la existencia de una buena cristalización y de la presencia de una fase policristalina. La asignación de las fases mencionadas se efectuó por comparación con patrones de productos obtenidos, cuyos datos se enlistan a continuación de los difractogramas señalados abajo, en la Tabla 2, conforme a los patrones PDF 01-089-0598 y 01-072-0469 respectivamente.

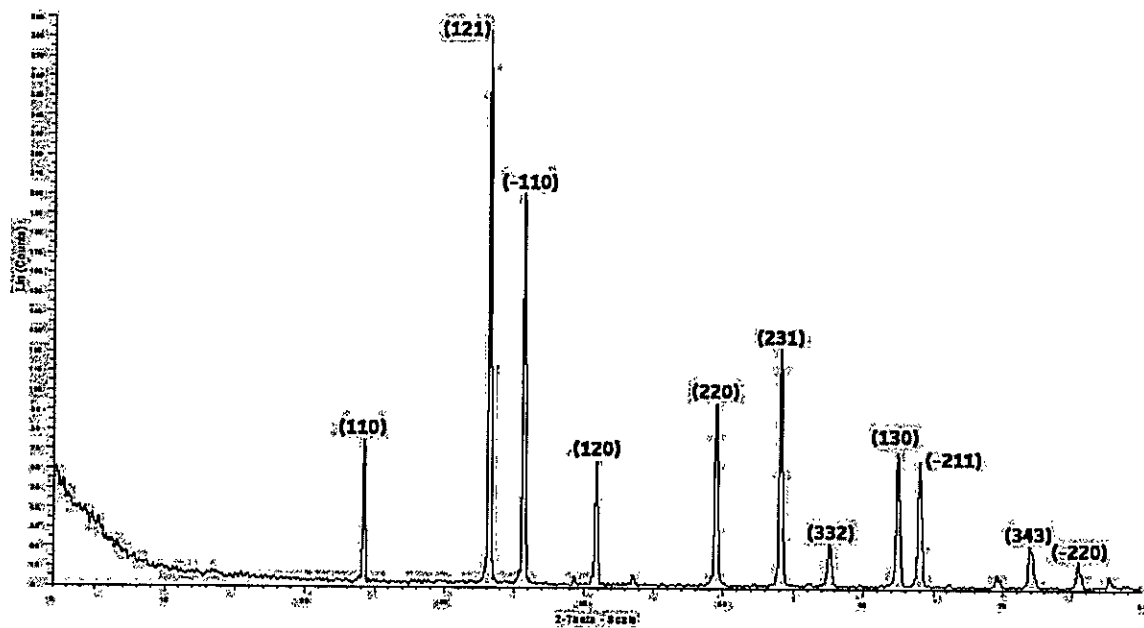


Figura 7. Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (I)<sub>P</sub>.

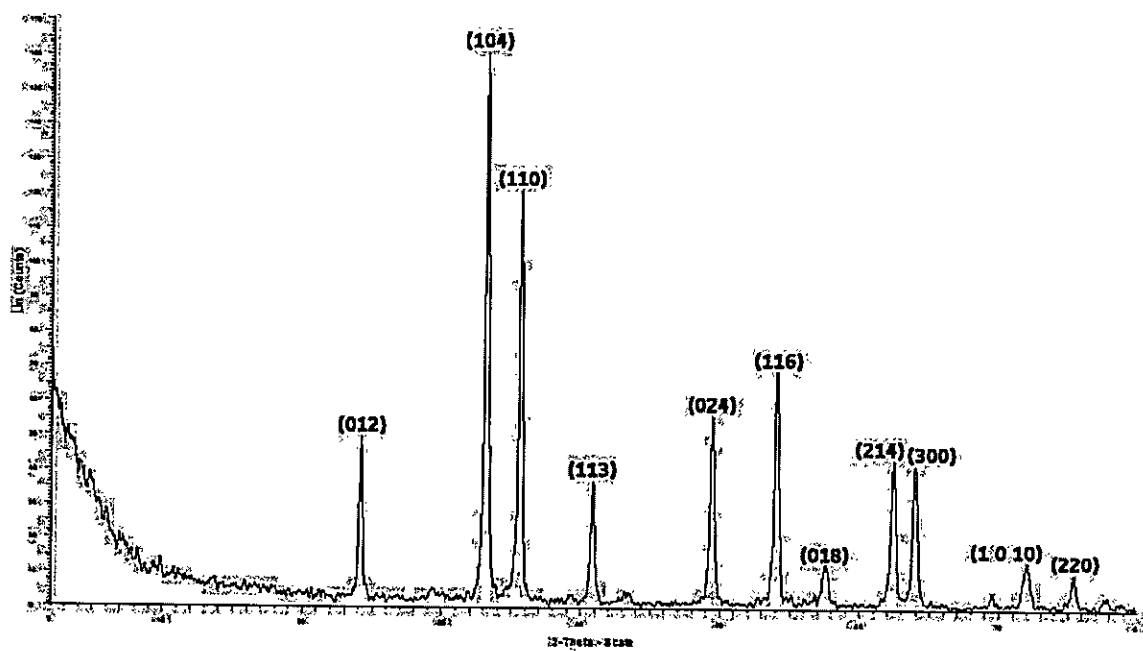


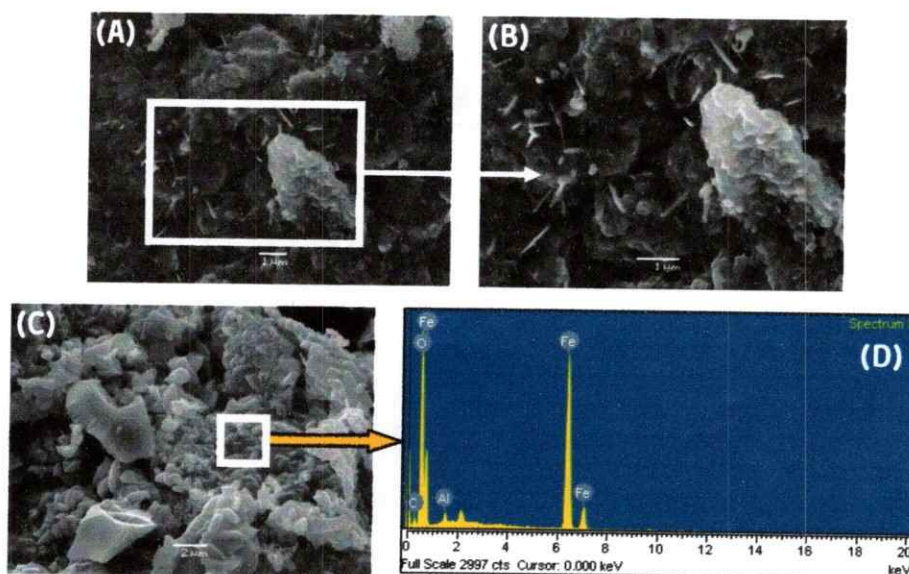
Figura 8. Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (II)<sub>P</sub>.

Producto Pirofítico	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
<b>(I)<sub>P</sub></b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,167	24,163
		33,188	33,180
		35,648	35,652
		39,327	39,311
		40,890	40,887
		49,494	49,494
		54,093	54,106
		57,632	57,640
		62,470	62,477
		64,022	64,042
		71,968	72,003
		75,456	75,505
<b>(II)<sub>P</sub></b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,126	24,128
		33,151	33,118
		35,613	35,612
		40,863	40,829
		49,467	49,919
		54,050	54,004
		57,533	57,505
		62,434	62,386
		63,968	63,964
		71,942	71,821
		75,430	75,409

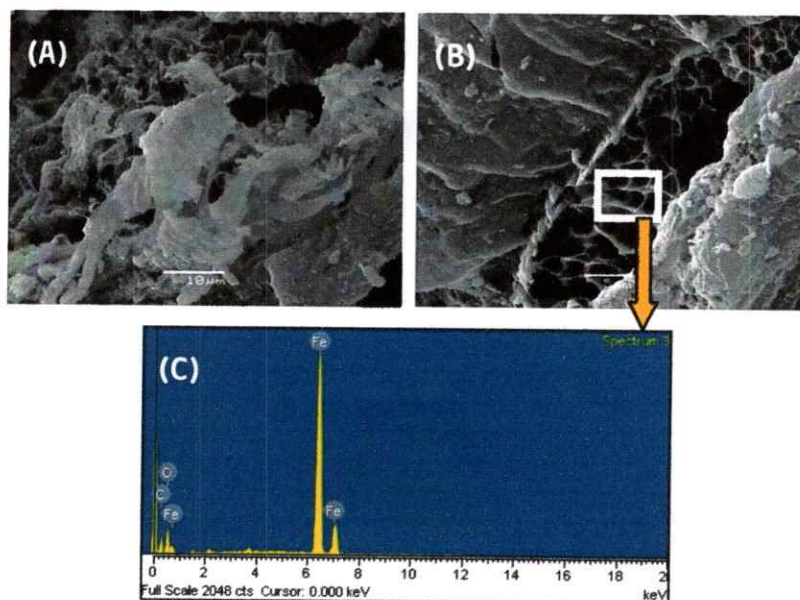
**Tabla 2.** Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirofíticos **(I)<sub>P</sub>** y **(II)<sub>P</sub>**.

La microscopía SEM evidencia para **(I)<sub>P</sub>** la formación de aglomerados dispuestos en forma de granos, con cierto grado de definición geométrica, y en menor medida la formación de barras, con un largo aproximado de 1 μm, y un ancho entre los 70 y 140 nm, observadas según la Figura 9. Para **(II)<sub>P</sub>** se evidencia la formación de aglomerados de gran tamaño, en conjunto con la aparición de zonas de alta porosidad, generando así espumas metálicas, corroborada con el contenido de Fe según el espectro EDS de la Figura 10,

imagen C; a diferencia de  $(I)_P$ , no hay granos y toda definición geométrica desaparece, como se observa en la Figura 10. La aparición de porosidades, especialmente en el caso de  $(II)_P$ , se puede deber a la existencia de una cantidad de  $H_2O$  proporcionada por los ligantes de la sal de hierro además de los propios grupos hidroxilo del quitosano que están presentes en mayor cantidad si la relación molar sal/ligante es mayor<sup>[52]</sup>. En cualquiera de las formas señaladas, se corrobora la presencia de hierro y oxígeno en una proporción concordante a la fase  $Fe_2O_3$ , tal como lo indican los análisis EDS efectuados (Figuras 9D y 10C).



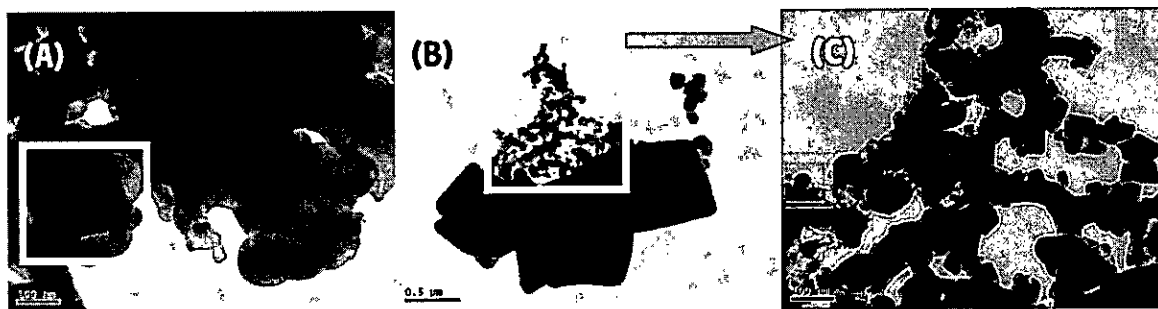
**Figura 9.** Imágenes SEM del producto pirolítico  $(I)_P$ . Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.



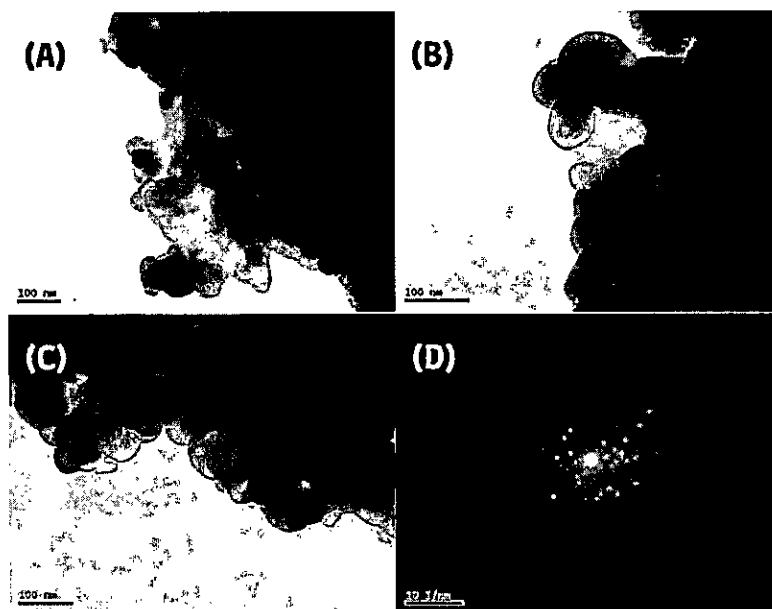
**Figura 10.** Imágenes SEM del producto pirolítico **(II)<sub>p</sub>**. Imágenes A y B obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen C muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen B.

La microscopía TEM corrobora para el caso de **(I)<sub>p</sub>** la formación de aglomerados con aparición de zonas de alta porosidad, éstos son de forma irregular pero poseen cierta definición en el espacio, su tamaño puede alcanzar los 1,3 μm. Además se observan zonas con nanopartículas de tamaño variable entre los 45 y 275 nm, conforme a lo visto en la Figura 11. Para el caso **(II)<sub>p</sub>** se evidencia la formación de aglomerados. Para este producto pirolítico se destaca la dificultad para obtener imágenes debido a que la energía utilizada al incidir la muestra funde el material. No obstante, es posible obtener patrones de difracción de electrones que evidencian un arreglo polimorfo característico del óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya caracterizado por XRD y mostrado en la Figura 12D.





**Figura 11.** Imágenes TEM del producto pirolítico ( $I)_P$  obtenidas de dos distintas zonas: A y B, C; donde C es una ampliación de B. La cuadrícula en A indica una nanopartícula de 275 nm y la cuadrícula en C indica una nanopartícula de 45 nm.



**Figura 12.** Imágenes TEM del producto pirolítico ( $II)_P$  obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos (Imágenes A, B y C). Imagen D muestra un patrón de difracción cristalina de B.

