



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE HIERRO (MAGNETITA)”**

Trabajo de Titulación

Tipo: Trabajo Experimental

Presentado para obtener el grado académico de:

BIOFÍSICO

AUTOR: FRANCISCO SALVADOR VERA MORENO

TUTORA: Biof. ROSA MARICELA ORMAZA HUGO Msc.

Riobamba - Ecuador

2018

© 2018, **Francisco Salvador Vera Moreno**

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que: El trabajo experimental: “**Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Hierro (Magnetita)**”, de responsabilidad del Señor Francisco Salvador Vera Moreno, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Titulación, quedando autorizada su presentación.

Firma

Fecha

Biof. Rosa Maricela Ormaza Hugo Msc

**DIRECTORA DEL TRABAJO DE
TITULACIÓN**

PhD. Cristian Issac Vacacela Gómez

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

Yo, Francisco Salvador Vera Moreno, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento. La Escuela Superior Politécnica de Chimborazo puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Francisco Salvador Vera Moreno

DEDICATORIA

El presente Trabajo de Titulación se lo dedico a mis padres, hermana y sobrino por ser parte fundamental en mi vida, ser los autores de la persona que soy hoy en día y brindarme un apoyo incondicional en todo momento.

Francisco S. Vera M.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis Padres Marco Vera y Malena Moreno, por apoyarme a lo largo de toda mi vida, enseñarme el significado del esfuerzo, ayudarme a salir adelante en los momentos difíciles y brindarme su amor incondicional siempre.

A los docentes de la Escuela de Física y Matemática de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por impartirme sus conocimientos a lo largo de mi desarrollo en la carrera.

A la Biofísica. Rosa Ormaza MsC, Directora del Trabajo de Titulación por dedicar parte de su tiempo a este trabajo, por su apoyo y los conocimientos brindados.

Francisco S. Vera M.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	pp.
RESUMEN.....	xv
INTRODUCCIÓN	17
CAPÍTULO I	
1. MARCO REFERENCIAL.....	18
1.1. Identificación del problema.....	18
1.2. Justificación del problema.....	19
1.3. Antecedentes de la investigación	21
1.4. Objetivos	24
1.4.1. <i>Objetivo general</i>	24
1.4.2. <i>Objetivos específicos</i>	24
CAPÍTULO II	
2. MARCO TEÓRICO.....	25
2.1. Nanopartículas Magnéticas	25
2.1.1. <i>Tipos de Nanopartículas Magnéticas</i>	26
2.2. Fluidos Magnéticos	26
2.3. Magnetita	27
2.4. Efecto de Tamaño	28
2.5. Propiedades de las Nanopartículas Magnéticas	28
2.6. Aplicaciones de las Nanopartículas Magnéticas	29
2.7. Síntesis de Nanopartículas Magnéticas	30
2.7.1. <i>Método de Co-Precipitación Química</i>	30
2.8. Técnicas de Caracterización.....	31
2.8.1. <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	31
2.8.2. <i>Espectroscopía Infrarroja (IR)</i>	32
2.8.3. <i>Espectroscopía Ultravioleta UV-Vis</i>	33
CAPITULO III	
3. MARCO METODOLÓGICO.....	34
3.1. Materiales.....	34
3.2. Metodología Estadística.....	39
3.2.1. <i>Diseño Experimental Completamente al Azar</i>	41
3.2.1.1. Modelo Estadístico Lineal.....	41
3.2.1.2. Hipótesis del Modelo	41
3.2.1.3. Supuestos del Modelo	41

3.2.1.4.	Método de la Mínima Diferencia Significativa (LSD).....	42
3.3.	Métodos.....	43
3.3.1.	<i>Limpieza de Materiales</i>	43
3.3.2.	<i>Síntesis de NPMs</i>	44
3.3.3.	<i>Purificación de las NPMs</i>	45
3.3.3.1.	Purificación Física.....	45
3.3.3.2.	Purificación Química	46
3.4.	Técnicas	47
3.4.1.	<i>Espectroscopia IR</i>	47
3.4.2.	<i>Espectroscopia UV</i>	47
3.4.3.	<i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</i>	48
3.5.	Hipótesis.....	49
3.6.	Demostración de la Hipótesis.....	49
CAPITULO IV		
4.	ANALISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS.....	51
4.1.	Resultados de la Síntesis de NPMs en Espectroscopia FT-IR	51
4.2.	Intercomparación Espectral IR.....	53
4.3.	Resultados de la Síntesis de NPMs en Espectroscopía UV-Vis.....	54
4.4.	Intercomparación Espectral Uv-Vis	55
4.5.	Resultados de la Síntesis en SEM	58
4.6.	Intercomparación del Tamaño de las NPMs	59
4.7.	Diseño Experimental Completamente al Azar	69
4.8.	Supuestos del Modelo	70
4.8.1.	<i>Supuesto de Normalidad</i>	70
4.8.2.	<i>Supuesto de Homogeneidad de varianzas</i>	71
4.8.3.	<i>Supuesto de Independientes</i>	72
4.9.	Comparaciones o Prueba de Rangos Múltiples.....	74
CONCLUSIONES		77
RECOMENDACIONES		79
BIBLIOGRAFIA		
ANEXOS		

ÍNDICE DE FIGURAS

	pp.
Figura 1-2: Imagen SEM de NPMs.	25
Figura 2-2: Estructura Magnetita (Fe_3O_4), espinela inversa.	27
Figura 3-2: Relación de tamaño con las propiedades de las NPMs.	29
Figura 4-2: SEM de NPMs.	31
Figura 5-2: Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).	32

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	pp.
Gráfico 1-4: a) Espectro IR del Ácido Oleico". b) Espectro obtenido de las NPMs (Magnetita 1). c) Espectro IR de la magnetita de otras investigaciones (Magnetita 0) (Lara, 2018).	51
Gráfico 2-4: Intercomparación de espectros de las muestras 1, 5 y 10.	53
Gráfico 3-4: “Espectroscopía UV-Vis de la muestra estándar”	54
Gráfico 4-4: “Muestra 5 bajo el Análisis del SEM”	58
Gráfico 5-4: Cristales de Magnetita en SEM.	58
Gráfico 6-4: NPMs en SEM.	59
Gráfico 7-4: Análisis del tamaño de las NPMs de nivel Bajo.	60
Gráfico 8-4: Agrupación de tamaños de NPMs	61
Gráfico 9-4: Informe de espectros EDS generado por el SEM.	62
Gráfico 10-4: Análisis del tamaño de las NPMs de nivel medio	63
Gráfico 11-4: Agrupación de tamaños de NPMs	64
Gráfico 12-4: Informe de espectros EDS generado por el SEM.	65
Gráfico 13-4: Análisis del tamaño de las NPMs del T10 alto	66
Gráfico 14-4: Agrupación de tamaños de NPMs.	67
Gráfico 15-4: Informe de espectros EDS generado por el SEM.	68
Gráfico 16-4: Gráfico de Normalidad estándar	71
Gráfico 17-4: Gráfica de Homogeneidad de Varianzas	72
Gráfico 18-4: Gráfica de Independencia	73

ÍNDICE DE TABLAS

	pp.
Tabla 1-2. Tipos de NPMs.	26
Tabla 2-2 Aplicaciones de las NPMs	29
Tabla 1-4: Intercomparación espectral Uv-Vis de las NPMs con tratamientos alto, medio y bajo	55
Tabla 2-4: Curvas de Calibración de los tratamientos T1Bajo, T5 Medio y T10 Alto	57
Tabla 3-4: Medias de los Datos experimentales de las medias en cada tratamiento de las NPMs	69
Tabla 4-4: Análisis de Varianza	74
Tabla 5-4: Medias y Desviación Estándar de los Tratamientos	75
Tabla 6-4: Análisis de Comparación por el Método LSD	75

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Calculo de del peso de la Na (OH) para una solución de 50 ml

ANEXO B: Calculo de la Concentración de las Muestras.