## 5.2) Síntesis y pirólisis de $\text{FeCl}_2 \cdot \text{Quitoso}$ (III, IV)

Se sintetizó el precursor  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{Quitoso}$  en dos relaciones metal/ligante, 1:1 (III) y 1:5 (IV), cuyos productos pirolíticos respectivos (III)<sub>P</sub> y (IV)<sub>P</sub> fueron caracterizados inicialmente con espectros IR mostrados a continuación. Para ambos casos se pueden apreciar dos bandas relativamente anchas e intensas, características de vibraciones Fe-O, ubicadas en los  $538$  y  $460 \text{ cm}^{-1}$  de número de onda<sup>[51]</sup>, además de dos bandas de baja intensidad en  $1654$  y  $1528 \text{ cm}^{-1}$ . (Figuras 13 y 14).

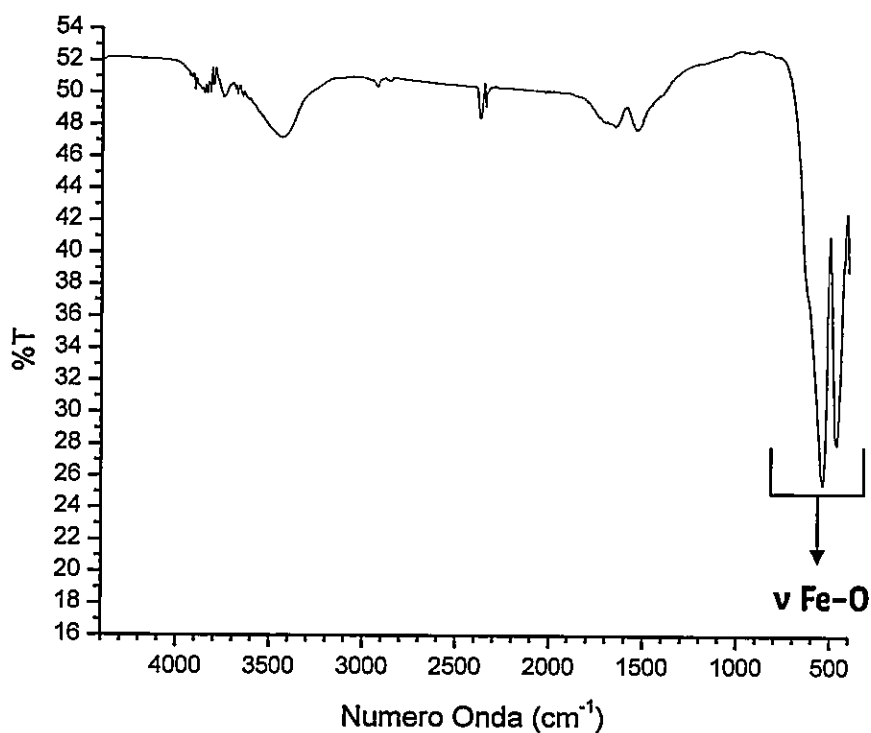
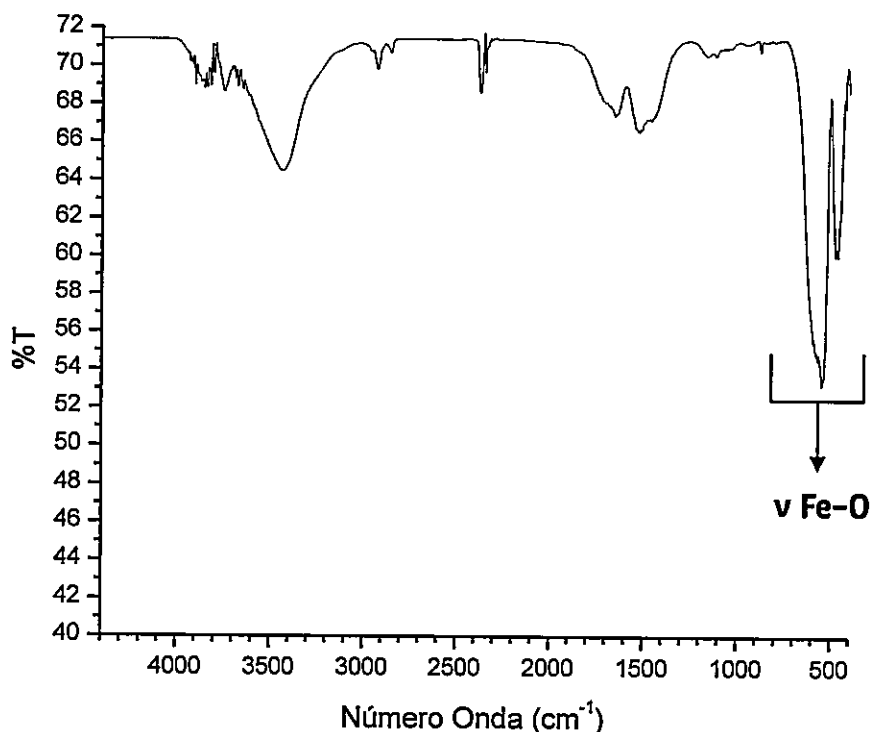


Figura 13. Espectro IR del producto pirolítico (III)<sub>P</sub>.



**Figura 14.** Espectro IR del producto pirolítico (IV)<sub>P</sub>.

El rendimiento pirolítico del compuesto (III)<sub>P</sub> fue de 19,05 %, mientras que para el compuesto (IV)<sub>P</sub> fue de un 4,91 %.

Los difractogramas XRD obtenidos para (III)<sub>P</sub> y (IV)<sub>P</sub> señalan la formación de la fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, según las Figuras 15 y 16. Son señales muy delgadas e intensas, indicando la existencia de una buena cristalización y de la presencia de una fase policristalina. La asignación de las fases mencionadas se efectuó con comparación con patrones de productos obtenidos, cuyos datos se enlistan a continuación de los difractogramas señalados abajo. La Tabla 3 exhibe la comparación de los valores de los ángulos 2θ entre las muestras y los patrones PDF 01-073-2234 y 01-087-1166 respectivamente.

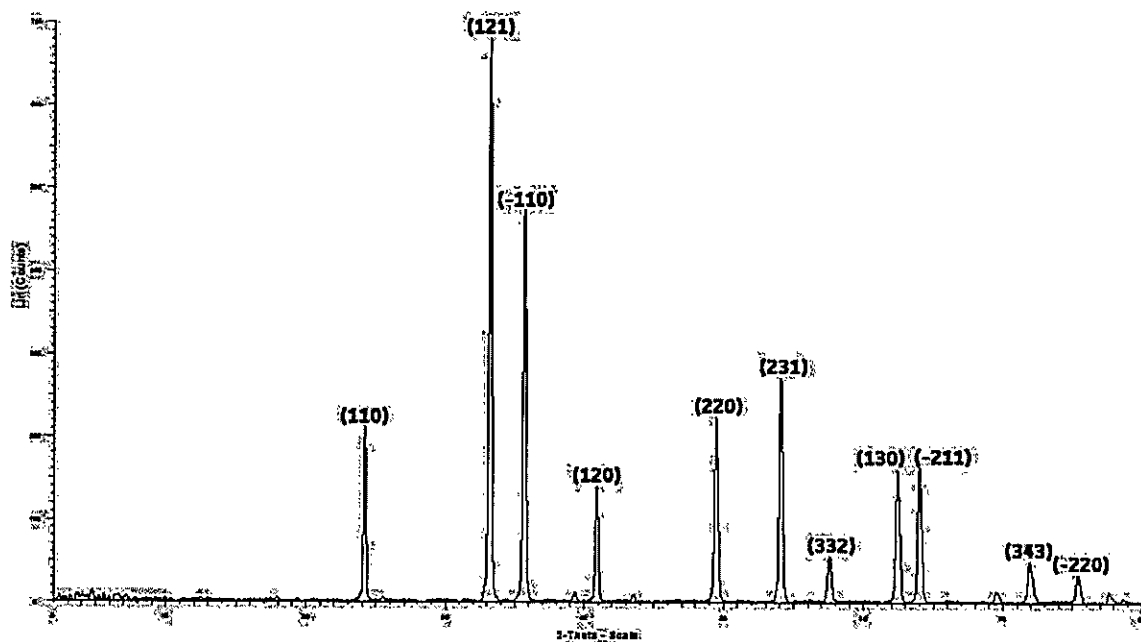


Figura 15. Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (III)<sub>P</sub>.

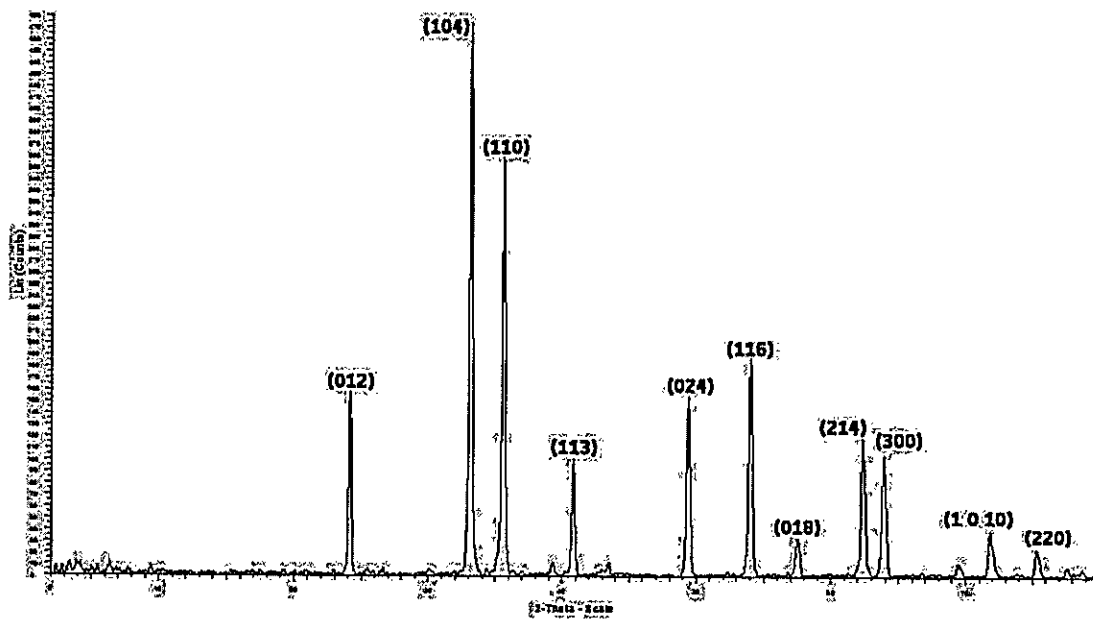


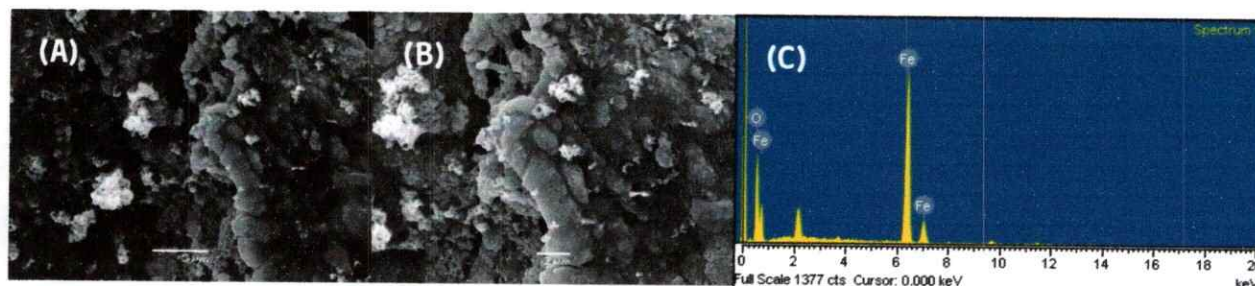
Figura 16. Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (IV)<sub>P</sub>.

Producto Pirolítico	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
(III) <sub>P</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,185	24,163
		33,214	33,180
		35,682	35,652
		40,909	40,887
		49,506	49,494
		54,130	54,106
		57,629	57,640
		62,477	62,477
		64,045	64,042
		71,991	72,003
		75,474	75,505
(IV) <sub>P</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,133	24,149
		33,149	33,159
		35,624	35,632
		40,871	40,863
		49,454	49,464
		54,059	54,070
		57,584	57,599
		62,418	62,438
		63,985	64,002
		71,913	71,949
		75,425	75,457

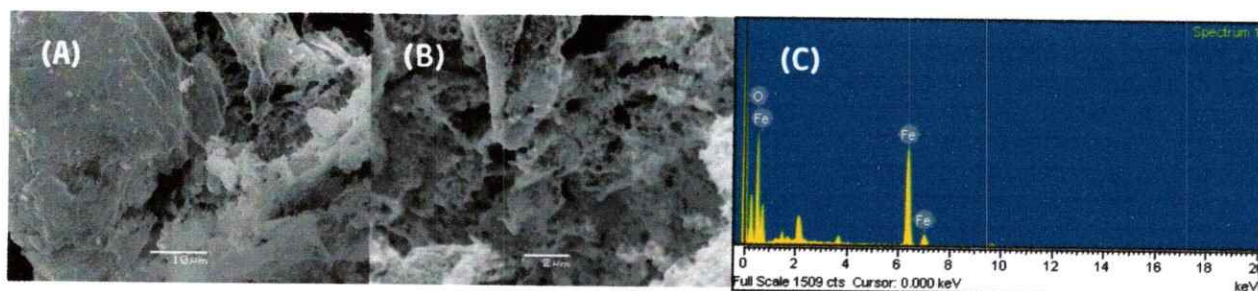
**Tabla 3.** Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos (III)<sub>P</sub> y (IV)<sub>P</sub>.

La microscopía SEM evidencia para (III)<sub>P</sub> la formación de aglomerados dispuestos en forma de granos, donde en zonas específicas existe una ligera definición geométrica y con mínima porosidad, observado según la Figura 17. Para (IV)<sub>P</sub> se evidencia la formación de espumas metálicas. Al contrario de (III)<sub>P</sub>, el nivel de porosidad existente es variable según la zona observada pero estableciendo un tamaño de poros constante, observado según la Figura 18. El menor tamaño de poros comparados con el caso (II)<sub>P</sub>, para el caso de (IV)<sub>P</sub>, se puede deber a la existencia de una cantidad de H<sub>2</sub>O proporcionada por los ligantes

de la sal de hierro, pero a diferencia del caso de **(II)<sub>P</sub>**, la coordinación de H<sub>2</sub>O de la sal de Fe(II) es menor a la de Fe(III) haciendo menos notoria la acción que podrían ejercer los grupos hidroxilo del quitosano, cuando la relación molar sal/ligante es mayor<sup>[52]</sup>. En ambos productos, se corrobora la presencia de hierro y oxígeno en una proporción correspondiente a la fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal como lo indican los análisis EDS efectuados (Figuras 17C y 18C).

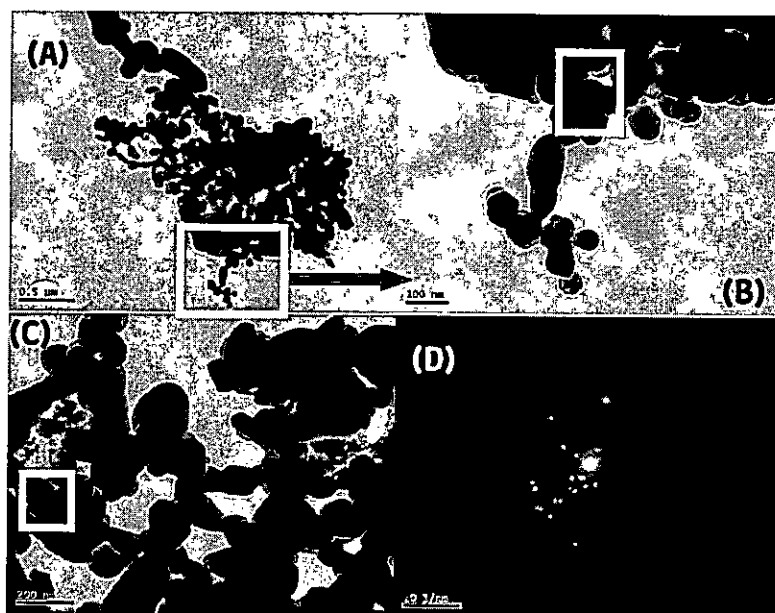


**Figura 17.** Imágenes SEM del producto pirolítico **(III)<sub>P</sub>**. Imágenes A y B obtenidas a diversos aumentos en la misma zona; imagen C muestra un espectro EDS tomado según lo mostrado en forma general según la imagen B.

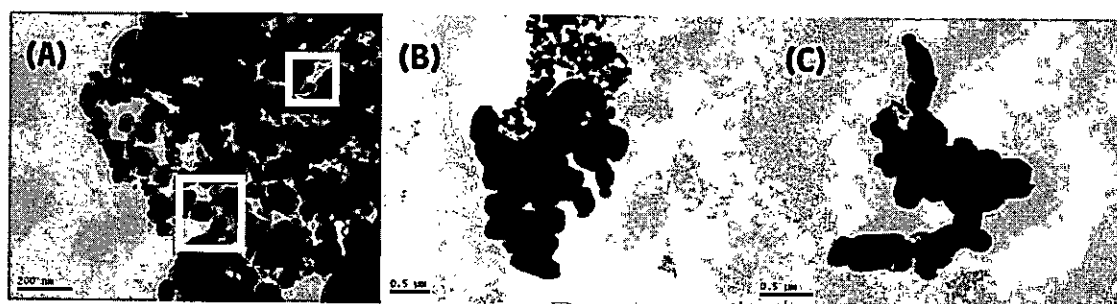


**Figura 18.** Imágenes SEM del producto pirolítico **(IV)<sub>P</sub>**. Imágenes A y B obtenidas a diversos aumentos en distintos sectores; imagen C muestra un espectro EDS tomado según lo mostrado en forma general según la imagen B.

La microscopía TEM corrobora para el caso de (III)<sub>P</sub> la formación de nanopartículas sin forma definida, unidas entre sí formando cadenas o aglomerados. El tamaño de éstas oscila entre los 30 y 110 nm, según lo observado en la Figura 19. Para el caso (IV)<sub>P</sub> se observa la formación de nanopartículas sin forma definida, de un tamaño que fluctúa entre los 40 y 100 nm, y al igual que para el caso (III)<sub>P</sub> unidas entre sí generando cadenas o aglomerados, según lo visto en la Figura 20. La obtención de patrones de difracción de electrones evidencian un arreglo polimorfo característico del óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, corroborando lo caracterizado por XRD (Figura 19D).



**Figura 19.** Imágenes TEM del producto pirolítico (III)<sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas (A, B y C), donde B es un aumento de A. Las cuadrículas en las imágenes B y C muestran las nanopartículas que se ciñen al intervalo de medición señalado en la discusión. Imagen D muestra un patrón de difracción cristalina de B.



**Figura 20.** Imágenes TEM del producto pirolítico (IV)<sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas en la imagen A muestran el tipo de nanopartículas que se ajusta al intervalo señalado en la discusión, entre 40 y 100 nm.

Las Figuras 11, 12, 19 y 20 entonces, complementan lo descrito según las imágenes SEM para los productos pirolíticos (I)<sub>P</sub>, (II)<sub>P</sub>, (III)<sub>P</sub> y (IV)<sub>P</sub>; vale decir, que demuestran la existencia de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que son capaces de concatenarse, a la vez que se generan alrededor de ella espacios libres de gran tamaño, formando así las espumas metálicas. Estos espacios libres tienden a ser de mayor tamaño para el caso de (I)<sub>P</sub> y (II)<sub>P</sub> debido a la deshidratación de mayores cantidades de agua que están coordinadas a la sal metálica (de Fe<sup>+3</sup>), y además por la deshidratación que sufre el quitosano como consecuencia del calor aplicado.



### 5.3) Síntesis y pirólisis de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (V, VI)

Se sintetizó el precursor  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{PS-co-4-PVP}$  en dos relaciones metal/ligante, 1:1 (V) y 1:5 (VI), cuyos productos pirolíticos respectivos (V)<sub>P</sub> y (VI)<sub>P</sub> fueron caracterizados inicialmente con espectros IR mostrados a continuación. Para ambos casos se pueden apreciar dos bandas relativamente anchas e intensas, características de vibraciones Fe-O, ubicadas en los 540 y 470  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda<sup>[51]</sup>, además de dos señales débiles y delgadas en 1654 y 1528  $\text{cm}^{-1}$  y para la relación (VI)<sub>P</sub> otra banda ancha y medianamente intensa en 1082  $\text{cm}^{-1}$ . (Figuras 21 y 22).

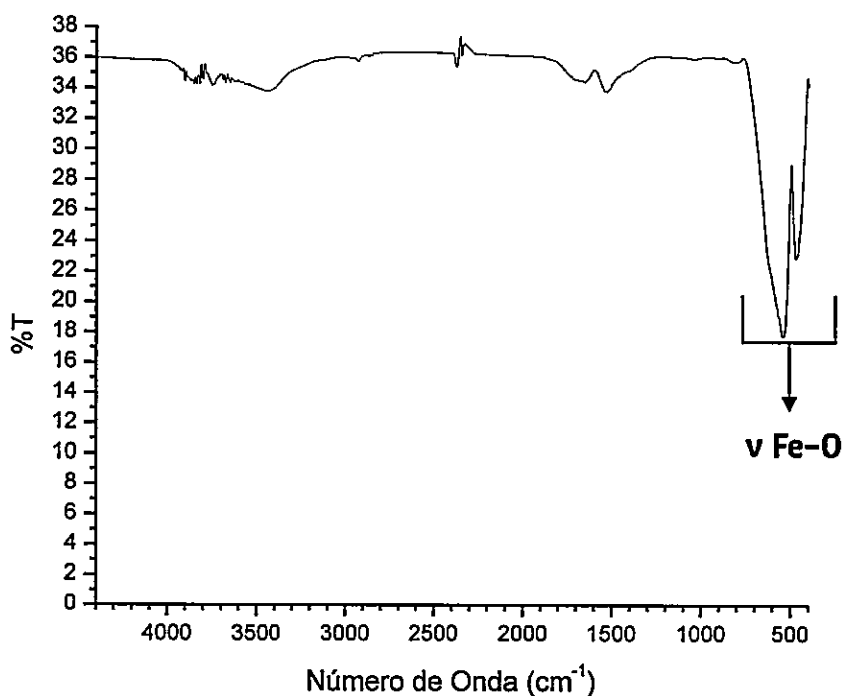
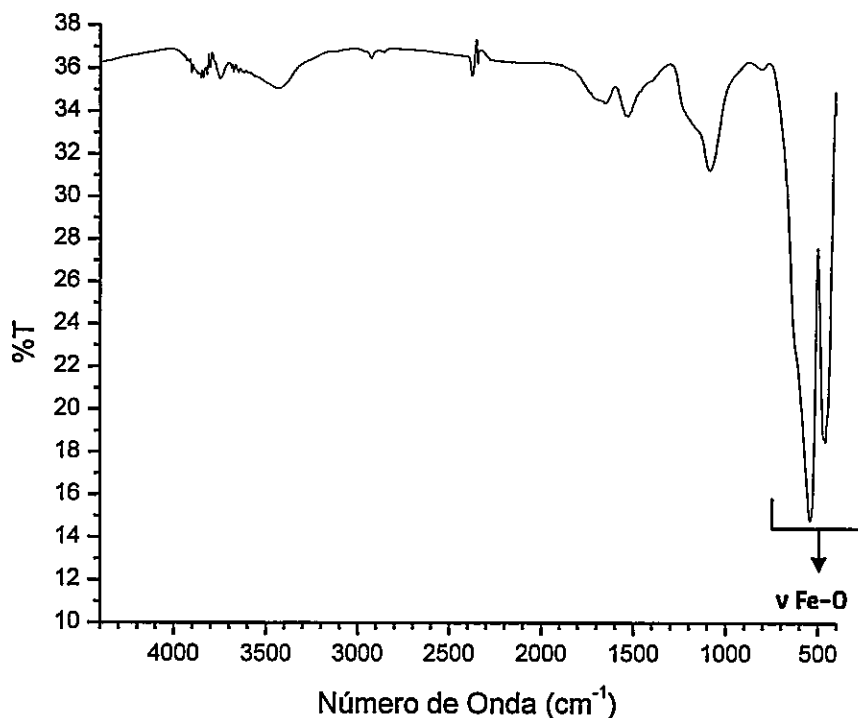


Figura 21. Espectro IR del producto pirolítico (V)<sub>P</sub>.



**Figura 22.** Espectro IR del producto pirolítico (VI)<sub>P</sub>.

El rendimiento pirolítico del compuesto (V)<sub>P</sub> fue de 21,04 %, mientras que para el compuesto (VI)<sub>P</sub> fue de un 10,07 %.

Los difractogramas XRD obtenidos para (V)<sub>P</sub> y (VI)<sub>P</sub> dan cuenta indican la formación de la fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematita, para ambos casos (Figura 23 y 24). Las señales observadas son muy delgadas e intensas, indicando la existencia de una buena cristalización y de la presencia de una fase policristalina. La asignación de las fases mencionadas se efectuó por comparación con patrones de productos obtenidos. La Tabla 4 exhibe la comparación de los valores de los ángulos 2θ entre las muestras y los patrones PDF 01-072-0469 y 01-087-0599 respectivamente.

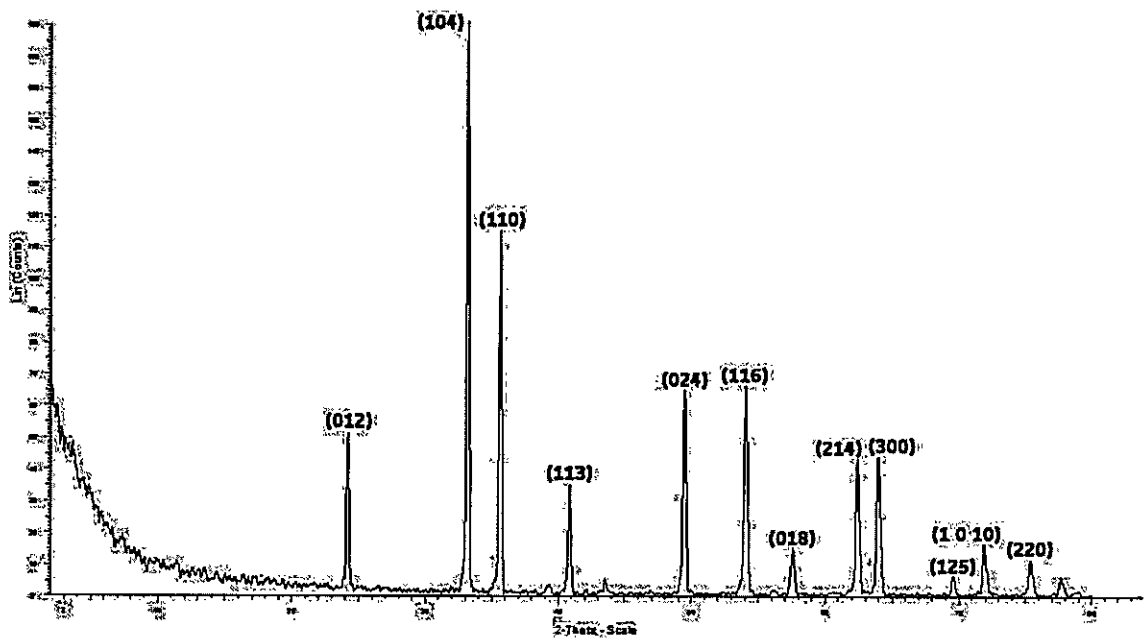


Figura 23. Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (V)<sub>p</sub>.

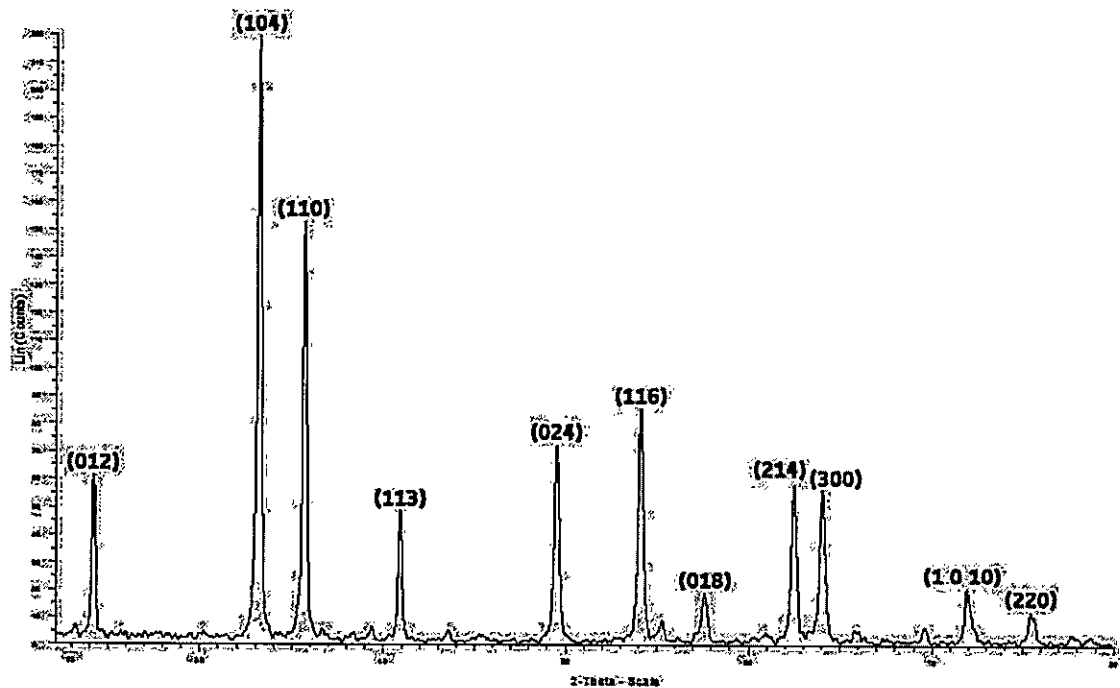


Figura 24. Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (VI)<sub>p</sub>.