ANEXO C: Medida de los cristales de Magnetita

ANEXO D NPMs de los diferentes Tratamientos

ABREVIATURAS

1.	NPs	Nanoparticles (Nanopartículas)
2.	NPMs	Nanopartículas Magnéticas
3.	Nm	Nanómetros
4.	DRX	Difracción de Rayos X
5.	TEM	Transmission Electron Microscope (Microscopio Electrónico de Transmisión)
6.	SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopio Electrónico de Barrido)
7.	SQUID	Superconducting QUantum Interference Device (Superconductor de interferencia cuantica)
8.	UV-Vis	Ultravioleta-Visible
9.	IR/FT	Fourier-transform infrared spectroscopy (Espectrómetro Infrarrojo con transformadas de Fourier)
10.	mRNA	Messenger Ribonucleic Acid (Ácido Ribonucleico Mensajero)
11.	µm	Micrómetro
12.	Gr	Gramos
13.	mg	Miligramos
14.	ml	Mililitro
15.	L	Litros
16.	°C	Grados Centígrados
17.	°F	Grados Fahrenheit
18.	Cm	Centímetros
19.	mm	Milímetro
20.	rpm	Revoluciones por Minuto
21.	mol	Moles
22.	T	Teslas

23.	UGA	Universidad de Georgia
24.	EPN	Escuela Politécnica Nacional
25.	MCT	Magnetic carrier technology(Tecnología de Transporte Magnético)
26.	MWCNTs	Multi-walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbón de Pared Múltiple)
27.	KV	Kilo Volts
28.	Sol	Solución
29.	EDS	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X
30.	LSD	Least Significant Difference (Diferencia Mínima Significativa)
31.	H_#	Hipótesis
32.	T_#	Tratamiento
33.	W	Estadístico de Prueba
34.	FV	Variation factors (Fuentes de Variación)
35.	DF	Degrees of Freedom (Grados de Libertad)
36.	SUM	Sumatoria
37.	MEAN	Media
38.	SQ	Square Medium (Cuadrado Medio)
39.	Std	Standard Deviation (Desviación Estándar)
40.	Signif	Significance (Significancia)

RESUMEN

En el presente trabajo de titulación se realizó la síntesis y caracterización de Nanopartículas magnéticas de Hierro (Magnetita($\text{Fe}^2\text{-Fe}^3\text{-}_2\text{O}_4$)) a través del método químico de co-precipitación, se utilizó un diseño experimental totalmente al azar enfocado en el análisis de varianza, el cual toma en cuenta 3 variables controlables que son: el tiempo de agitación, la temperatura de ebullición y la concentración de los reactivos, todo esto aplicado hacia un precursor químico compuesto principalmente de hierro, para determinar los cambios en la variable respuesta definida como el tamaño de la nanopartícula. Se establecieron 10 tratamientos con 3 réplicas cada uno, tomando en cuenta que el nivel medio es a referencia estándar de una síntesis realizada anteriormente según la literatura, se realizaron comparaciones entre los límites alto, bajo y el estándar, para definir los posibles cambios que puedan existir, centrándonos en el análisis del tamaño de las nanopartículas. La caracterización se realizó con ayuda de espectroscopía infrarroja donde se evidenció el espectro característico de la magnetita a diferentes intensidades, además de algunos grupos funcionales de interés, la espectroscopía ultravioleta-visible permitió determinar que los cambios en los parámetros controlables afectan en cantidad o tamaño de las nanopartículas de un tratamiento a otro y finalmente en la Microscopia Electrónica de Barrido se obtuvo la estructura química estable de cada una de las muestras de Óxido de Hierro, se reportan nanopartículas de hierro de estructura amorfa similares a las esférica con una variación de tamaño en cada uno de los tratamientos, que abarca entre los 20 y 40 nm con poblaciones y características físico-químicas diferentes en cada uno de los tratamientos propuestos. Se recomienda seguir con la aplicabilidad de las nanopartículas del presente trabajo.

Palabras clave: <BIOFÍSICA>, <NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS>, <MAGNETITA>, <CO-PRECIPITACIÓN> <NANOTECNOLOGÍA>, <DISEÑO DE EXPERIMENTOS>.

ABSTRACT

A synthesis and a characterization of Magnetic Nanoparticles of Iron (Magnetite ($\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}\text{O}_4$)) were made in the following investigation through the chemical method of co-precipitation. An experimental design completely at random focused in the analysis of the variance was used. This method considers the following three controllable variables: stirring time, boiling temperature and the concentration of the reagents. All of this is applied to a chemical precursor, composed almost entirely of iron, in order to determine the changes in the variable. This response is defined as the size of the nanoparticle. Ten treatments with three replicas each one were established considering that the middle level is a standard reference of a synthesis made before according to the literature. Also, the highest, lowest and standard limits were compared in order to define the possible changes that may occur, focusing our attention in the analysis of the size of the nanoparticles. The characterization was made with the help of the infrared spectroscopy which showed the characteristic spectrum of the Magnetite at different intensities. In addition to other functional groups of interest, the ultraviolet- visible spectroscopy allowed us to determine the changes in the controllable parameters which affect in quantity and size the nanoparticles from one treatment to another. Finally, through the use of the Scanning Electron Microscopy, the stable chemical structure of each of the samples of Iron Oxide were obtained. Some nanoparticles of iron with amorphous structure similar to the spherical ones were found. These nanoparticles have a size variation in each one of the treatments which comprise between 20 and 40 nm with different populations and physical- chemical characteristics in each of the treatments proposed. It is recommended to provide the nanoparticles obtained with a practical use according to the size required.

Key words: <BIOPHYSICS, <MAGNETIC NANOPARTICLES>, <CO- PRESIPITATION, MAGNETITE, NANOTECHNOLOGY>, <DESIGN OF EXPERIMENTS

INTRODUCCIÓN

Las Nanopartículas Magnéticas (NPMs), son un tipo de nanopartículas (NPs) que poseen grandes propiedades que se utilizan en diversas aplicaciones en pro de la sociedad, estas propiedades tanto físicas como químicas van a depender mucho del proceso de síntesis que se escoja para prepararlas, los métodos químicos como la co-precipitación presentan varias ventajas sobre otros métodos por su bajo costo y su rápida obtención de grandes poblaciones de NPMs.(Fernández Cabada, 2014, p. 1-26) Al analizar el método se puede ver ciertos parámetros controlables que pueden ser manipulados y de esta manera tratar de optimar una receta estándar, con el objetivo de determinar cómo van a afectar la modificación de estos parámetros presentes en la síntesis a el tamaño de las NPMs, ya que de este dependerá sus propiedades, esto se puede lograr a través de un diseño experimental totalmente al azar en el cual se lleve a los extremos a estos parámetros y se determine como varia del estándar(Luis López Aguilar et al., 2014).

El Capítulo I presenta la identificación del problema que generó la investigación, es decir ¿Cómo afectan los parámetros controlables de una síntesis química a el tamaño en de las NPMs ?, la justificación mediante un diseño experimental totalmente al azar se pueden alterar estos parámetros y determinar la existencia de variaciones en el tamaño de las NPMs, además de reportes científicos los cuales han variado ciertos parámetros como el Ph y han obtenido diferenciaciones en los tamaños de NPMs.(Cuervo y Castillo, 2014, p. 17-24), a partir de esto se determinaron los antecedentes y objetivos planteados para el desarrollo presente trabajo de titulación.