Producto Pirolítico	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
(V) <sub>P</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,135	24,128
		33,158	33,118
		35,622	35,612
		40,858	40,829
		49,464	49,419
		54,081	54,004
		57,595	57,505
		62,428	62,386
		63,979	63,964
		71,942	71,821
		75,415	75,409
(VI) <sub>P</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,192	24,169
		33,197	33,193
		35,677	35,656
		40,908	40,896
		49,520	49,506
		54,107	54,126
		57,635	57,670
		62,482	62,491
		64,037	64,050
		71,973	72,045
		75,468	75,515

**Tabla 4.** Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos (V)<sub>P</sub> y (VI)<sub>P</sub>.

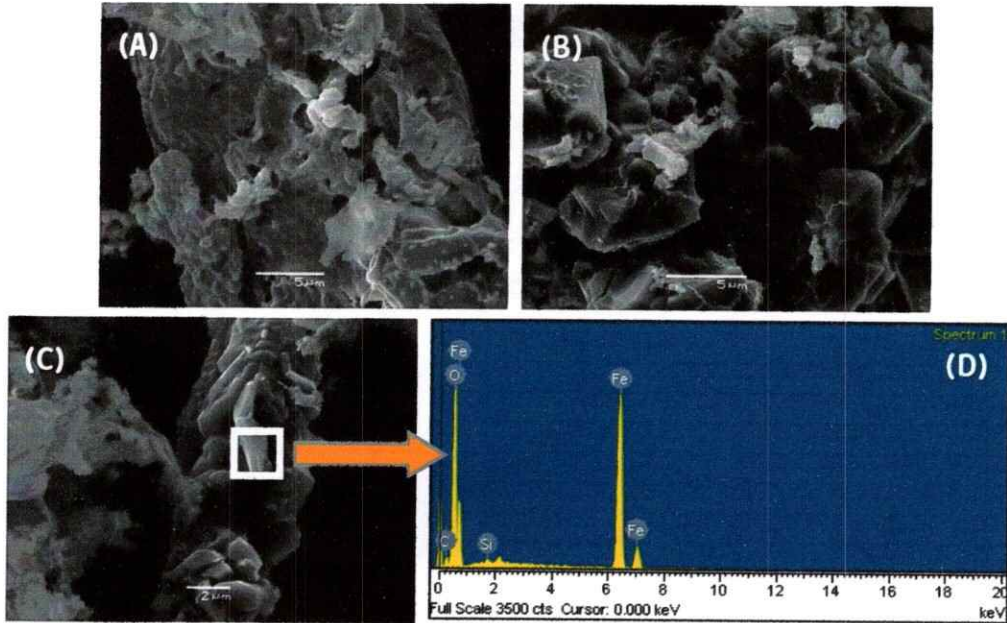
La microscopía SEM evidencia para el caso de (V)<sub>P</sub> la formación de aglomerados, dispuestos en una interesante forma de ovillos (Figura 25B), en combinación con formas de granos puntiagudos en tamaño variable (Figura 25C). Para el caso de (VI)<sub>P</sub> se observa también la formación de aglomerados, pero dispuestos en forma irregular, de gran tamaño y con formación de zonas de alta porosidad; al aumentar la imagen se observa la apariencia de formar una superposición de múltiples capas (Figura 26A), dando origen a espumas metálicas y en ciertas zonas se observa la formación de estrías en su superficie, que sugiere

la formación de ciertas zonas laminares (Figura 26B). En cualquiera de las formas señaladas, se corrobora la presencia de hierro y oxígeno en una proporción correspondiente a la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tal como lo indican los análisis EDS efectuados (Figura 26D).

A diferencia de lo que ocurre con los pirolizados (I)<sub>P</sub> a (IV)<sub>P</sub>, en estos productos pirolíticos se pueden notar la ausencia de poros, como consecuencia de la matriz polimérica sin grupos OH. Esto produciría la formación de menos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en el proceso de combustión.



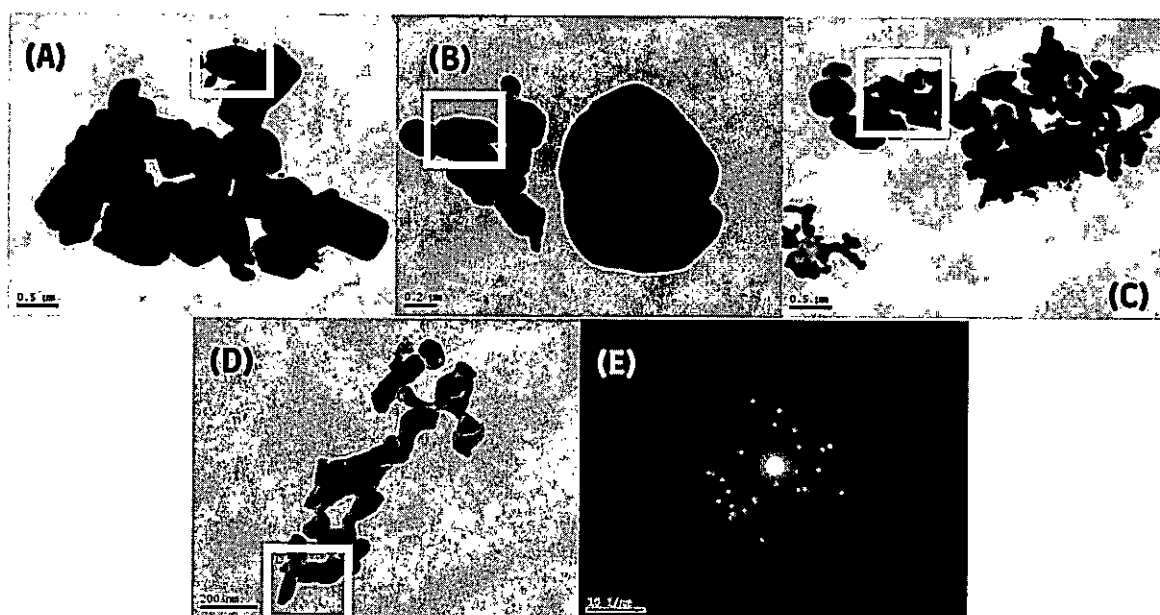
**Figura 25.** Imágenes SEM del producto pirolítico (V)<sub>P</sub>. Las imágenes A, B y C fueron obtenidas a diversos aumentos, denotando la presencia de aglomerados en forma de ovillos (B) y granos puntiagudos (C).



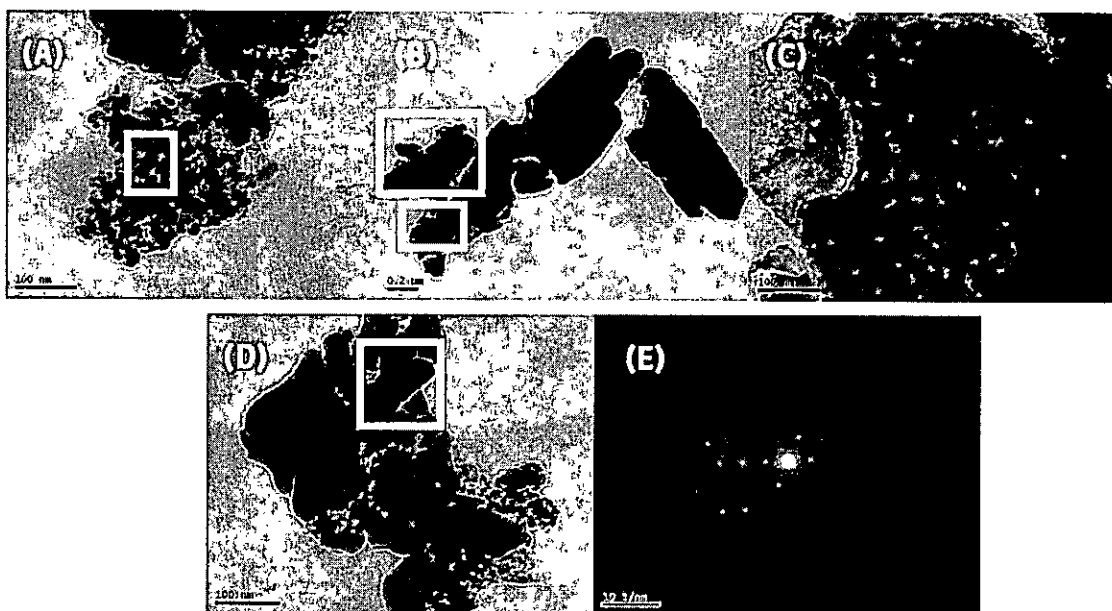
**Figura 26.** Imágenes SEM del producto pirolítico (VI)<sub>P</sub>. Las imágenes A, B y C fueron obtenidas en distintas zonas a diversos aumentos, denotando la superposición de capas (A) y la aparición de estrías (B). La imagen D muestra un espectro EDS tomado en la zona cuadrículada en la imagen C.

La microscopía TEM corrobora para el caso de (V)<sub>P</sub> la formación de aglomerados de gran tamaño, compuesto de la unión de granos más pequeños entre 55 y 120 nm, sin formación aparente de poros. Cabe destacar que en este caso existió dificultad para obtener imágenes debido a la energía utilizada para incidir la muestra, pero a pesar de ello se puede establecer un tamaño de aglomerados que varía entre los 100 y 1,3 μm y la existencia en zonas muy específicas de nanopartículas con tamaños entre los 35 y 80 nm, como se muestra en la Figura 27. Para el caso (VI)<sub>P</sub>, se observa la formación de aglomerados de gran tamaño y de espumas metálicas en ciertas zonas. El tamaño de estos aglomerados

fluctúa entre los 110 nm y 1  $\mu\text{m}$  y además se observan dentro de las espumas ciertas nanopartículas con tamaños fluctuantes entre los 20 y 100 nm, como se muestra en las imágenes A, B y D de la Figura 28. Con la obtención de patrones de difracción de electrones se puede evidenciar un arreglo polimorfo característico del óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ya caracterizado por XRD (Figuras 27E y 28E).



**Figura 27.** Imágenes TEM del producto pirolítico  $(V)_P$  obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos (A a D). Las cuadrículas de las imágenes A, B y C señalan la presencia de aglomerados medidos en un rango entre 100 nm y 1,3  $\mu\text{m}$ , mientras que en la cuadrícula de la imagen D se muestran dos nanopartículas (en un tono más oscuro) que miden 35 y 80 nm. La imagen E muestra un patrón de difracción cristalina de D.



**Figura 28.** Imágenes TEM del producto pirolítico  $(VI)_P$  obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos (A, B, C y D). Las dos cuadrículas en la imagen B señalan los aglomerados que corresponden al rango descrito en la discusión y las cuadrículas en las imágenes A y D indican a las nanopartículas acotadas al rango señalado en la discusión. La imagen E muestra un patrón de difracción cristalina representativo.



#### 5.4) Síntesis y pirólisis de $\text{FeCl}_2 \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (VII, VIII)

Se sintetizó el precursor  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{PS-co-4-PVP}$  en dos relaciones metal/ligante, 1:1 (VII) y 1:5 (VIII), cuyos productos pirolíticos respectivos (VII)<sub>P</sub> y (VIII)<sub>P</sub> fueron caracterizados inicialmente con espectros IR mostrados a continuación. Para ambos casos se pueden apreciar dos bandas relativamente anchas e intensas, características de vibraciones Fe-O, ubicadas en los  $526$  y  $458 \text{ cm}^{-1}$  de número de onda<sup>[51]</sup>, además de dos señales débiles y delgadas en  $1654$  y  $1528 \text{ cm}^{-1}$ . (Figuras 5 y 6).

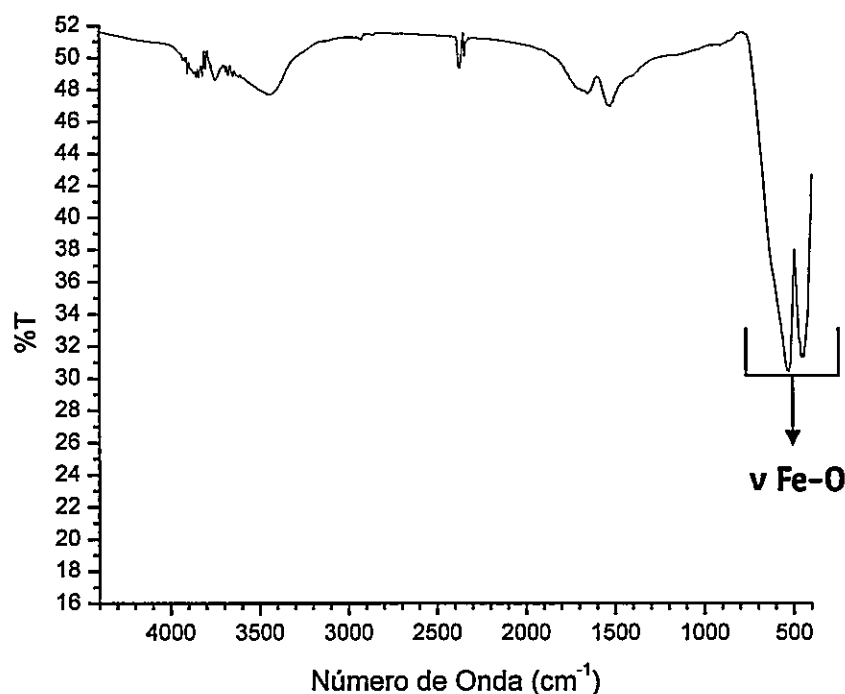
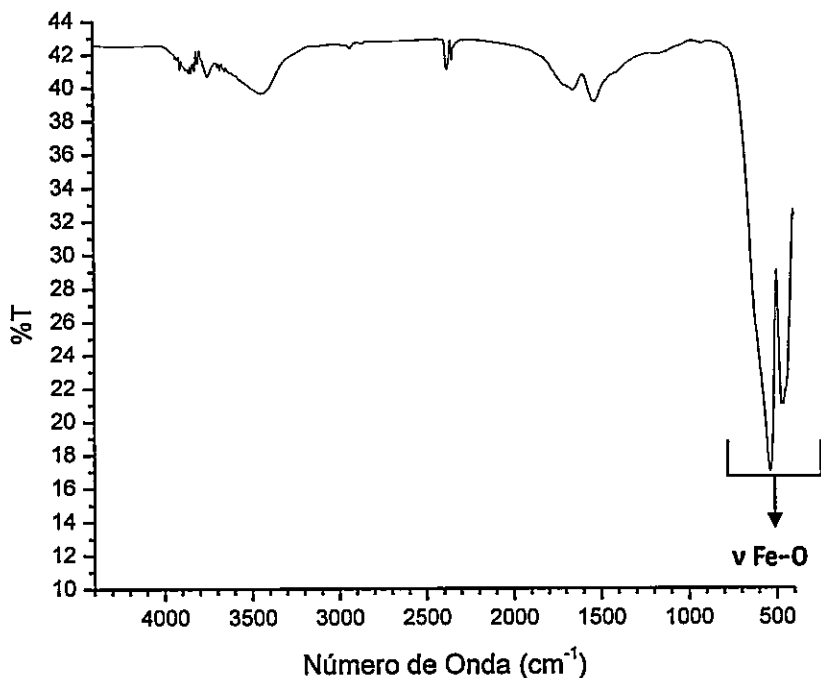


Figura 29. Espectro IR del producto pirolítico (VII)<sub>P</sub>.



**Figura 30.** Espectro IR del producto pirolítico (VIII)<sub>P</sub>.

El rendimiento pirolítico del compuesto (VII)<sub>P</sub> fue de 28,44 %, mientras que para el compuesto (VIII)<sub>P</sub> fue de un 12,83 %.

Los difractogramas XRD obtenidos para (VII)<sub>P</sub> (Figura 31) y (VIII)<sub>P</sub> (Figura 32) dan cuenta de la formación de la fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las señales observadas son muy delgadas e intensas, indicando la existencia de una buena cristalización y de la presencia de una fase policristalina. La asignación de las fases mencionadas se efectuó con comparación con patrones de productos obtenidos, cuyos datos se muestran a continuación de los difractogramas señalados abajo, conformes a los patrones PDF 01-073-2294 y 01-072-0469 respectivamente en la Tabla 5.

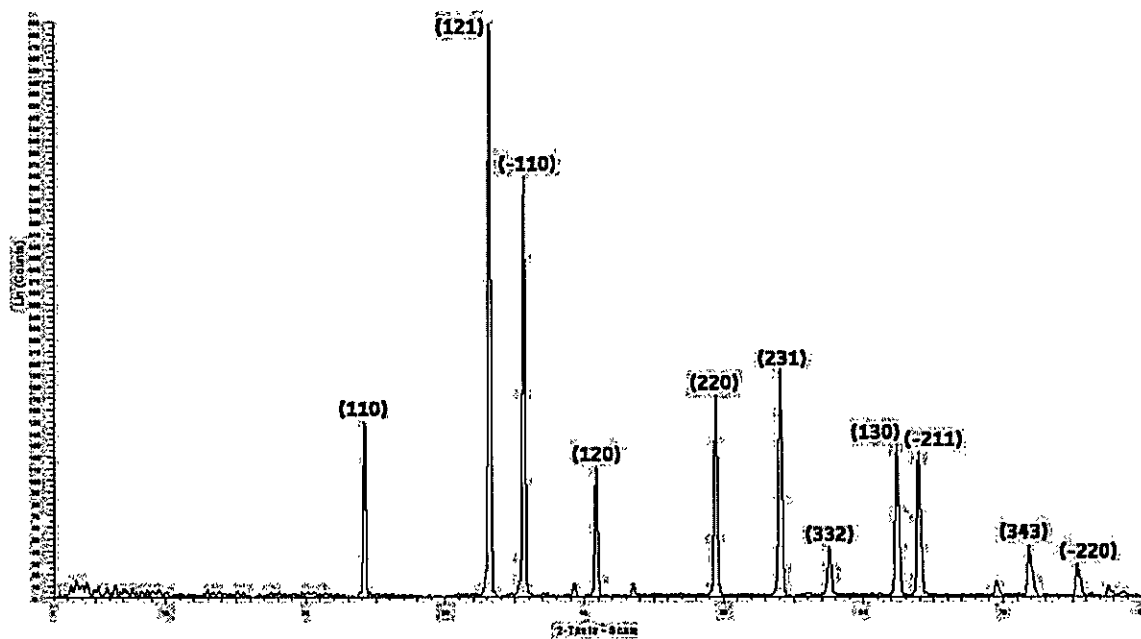


Figura 31. Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (VII)<sub>P</sub>.

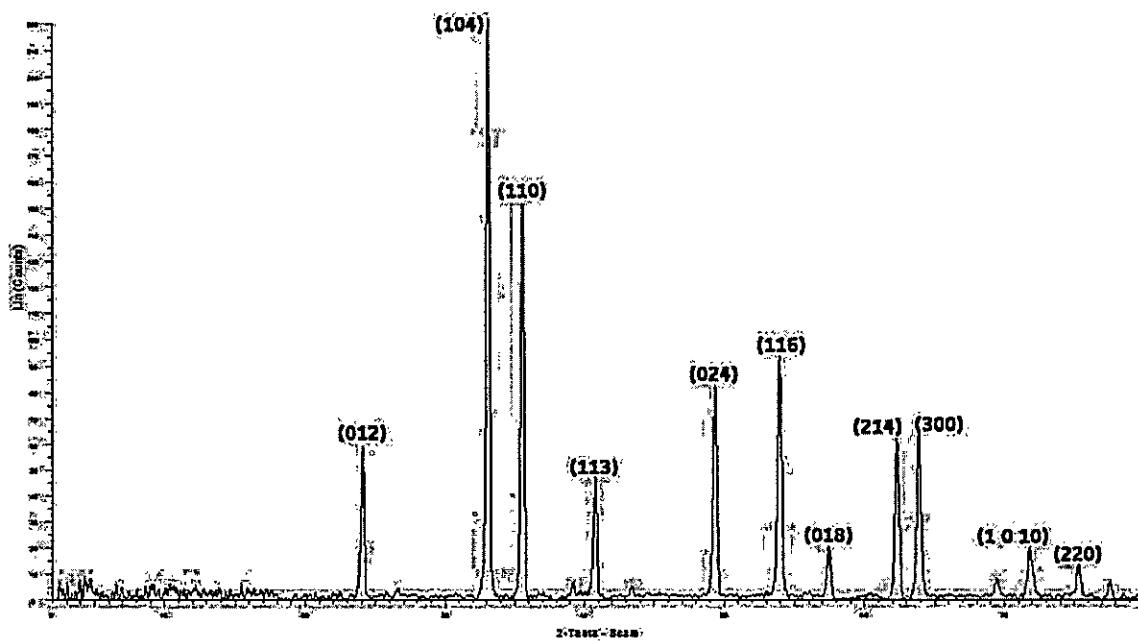


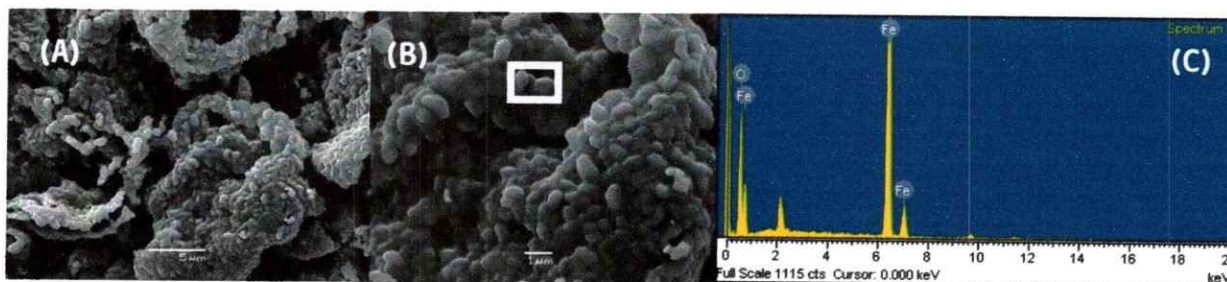
Figura 32. Patrón de difracción obtenida para el producto pirolítico (VIII)<sub>P</sub>.

Producto Pirolítico	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
(VII) <sub>P</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,168	24,163
		33,195	33,180
		35,657	35,652
		40,895	40,887
		49,487	49,494
		54,106	54,106
		57,604	57,640
		62,450	62,477
		64,013	64,042
		71,967	72,003
		75,434	75,505
(VIII) <sub>P</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,089	24,128
		33,113	33,118
		35,568	35,612
		40,806	40,829
		49,406	49,419
		54,005	54,004
		57,526	57,505
		62,371	62,386
		63,943	63,964
		71,899	71,821
		75,411	75,409

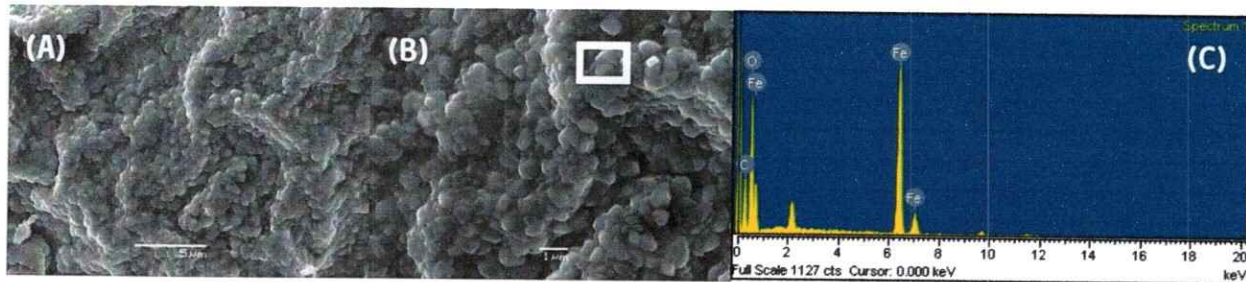
**Tabla 5.** Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos (VII)<sub>P</sub> y (VIII)<sub>P</sub>.

La microscopía SEM evidencia para el caso (VII)<sub>P</sub> la formación de granos dispuestos en forma de racimos inferiores a 1 μm de tamaño, unidos entre sí y con una superficie lisa, según lo observado en la Figura 33, Imágenes A y B. En el caso de (VIII)<sub>P</sub> se observan los mismos aglomerados en forma de granos, del mismo tamaño y unidos entre sí que para el caso de (VII)<sub>P</sub>, pero con mayor rugosidad de superficie, conforme a lo observado en la Figura 34, Imágenes A y B. En cualquiera de las formas señaladas, se

corroborar la presencia de hierro y oxígeno en una proporción correspondiente a la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tal como lo indican los análisis EDS efectuados (Figuras 33C y 34C).

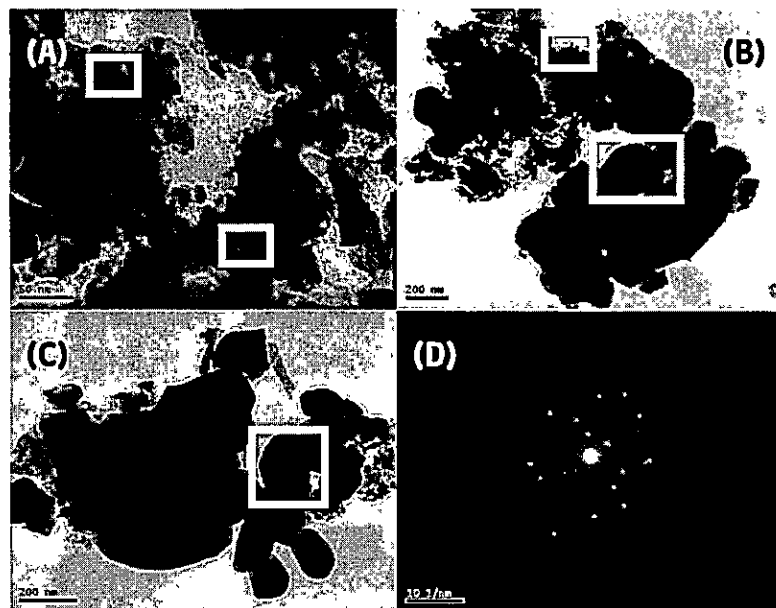


**Figura 33.** Imágenes SEM del producto pirolítico (VII)<sub>P</sub>. Las imágenes A y B fueron obtenidas en una zona particular a diversos aumentos, denotando la formación de granos, cuyo tamaño discutido se ejemplifica en la cuadrícula de la imagen B. La imagen C muestra un espectro EDS tomado según lo mostrado en la imagen A.

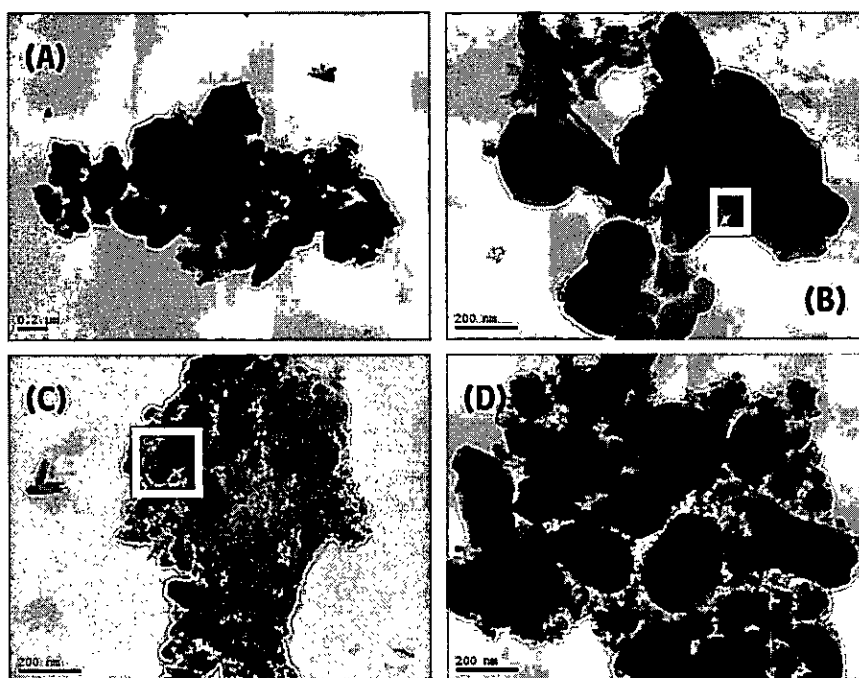


**Figura 34.** Imágenes SEM del producto pirolítico (VIII)<sub>P</sub>. Las imágenes A y B fueron obtenidas en una zona particular a diversos aumentos, denotando la formación de granos con menor definición que para el producto pirolítico (VII)<sub>P</sub>, el tamaño discutido se ejemplifica en la cuadrícula de la imagen B. La imagen C muestra un espectro EDS tomado según lo mostrado en la imagen A.

La microscopía TEM describe para el caso (VII)<sub>P</sub> la formación de nanopartículas sin forma definida y de tamaño que varía entre los 9 y 115 nm, con intercalación de porosidades; además coexisten zonas cuyo tamaño varía entre los 180 y 810 nm, tal como se observa en la Figura 35, Imágenes A, B y C. Para el caso (VIII)<sub>P</sub>, se observa la presencia de nanopartículas con tamaños entre los 30 y 130 nm, según lo mostrado en la Figura 36. Para ambos casos, en la obtención de patrones de difracción cristalina se puede evidenciar un arreglo polimorfo característico del óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya caracterizado por XRD (Figura 35D).