El Capítulo II puntualiza las bases teóricas que son consideradas en base a la Nanociencia, las partículas magnéticas y las propiedades que estas poseen, estructura, los métodos de síntesis y caracterización y posibles aplicaciones que estas pueden tener. El Capítulo III desarrolla la metodología experimental que se utiliza un diseño experimental totalmente al azar de análisis de varianza, ya especificando a los parámetros controlables tomados y los tratamientos asignados y aplicados mediante el método de co-precipitación paso a paso, además de especificar como se realizan las técnicas de caracterización de las NPMs y algunos procesos necesarios para la obtención de las mismas.

En Capítulo IV expone los resultados producto del diseño completamente al azar aplicado a la síntesis y demostrado a través de la caracterización de las NPMs, el mismo verifica los cambios que existen en el tamaño de las NPMs en cada uno de los tratamientos aplicados y finalmente se exponen las conclusiones y recomendaciones.

CAPÍTULO I

1. MARCO REFERENCIAL

1.1. Identificación del problema

A lo largo del tiempo la nanotecnología se ha convertido en un campo interdisciplinario, el cual se ha dedicado al estudio, diseño, creación, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales, a través del control de la materia a escalas menores que un micrómetro, de aquí se parte para tomar en cuenta la importancia en la preparación de nuevos materiales con micro y nano estructuras controladas a escala cuasi-atómica, esto ha llamado la atención de diferentes áreas científicas, para que estas logren entender los métodos de creación y manipulación de nuevos materiales y su posterior aplicación según sus características y las necesidades que surjan(García Castrillón, 2012, p. 279).

Al pasar los años se ha ido entendiendo de mejor manera los principales conceptos y mecanismos que describen a la nanociencia, en cuanto a los mecanismos se han logrado definir 2 métodos de producción de nanopartículas: los métodos Top-Down o también llamadas técnicas descendentes en las que se va a ir reduciendo el tamaño de la partícula y los métodos Bottom-Up o denominadas técnicas ascendente, en estas en cambio se va a partir de átomos individuales los cuales serán precursores de ensamblajes entre sí.(Cardoso, 2016, p. 19-28). Estos métodos permiten crear nanoestructuras, dando como resultado un acelerado desarrollo de esta ciencia y el análisis de nanopartículas (NPs) .

Un notable ejemplo de NPs, son aquellas que se logran estructurar a partir de óxidos de hierro, éstas han tenido gran importancia en el desarrollo social y tecnológico del hombre, por su gran versatilidad en los campos de aplicación, sobre todo en la creación y elaboración de fluidos magnéticos, los cuales constan principalmente de nanopartículas magnéticas (NPMs) dispersadas en un medio portador-líquido, y éstas se caracterizan por ser un tipo de NPs híbridas por poseer propiedades magnéticas y además las propiedades de un fluido, haciéndolas óptimas para ser aplicadas en diferentes ámbitos de la ciencia(Urquijo-Morales, 2007, p. 79).

Las NPMs han sido investigadas en los últimos años, estos materiales magnéticos y nanoestructurados han atraído la atención de diferentes áreas, debido a sus propiedades físicas, químicas y estructurales únicas, solo por citar algunos ejemplos, las NPMs han sido empleadas

como soportes en el proceso de inmovilización de enzimas y otras biomoléculas, a través de la obtención de nano-conjugados funcionales, también se los utiliza en ciertos procesos de recolección de metales pesados en aguas contaminadas como el arsénico e incluso en el campo de la medicina en el tratamiento de diferentes enfermedades, sirviendo como transporte para fármacos o en terapia fotodinámica para el tratamiento del cáncer(Luis López Aguilar et al., 2014).