**Figura 35.** Imágenes TEM del producto pirolítico (VII)<sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas a diversos aumentos (Imágenes A, B y C). Las cuadrículas de la imagen A y la cuadrícula superior de la imagen B demuestran la generación de nanopartículas entre 9 y 115 nm, mientras que la cuadrícula inferior de la imagen B y la cuadrícula de la imagen C demuestran la intercalación de aglomerados conforme al rango de tamaño discutido. La imagen D muestra un patrón de difracción cristalina tomado según la imagen C.



**Figura 36.** Imágenes TEM del producto pirolítico (VIII)<sub>P</sub> obtenidas de distintas zonas examinadas bajo diversos aumentos. Las cuadrículas en las imágenes B y C muestran zonas con nanopartículas (en tonalidad más oscura) de tamaño ajustado al rango señalado en la discusión.

En general, para los pirolizados (V)<sub>P</sub> a (VIII)<sub>P</sub> se puede observar una disminución de tamaño en las nanopartículas formadas, además de obtener morfologías más definidas y poco porosas, como consecuencia de la disminución del efecto ejercido por la deshidratación de los ligantes H<sub>2</sub>O de los precursores en las pirolisis, al momento de usar PS-co-4-PVP como matriz polimérica. Este efecto se hace más notorio con los precursores FeCl<sub>2</sub>·PS-co-4-PVP, puesto que este precursor contiene menor cantidad de agua como ligante respecto a la sal de Fe(III). No obstante, la diferencia de morfologías entre los pirolizados (V)<sub>P</sub> a (VIII)<sub>P</sub> se debe exclusivamente a la sal de hierro de cada precursor de origen.

## CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

El proceso de calcinación de los compuestos de coordinación Fe/Quitosano y Fe/PS-co-4-PVP a 800 °C a diversas relaciones Fe/Polímero produce la formación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestructurado, generando respectivamente espumas metálicas y arreglos de morfologías definidas, en los que el tamaño de las nanopartículas generadas tiende a aumentar proporcionalmente con la relación molar sal/ligante usada, con el uso de precursores originados de sales de Fe(III), y con el uso de quitosano como matriz polimérica del precursor.

La PS-co-4-PVP induce morfologías más definidas y uniformes de los productos pirolíticos, mientras que según lo descrito por microscopía TEM este polímero induce la formación de partículas más pequeñas.

El uso de FeCl<sub>2</sub> induce la formación de partículas más pequeñas cuando éste se coordina con quitosano, mientras que el uso de FeCl<sub>3</sub> induce un menor tamaño de partículas formadas cuando éste se coordina con PS-co-4-PVP.

Los productos pirolíticos (I)<sub>P</sub> y (III)<sub>P</sub> no muestran diferencias en su morfología, conforme a lo observado en la microscopía SEM.

El polímero quitosano cuando es usado en la relación metal/ligante 1:1 sin importar el estado de oxidación de las sales de hierro utilizadas, induce la formación de nanopartículas más pequeñas. La misma observación es aplicada para el uso del polímero PS-co-4-PVP.



## CAPITULO 7: APENDICE

### 7.1) Análisis TG/DSC

Se efectuaron análisis termogravimétricos en conjunto con la evaluación de diferenciales de calorimetría. Para ello se tomaron entre 3,5 y 15 mg de cada uno los precursores (I), (III), (V) y (VII), los que fueron sometidos a mediciones permanentes de pérdida de masa conforme aumentaba la temperatura, todo esto hecho bajo aire, simulando las condiciones efectuadas en la pirólisis de dichos precursores.

De acuerdo a referencias<sup>[52,53]</sup> se observa para el caso de los precursores (I) y (III) un peak exotérmico intenso promediado a los 434 °C, que está asociado a la combustión de quitosano y que se corrobora con el máximo decaimiento de masa, arrojado a un intervalo entre los 390 °C y los 590 °C. Además se observan dos peaks secundarios; uno de ellos, endotérmico, promediado a los 87,5 °C asociado a la presencia de agua fisisorbida o libre, y otro exotérmico a los 217 °C asociado al agua que está coordinada con la sal de hierro, sufriendo descomposición, por ende, no es equivalente energéticamente al agua que no es de la superficie del precursor, visto según las Figuras 37 y 38.

Se puede observar para el caso de los precursores (V) y (VII) una serie de peaks sucesivos e intensos entre los 364 °C y los 472 °C, que están asociados a la ruptura de la cadena polimérica y de la descomposición de las unidades monoméricas de la PS-co-4-PVP

y que se puede corroborar con el máximo decaimiento de masa que ocurre los 330 °C y los 540 °C. Y al igual que en los casos de (I) y (III), se observan dos peaks secundarios; para el caso de (V) un peak endotérmico a los 70 °C asociado a agua fisisorbida y libre y otro exotérmico promediado a 238,5 °C; ligeramente superior a los precursores de quitosano y que se puede asociar a agua coordinada a la sal de hierro que sufre descomposición y por el hecho de esto ocurrir a mayor temperatura hace intuir el hecho de que existe una mayor energía involucrada en la retención de los ligantes de agua por parte de los precursores Fe/PS-co-4-PVP. Ver las Figuras 39 y 40.

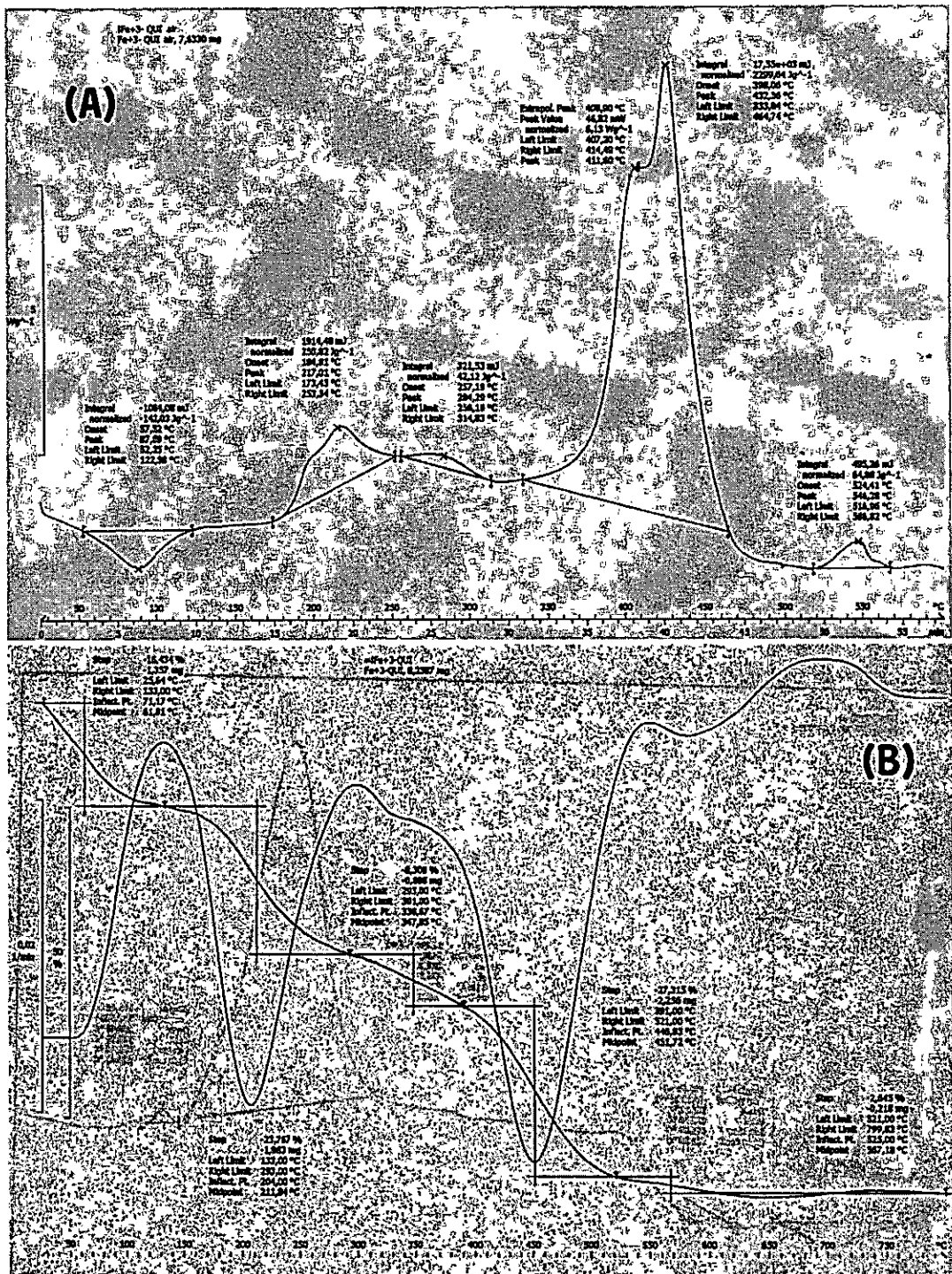


Figura 37. Análisis TG/DSC para precursor (I). Imagen A corresponde al análisis DSC; imagen B corresponde al análisis TG.

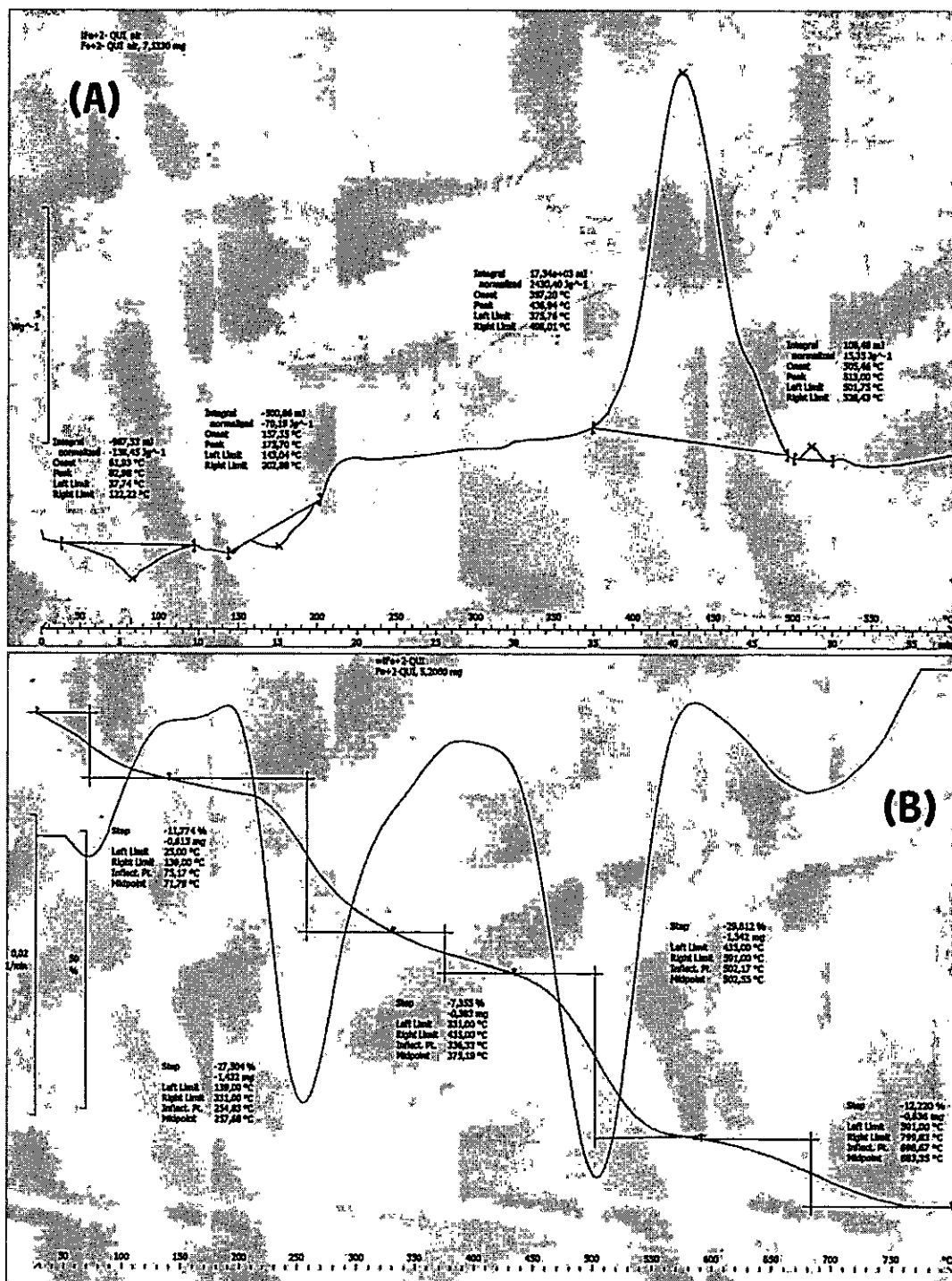


Figura 38. Análisis TG/DSC para precursor (III). Imagen A corresponde al análisis DSC; imagen B corresponde al análisis TG.

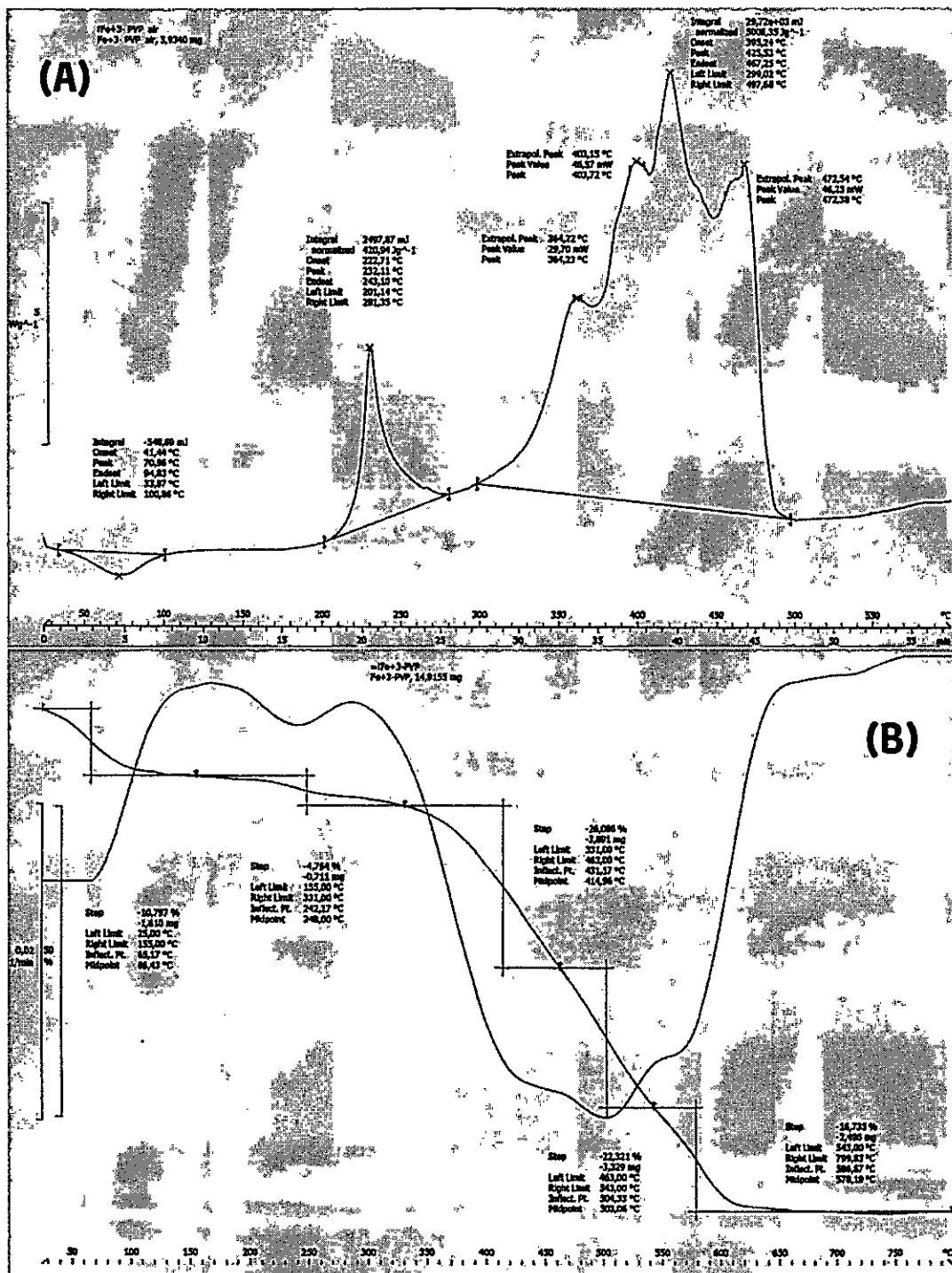


Figura 39. Análisis TG/DSC para precursor (V). Imagen A corresponde al análisis DSC; imagen B corresponde al análisis TG.

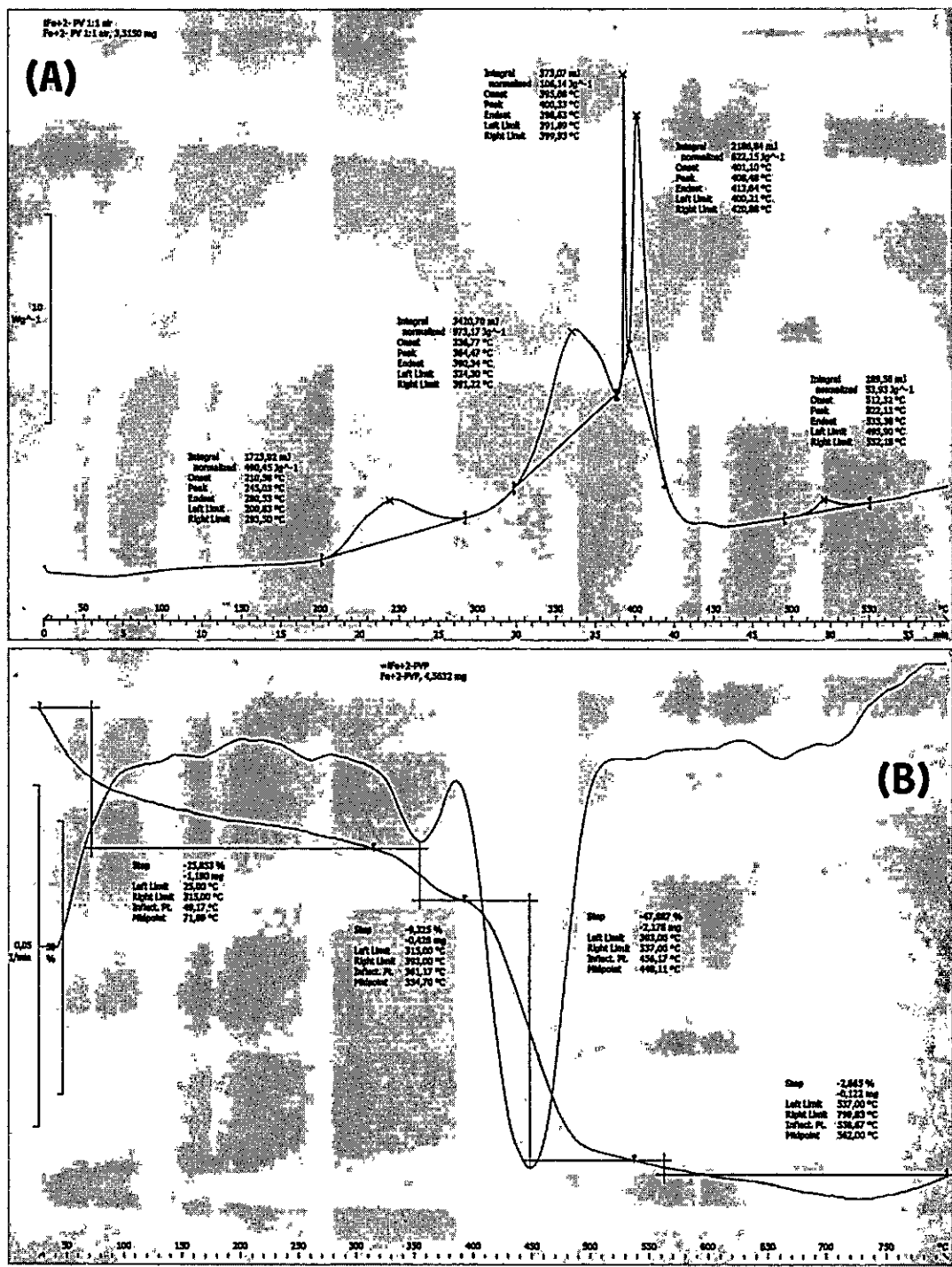


Figura 40. Análisis TG/DSC para precursor (VII). Imagen A corresponde al análisis DSC; imagen B corresponde al análisis TG.

Además de esta discusión, con esta técnica se permite reportar rendimientos de coordinación, por medio de relaciones proporcionales entre la masa teórica de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a obtener y la masa de precursor a analizar, en comparación con la masa experimentalmente obtenida de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así entonces se enlistan a continuación tales rendimientos:

Producto Pirolítico	Porcentaje
(I) <sub>P</sub>	45,48 %
(III) <sub>P</sub>	21,79 %
(V) <sub>P</sub>	32,24 %
(VIII) <sub>P</sub>	20,52 %

**Tabla 6.** Rendimientos de coordinación para la formación de productos pirolíticos según precursores de relación molar sal/ligante 1:1.

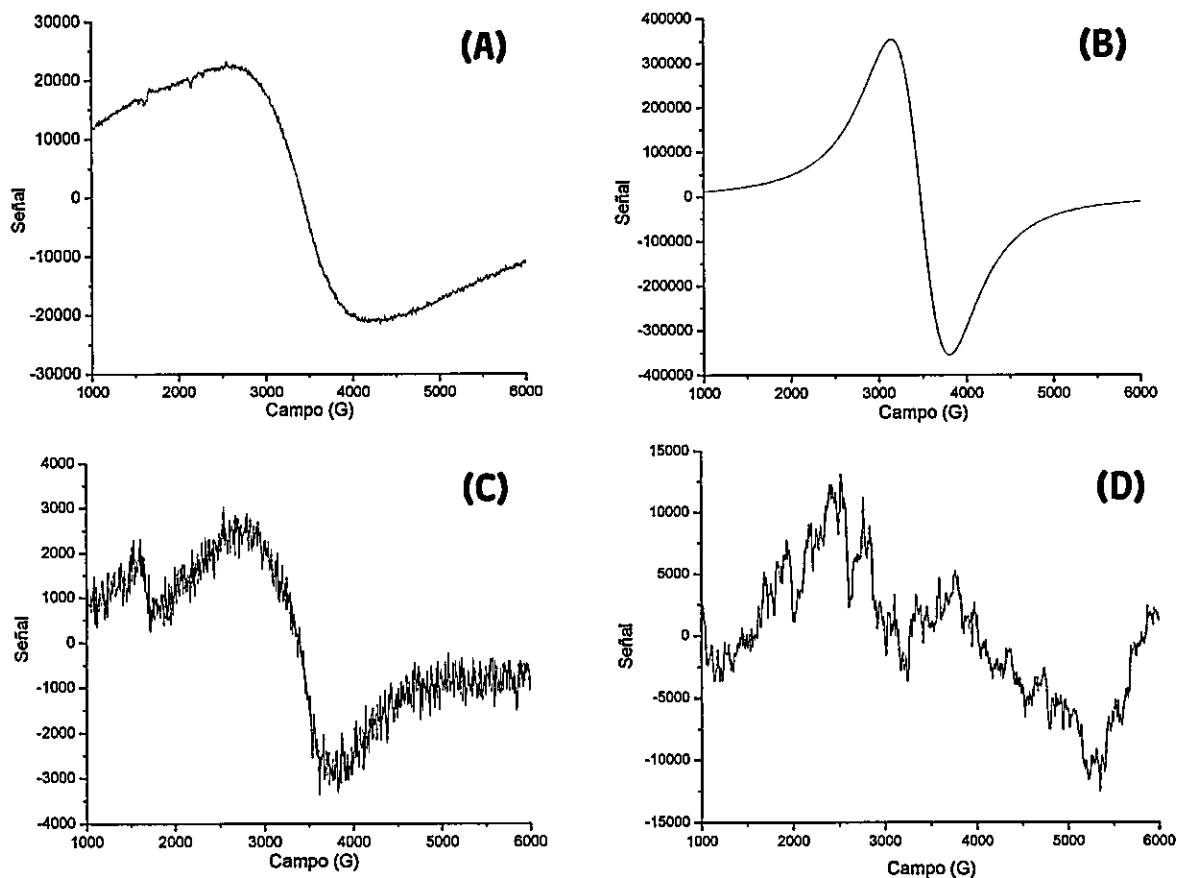
De esto se desprende entonces, que los precursores con quitosano permiten generar espumas metálicas nanoestructuradas con una mayor retención de masa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respecto a los nanocompuestos lisos y de morfologías definidas formadas a partir de precursores con PS-co-4-PVP, por lo tanto se establece una mayor eficiencia de formación de nanoestructuras al trabajar con quitosano como matriz polimérica.

## 7.2) Espectroscopía EPR

Se efectuaron mediciones espectroscópicas de resonancia paramagnética electrónica a los precursores (I), (III), (V) y (VII) con un equipo EMX-1572, Bruker Corp., el cual fue operado en la banda X; la cavidad del equipo fue regulado a una temperatura de 25 °C, en el cual se depositaron capilares de cuarzo con cada una de las muestras en sólido previamente molidas en un mortero. El equipo reguló automáticamente la frecuencia de resonancia, bajo una potencia de 25 mW y una frecuencia modulada de 100 kHz, mientras que los valores de factor  $g$  fueron tomados según procesamiento con el Software WINEPR 2.11b.

A partir de lo que se observa en la Figura 41, se distinguen diferencias notorias en la intensidad de señal además de la aparición clara de saltos de intensidad respecto a la primera derivada, para el caso de los precursores (I) y (V), en concordancia con el estado de oxidación de Fe(III) que poseen dichos precursores; y a diferencia de lo que aparece en el caso de los precursores (III) y (VII), donde no se aprecian saltos definidos de intensidad respecto a la primera derivada; para estos casos entonces, se está en presencia de precursores de Fe(II); resultado relevante, puesto que permite aseverar la retención del estado de oxidación del hierro del precursor con respecto al estado de oxidación de la sal metálica de origen. Los valores  $g$  se enlistan a continuación en la Tabla 7.





**Figura 41.** Espectros EPR para precursores de relación molar sal/ligante 1:1. Imágenes A, B, C y D corresponden respectivamente a los precursores (I), (V), (III) y (VII).

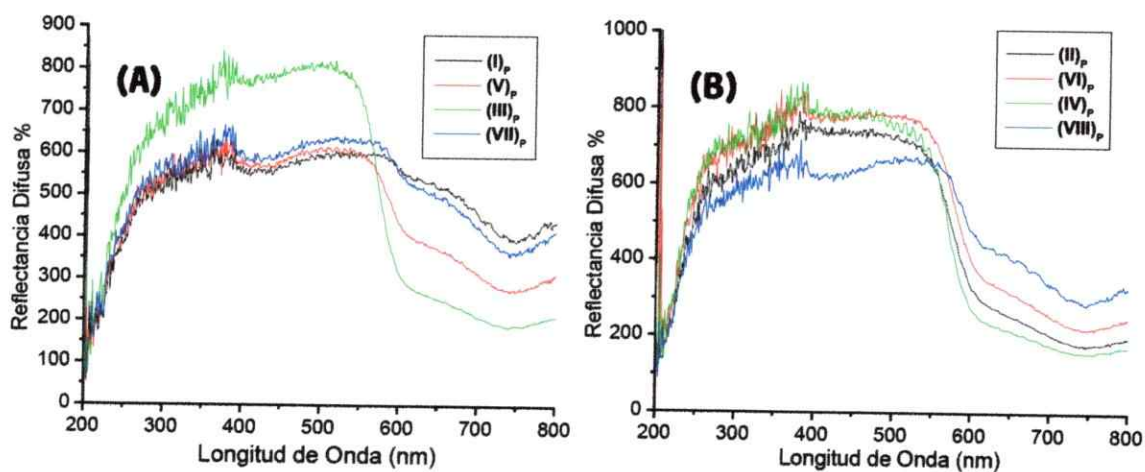
Precursor	Valor $g$
(I)	2,07606
(III)	2,09998
(V)	2,03231
(VII)	2,03056

**Tabla 7.** Valores reportados de factor  $g$  para los precursores de relación molar sal/ligante 1:1.

### 7.3) Espectroscopía UV-Visible

Se tomaron espectros de reflectancia difusa en la región UV-Visible, a partir de muestras sólidas de los precursores y de los productos pirolíticos, usándose como blanco para efectos de esta caracterización BaSO<sub>4</sub>, en un equipo UV2460, Shimadzu Corp.

Para el caso de los productos pirolíticos, la asignación se realizó comparando con datos de bibliografía<sup>[54]</sup>, con lo que se distinguen nítidamente distintas regiones de reflectancia difusa en los espectros para la fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre los 250 y los 380 nm existen transiciones de transferencia de carga ligante-metal y transiciones de campo ligante de Fe<sup>+3</sup>, tales como la  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  (290-310 nm),  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$  y  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$  (360-380 nm); entre los 400 y los 580 nm existen transiciones de pares  ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$  (485-550 nm), superponiéndose la transición de campo ligante  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$  (430 nm) y la cola de la banda de transferencia de carga; y entre los 600 y los 750 nm, asociadas a la transición  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$  (640 nm aproximadamente). Para el caso de los productos pirolíticos provenientes de precursores con relaciones molares sal/ligante 1:1, se establece que a medida que se disminuye el tamaño de la nanopartícula, para el caso del uso de precursores con PS-co-4-PVP, existe un refuerzo de la reflectancia difusa; así entonces, esta proporción deja de establecerse a medida que se aumenta la relación molar sal/ligante del precursor y que es concordante con un aumento del tamaño de nanopartículas, registrado según microscopía TEM. En conclusión, los datos UV-Visible para todos los productos pirolíticos confirman así la presencia de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestructurado. Todo esto observado según la Figura 42.