Las NPMs son de mucha utilidad ya que posee campos magnéticos de origen atómico, estos son generados gracias a un dipolo o momento magnético y se encuentran unidos por una fuerza cohesiva a la cual también se la conoce como “energía de intercambio”, lo que permite la separación de los nano-compuestos(Gonzalez-Herrero et al., 2016, p. 437-441).

La eficiencia de la separación magnética depende de la calidad de las NPMs y de la estabilidad de la unión entre el soporte magnético y componentes “no-magnéticos”, característico de las NPs núcleo- corona(Sánchez-ramírez et al., 2014, p. 504-512).Por las peculiares características que nos ofrecen las NPMs, es importante controlar sus propiedades, que van a depender de los métodos utilizados en su síntesis previa para posteriormente pasar a una caracterización la cual nos dirá las características morfológicas y a través de esta conocer su funcionalidad para adaptarla a la aplicabilidad.

1.2. Justificación del problema

La nanotecnología es un estudio interdisciplinario el cual avanza a pasos agigantados según los requerimientos del nuevo mundo, con el fin de dar facilidades tecnológicas y resolver problemas existentes en la sociedad. Se la conoce como un eje transversal en las ciencias, por su facilidad para encajar en varias disciplinas (física, química, medicina, etc) y por ser de gran interés para lograr potencializar el conocimiento teórico-práctico en el área física-química a nivel aplicativo.

La investigación del comportamiento de la materia en la escala nanométrica abre una prometedora perspectiva de nuevos conocimientos, cuando las dimensiones de las partículas de un sólido son del orden del nanómetro, o milésima de micra, el número de átomos que las constituyen, es del orden de centenas y la mayoría de ellos se encuentran situados en la superficie de las partículas.(Kodama, 1999, p. 359-372).

Las propiedades físicas de estas nuevas partículas son muy distintas de las que se observan en un material de tamaño normal con la misma composición química. Hoy en día se comienzan a

utilizar de modo habitual, técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas de este tamaño minúsculo a las cuales llamamos nanopartículas (Cardoño y Londoño, 2014, p. 129-140).

La combinación de estas nuevas propiedades puede ser aprovechadas para aplicaciones que sean de utilidad en diferentes áreas de la ciencia, también en el campo investigativo se abren nuevas puertas para posibles teorías, que pueden llegar ser comprobadas con la parte práctica de la misma y que además expliquen de mejor manera los fenómenos físico químicos que expresa la materia a estas escalas de interés

Las propiedades físicas y químicas de las NPMs van a depender en gran medida del método de síntesis que se utilice y de la estructura química resultante del proceso mencionado. En la mayoría de los casos de síntesis se espera un intervalo de tamaño de las partículas que va desde de 1 a 100 nm de tamaño y pueden mostrar propiedades características de los óxidos de Hierro como es el superparamagnetismo (Briones y Navarrete, 2016, p. 20).

Debido al papel tan importante que actualmente juegan las NPs para diversas aplicaciones, es pertinente obtener NPMs, por la gran versatilidad de propiedades que estas presentan y a partir de éstas enfocarlas adecuadamente a los requerimientos de la sociedad en cualquier área afín. Así mismo se busca llevar a cabo una síntesis controlada en la obtención de las mismas y lograr la combinación de la nanotecnología con diversas áreas de estudio (Chamé, 2013, p. 87).

Todas estas investigaciones se han ido realizando en todo el mundo, en esta ocasión se cuenta con el apoyo de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH) en la cual se ha iniciado el desarrollo de investigaciones que involucran procesos referentes a la nanotecnología, sin embargo, no es significativo el índice de trabajos de titulación dentro de esta área, por ello es importante potenciar los estudios relacionados con la nanociencia.