**Figura 42.** Espectros UV-Visible de Reflectancia Difusa para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoestructurado. La imagen A hace alusión a los productos pirolíticos originados de precursores con relación molar sal/ligante 1:1, e imagen B alude a los productos pirolíticos originados de precursores con relación molar sal/ligante 1:5.

#### 7.4) Curvas de Magnetización

Se efectuaron complementariamente caracterizaciones magnéticas, mediante un magnetómetro de fuerza con gradiente alternada de armado personalizado efectuado en el Departamento de Física - Usach, a temperatura ambiente, estableciendo así curvas de magnetización, obtenidas solo para el caso de productos pirolíticos obtenidos a partir de precursores de Fe(III) con las dos matrices poliméricas usadas en relación molar sal/ligante 1:1. En base a lo trabajado por otros investigadores<sup>[55]</sup> y comparado con los resultados de la Figura 43, para estos casos se está en presencia de nanocompuestos con un comportamiento superparamagnético clásico sin saltos de histéresis producto del tamaño de partícula obtenido; no obstante, y fuera de lo previsiblemente esperable, se observa un aumento de la magnetización saturada para el caso del pirolizado obtenido con quitosano como matriz polimérica, a pesar de tener tamaños mayores de nanopartículas, que se puede justificar por la forma en que se aglomeran dichas nanopartículas al momento de usar precursores con el mencionado polímero, así entonces las espumas metálicas se ven favorecidas por generar mayor superficie superparamagnética y ver reforzadas sus propiedades magnéticas que generando aglomerados lisos de nanomateriales.

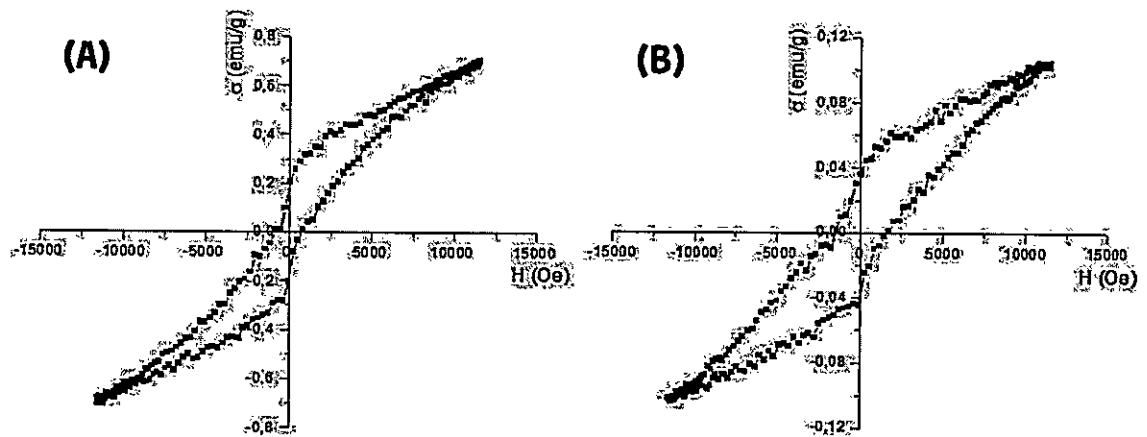


Figura 43. Curvas de magnetización para productos pirolíticos de precursores Fe(III)/Polímero, relación molar sal/ligante 1:1. Imagen A corresponde a pirolizado (I)<sub>P</sub> e imagen B corresponde a pirolizado (V)<sub>P</sub>.

## CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFIA

- [1] Una reseña histórica adecuada aparece en: Cao, G. Capítulo 1. "Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications", Londres, Reino Unido. Imperial College Press, 2004. p. 1.
- [2] Rao, C. N., Muller, A., Cheetham, A. K. Capítulo 1. "The Chemistry of Nanomaterials". Weinheim, Alemania. Wiley-VCH, 2004. p. 1.
- [3] Reddy, V. R. 2006. "Gold Nanoparticles: Synthesis and Applications" *Synlett*, (11): 1791-1972.
- [4] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London, 1857
- [5] Deal, B. E. *Interface*, 6, 1976.
- [6] Koper, O., Winecki, S., 2001. Capítulo 8: Specific Heats and Melting Points of Nanocrystalline Materials. En: KLABUNDE, K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, Nueva York, EE. UU. John Wiley & Sons. pp. 263-278.
- [7] Klabunde, K. J., Mulukutla, R. S., 2001. Capítulo 7: Chemical and Catalytic Aspects of Nanocrystals. En: KLABUNDE, K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, Nueva York, EE. UU. John Wiley & Sons. pp. 223-262.
- [8] Roncoux, A., Schulz, J., Patin, H. 2002. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chem. Rev.* 102(10): 3757-3778.
- [9] Leslie-Pelecky, D. L., Rieke, R. D. 1996. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* 8(8): 1770-1783.
- [10] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R. 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* 108(6): 2064-2110.
- [11] Hermanek, M., Zboril, R., Medrik, I., Pechousek, J., Gregor, C. 2007. Catalytic efficiency of Iron(III) Oxides in Descomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Cristallinity of Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 129(35): 10929-10936.
- [12] Jolivet, J. P., Chaneac, C., Tronc, E. 2004. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.*, (5): 481-483.
- [13] Lange, J., Kötz, R., Haller, A., Trahms, L., Semmler, W., Weitschies, W. 2002. Magnetorelaxometry—a new binding specific detection method based on magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 252: 381-383.
- [14] Zboril, R., Machala, L., Mashlan, M., Tucek, J., Muller, R., Schneeweiss, O. 2004. Magnetism of amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders synthesized by solid-state reactions. *Phys. Stat. Sol. C.* 1(12): 3710-3716.
- [15] Hu, M., Belik, A. A., Imura, M., Mibu, K., Tsujimoto, Y., Yamauchi, Y. 2012. Synthesis of Superparamagnetic nanoporous Iron Oxide Particles with Hollow Interiors by Using Prussian Blue Coordination Polymers, *Chem. Mater.* 24(14): 2697-2707.
- [16] Redl, F., Black, C., Papaefthymiou, G., Sandstrom, R., Yin, M., Zeng, H., Murray, C. y col. 2004. Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale. *J. Am. Chem. Soc.* 126(44): 14583-14599.

- [17] Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., Grätzel, M. 1988. Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films. *J. Am. Chem. Soc.* **110**(4): 1216-1220.
- [18] Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., Pan, Z., Wang, Z. L. 2002. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Appl. Phys. Lett.* **81**(10): 1869-1871.
- [19] Walsh, D., Arcelli, L., Ikoma, T., Tanaka, J., Mann, S. 2003. Dextran templating for the synthesis of metallic and metal oxide sponges. *Nature Mat.* **2**: 386-390.
- [20] Desai, K., Kit, K., Li, J., Zivanovic, S. 2008. Morphological and surface properties of electrospun chitosan nanofibers. *Biomacromolecules.* **9**(3): 1000-1006.
- [21] Li, Q., Dunn, E., Grandmaison, E., Goosen, M. 1992. Application and properties of chitosan. *J. Bioact. Compat. Polym.* **7**(4): 370-397.
- [22] Aranaz, I., Mengibar, M., Harris, R., Panos, I., Miralles, B., Acosta, N., Galed, G., y col. 2009. Functional Characterization of Chitin and Chitosan. *Curr. Chem. Biol.* **3**: 203-230.
- [23] Bonne, R., Reyes, O., Ramalho, L. 2007. Chemical Equilibrium in the Complexation of First Transition Series Divalent Cations,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , with Chitosan. *J. Braz. Chem. Soc.* **18**(7): 1388-1396.
- [24] Lima, I., Airoidi, C. 2004. A thermodynamic investigation on chitosan-divalent cation interactions. *Thermochim. Acta.* **421**(1-2): 133-139.
- [25] Taboada, E., Cabrera, G., Cárdenas, G. 2003. Retention capacity of chitosan for copper and mercury ions. *J. Chil. Chem. Soc.* **48**(1): 7-12.
- [26] Ogawa, K., Oka, K. 1993, X-Ray study of chitosan-transition metal complexes. *Chem. Mater.* **5**(5): 726-728.
- [27] Schlick, S. 1986. Binding sites of copper (II) in chitin and chitosan. An electron spin resonance study. *Macromolecules* **19**(1): 192-195.
- [28] Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M. 2001. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer* **42**(8): 3569-3580.
- [29] Huang, H., Yang, X. 2004. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydrate Research.* **339**(15): 2627-2631.
- [30] Ding, Y., Xia, X.H., Zhang, C. 2006. Synthesis of metallic nanoparticles protected with N,N,N-trimethyl chitosan chloride via a relatively weak affinity. *Nanotechnology.* **17**(16), 4156-4162.
- [31] Adlim, M., Bakar, M., Liew, K., Ismail, J. 2004. Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity. *J. Mol. Cat.* **212**(1-2): 141-149.
- [32] Okitsu, K., Mizukoshi, Y., Yamamoto, T. A., Maeda, Y., Nagata, Y. 2007. *Mater. Lett.* **61**(16): 3429-3431.
- [33] Yang, K. H., Liu, Y. C., Hsu, T. C., Tsai, H.I. 2010. pH-insensitive fabrication of gold nanoparticles with high concentration by ultrasound-assisted electrochemical process via aid of chitosan. *Mater. Research Bulletin.* **45**(1): 63-68.
- [34] Zhitomirsky, I., Hashambhoy, A. 2007. Chitosan-mediated electrosynthesis of organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Proc. Tech.* **191**(1-3): 68-72.

- [35] Huang, H., Yuan, Q., Yang, X. 2004. Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites. *Coll. Surf. B.* **39**(1-2): 31-37.
- [36] Chang, Y. C., Chen, D. H. 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for removal of  $\text{Cu(II)}$  ions. *J. Coll. Interf. Sci.* **283**(2): 446-451.
- [37] Ding, L., Hao, Ch., Xue, Y., Ju, H. 2007. A Bio-Inspired Support of Gold Nanoparticles-Chitosan Nanocomposites Gel for Immobilization and Electrochemical Study of K562 Leukemia Cells. *Biomacromolecules* **8**(4): 1341-1346.
- [38] Du, Y., Luo, X. L., Xu, J. J., Chen, H. Y. 2007. A simple method to fabricate a chitosan-gold nanoparticles film and its application in glucose biosensor. *Bioelectrochemistry.* **70**(2): 342-347.
- [39] Luo, X. L., Xu, J. J., Zhang, Q., Yang, G. J., Chen, H. Y. 2005. Electrochemically deposited chitosan hydrogel for horseradish peroxidase immobilization through gold nanoparticles self-assembly. *Biosensors and Bioelectronics.* **21**(1): 190-196.
- [40] Guibal, E. 2005. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Prog. Polym. Sci.* **30**(1): 71-109.
- [41] Guo, P., Guan, W., Liang, L., Yao, P. 2008. Self-assembly of pH-sensitive random copolymers: Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) *J. Colloid. Interf. Sci.* **323**(2): 229-234.
- [42] Belfiore, L., McCurdie, M., Ueda, E. 1993. Polymeric coordination complexes based on cobalt, nickel, and ruthenium that exhibit synergistic thermal properties. *Macromolecules* **26**(25): 6908-6917.
- [43] Haynes, A., Maitlis, P., Quyoum, R., Pulling, C., Adams, H., Spey, S., Strange, R. 2002. Structure and reactivity of polymer-supported carbonylation catalysts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (12): 2565-2572.
- [44] Franco, C., Marques da Silva, M., Goulart, G., C.P. De Lima, L., Noda, L., Gonçalves, N. 2006. Thermal analysis, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy of new polymeric material containing in-chain ruthenium complex: Poly-{trans-[ $\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4$ ]-co-styrene} and poly-{trans-[ $\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4$ ]-4 vinylpyridine-styrene} *Mater. Letters.* **60**(21-22): 2549.
- [45] Antonietti, M., Wenz, E., Bronstein, L., Seregina, M. 1995. Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles. *Adv. Mater.* **7**(12): 1000-1005.
- [46] Wen, F., Zhang, W., Wei, G., Wang, Y., Zhang, J., Zhang, M., Shi, L. 2008. Synthesis of Noble Metal Nanoparticles Embedded in the Shell Layer of Core-Shell Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Microparticles and Their Application in Catalysis. *Chem. Mater.* **20**(6): 2144-2150.
- [47] Klingelhöfer, S., Heitz, W., Greiner, A., Östreich, S., Förster S., Antonietti, M. 1997. Preparation of Palladium Colloids in Block Copolymer Micelles and Their Use for the Catalysis of the Heck Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **119**(42): 10116-10120.
- [48] Zheng, P., Jiang, X., Zhang, X., Zhang, W., Shi, L. 2006. Formation of Gold@Polymer Core-Shell Particles and Gold Particle Clusters on a Template of Thermoresponsive and pH-Responsive Coordination Triblock Copolymer. *Langmuir.* **22**(22): 9393-9396.
- [49] Zou, H., Wu, S., Shen, J. 2008. Preparation of Silica-Coated Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Particles and Hollow Particles. *Langmuir.* **24**(18): 10453-10461.



- [50] Kornblum, Zvi C. "Oxidation-Reduction Reaction." *Encyclopedia Americana*. 2010. Grolier Online. [en línea] <<http://ea.grolier.com/article?id=0299530-00>> [consulta: 24 Julio 2010].
- [51] Jubb, A. M., Allen, H. C. 2010. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2**(10): 2804-2812.
- [52] Li, S. Z., Zhang, H., Wu, J. B., Ma, X. Y., Wang, D. 2006. Shape-Control Fabrication and Characterization of the Airplane-like FeO(OH) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures. *Cryst. Growth Design* **6**(2): 351-353.
- [53] Pinkas, J., Reichlova, V., Zboril, R., Moravec, Z., Bezdicka, P., Matejkova, J. 2008. Sonochemical Synthesis of Amorphous Nanoscopic Iron(III) Oxide From Fe(acac)<sub>3</sub>. *Ultrasonics Sonochemistry*. **15**(3): 257-264.
- [54] Ahmmad, B., Leonard, K., Islam, M. S., Kurawaki, J., Muruganandham, M., Ohkubo, T., Kuroda, Y. 2013. Green Synthesis of Mesoporous Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity. *Adv. Powder Technol.* **24**(1): 160-167.
- [55] Gao, Q., Chen, F. H., Zhang, J. L., Hong, G. Y., Ni, J. Z., Wei, X., Wang, D. 2009. The Study of novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanomaterials with improved properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**(8): 1052-1057.