Para la realización de este trabajo de titulación de tipo investigativo se cuenta con el apoyo de los laboratorios de investigación, ubicados en la Facultad de Ciencias de la ESPOCH para la síntesis de las NPMs de hierro y una parte de la caracterización será realizado en el Laboratorio de Instrumentación ubicado en la misma facultad, además se cuenta con el apoyo de la Universidad Nacional de Chimborazo (UNACH) que colaborara con el acceso a reactivos para la síntesis de las NPMs, la instrumentación necesaria para los procesos finales de caracterización de las NPMs se realizaran en la ESPOCH en la Facultad de Mecánica, en el Laboratorio de Materiales, y finalmente se realizará la validación de los resultados.

Este proyecto de titulación pretende dejar continuidad en el campo de la investigación.

1.3. Antecedentes de la investigación

El presente trabajo se basa en varias investigaciones, las cuales se centran en la síntesis de NPMs, tomando en cuenta el tipo de síntesis sin importar el método ya sea por métodos físicos o químicos, además del tipo de caracterización que se le dan para definir de mejor manera las propiedades que estas pueden llegar a tener, tomando en cuenta solo a las NPMs.

El surgimiento de la nanotecnología data en la década de 1980, esta fue causado por la convergencia de varios avances e invenciones experimentales tales como el microscopio de efecto túnel en 1981 y el descubrimiento del fullereno en 1985, así como la formulación y popularización del marco conceptual sobre las metas de la nanotecnología, que iniciaron con la publicación en 1986 del libro Motores de la Creación(Chamé, 2013, p. 87).

Un grupo de científicos de la Universidad de Georgia (UGA), en Estados Unidos, ha utilizado unas partículas microscópicas conocidas como nanopartículas y campos magnéticos alternantes para atacar las células cancerígenas de los tumores de cuello y cabeza de ratones. Los resultados obtenidos han revelado que este sistema puede matar las células cancerígenas en tan sólo media hora, sin que resulten dañadas las células sanas cercanas a los tumores, informa la UGA en un comunicado. Las NPMs empleadas fueron nanopartículas de óxido de hierro (un componente de muchos minerales también presente en nuestro organismo), que en los últimos tiempos han adquirido gran importancia por sus aplicaciones como transportadoras de fármacos antitumorales o como detectores de moléculas en sangre vinculadas a ciertas enfermedades, entre otros usos(«Stars & cars : Mercedes Motosport-Magazin», 1995).

La gran mayoría de investigaciones son enfocadas en la síntesis y caracterización, pero estas tienen un fin, darle aplicabilidad como en el caso de Patricia Urquijo, en su investigación “Síntesis de nanopartículas magnéticas y su implementación como ferrofluido” en la cual se explica que el desarrollo de nuevos campos tecnológicos ha dado pie para que los óxidos de hierro sean objeto de estudio en aplicaciones de tecnología de punta y en el campo biológico. La utilización de algunos óxidos de hierro en la preparación de fluidos magnéticos ha traído nuevas aplicaciones de estos, entre las que se puede mencionar su empleo como tintas magnéticas, sellos magnéticos en motores, instrumentos para memoria óptica, giroscopios, unidades de refrigeración magnética, marcado y separación celular, medios de contraste en imagenología clínica, medio de transporte y liberación de medicinas e hipertermia con fluidos magnéticos. Estas últimas aplicaciones están comprendidas en la tecnología de transporte magnético (TTM) (Magnetic carrier technology, MCT), empleada en sus inicios para el tratamiento de aguas residuales, la cual consiste en el uso de ferrofluidos o fluidos magnéticos que son capaces de

arrastrar partículas pesadas en pro de la descontaminación del agua, otra fascinante función de las NPMs es en el área médica, usada como contraste en Imagenología clínica y para transportar compuestos como fármacos a sitios específicos de interés, éstas solo por nombrar algunas de las múltiples aplicaciones de las NPMs(Urquijo-Morales, 2007, p. 79).

En el año 2012, García Castrion, en su trabajo de investigación denominada “Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas”, obtuvo nanopartículas con propiedades súper-paramagnéticas y la caracterizó estructural, física y magnéticamente. Además del estudió la escalabilidad del método de síntesis propuesto, a fin de definir un sistema de producción acorde con la necesidad de nanopartículas para su aplicación en la preparación de nanocompuestos; ya que la mayor parte de los métodos de síntesis de nanopartículas superparamagnéticas reportados en la literatura se refieren a la obtención de nanopartículas de magnetita, en particular magnetita dirigida a aplicaciones en biomedicina(García Castrillón, 2012, p. 279).

Otra Investigación en el año 2013 realizada por Karely Chamé Fernández, denominada “Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas” expone varios métodos de síntesis y la posterior caracterización de nanopartículas magnéticas de hierro metálico y óxido de hierro, estas NPS fueron caracterizadas estructuralmente mediante métodos físicos como son: la difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las propiedades magnéticas fueron caracterizadas por medio del dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) y el tipo de síntesis fue por oxidación-reducción y el método de co-precipitación(Chamé, 2013, p. 87).

En Ecuador, en la Universidad de Cuenca se han realizado trabajos de síntesis de NPMs a través de método de síntesis química, posterior a esto fueron caracterizadas por difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido con emisión de campo además de usar microanálisis de rayos-X, dando como resultado nanopartículas magnéticas esféricas aproximadamente de 10 nm las cuales se les tomara en cuenta para sus posteriores aplicaciones dentro de la misma Universidad(Vanegas et al., 2014, p. 43-55).

Luis Lascano y María de los Ángeles Berrones investigadores pertenecientes a las Escuela Politécnica Nacional (EPN) con su trabajo de investigación “Síntesis de nanopartículas de hemanita por el método de precipitación controlado”, obtiene nanopartículas por síntesis química y lo divide en 3 partes las cuales son la síntesis, la purificación y la calcinación, se pretenden aplicar al presente trabajo las 2 primeras técnicas para obtener nanopartículas

magnéticas de calidad sin residuos de contaminantes para tener una caracterización confiables del tamaño de las nanopartículas magnéticas(Ángeles y Lascano, 2008, p. 91-99).

El proyecto de investigación de Wilson Eduardo Nieto Luna denominado “Acoplamiento Magnético de Nanopartículas de Cementita dentro de Nanotubos de Carbono de Pared Doble” se estudia de manera significativa a las propiedades magnéticas y el volumen de activación de nanopartículas de cementita, este estudio relaciona a el tamaño de la nanopartícula en pro de la propiedad de la misma ya que se obtienen monodominios que ayudan a que el superparamagnetismo aparezca de manera más significativa y se puedan aprovechar estas propiedades para aplicaciones que sean pertinentes(Luna, 2015, p. 45-56).

A nivel institucional en la Escuela Superior Politecnica de Chimborazo (ESPOCH) tenemos aportes significativos en el campo de la nanotecnología, este es el caso de Coralia Cuadrado con su trabajo de titulación denominado “Síntesis caracterización y funcionalización de NPMs en nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNTs), utilizando en aplicaciones en terapia fotodinámica.”, en el cual se realiza la síntesis de un nanocomposito por el metodos quimicos de co-precipitacion quimica para la obtencion de las NPMs que porteriormente seran funcionalizadas con nanotubos de carbono para su aplicabilidad que sera transportar farmacos a sitios de interez a traves de terapia fotodinamica y optimizar la eficiencia que los fotosensibilizadores tendran sobre los sitios activos que se desean curar(Cuadrado, 2017, p. 66-78).

De igual manera en el trabajo de titulacion de Mario Limaico denominado “Síntesis, caracterización y funcionalización de nano-partículas magnéticas en grafeno oxidado visando aplicaciones en terapia fotodinámica” se realiza el mismo trabajo anteriormente mencionado pero con la funcionalizacion de las NPMs fue esta vez con grafeno para ver su eficiencia como vehiculo transportador de farmacos en sitios de interes(Limaico, 2017, p. 66) .

Tomando en cuenta todas estas investigaciones se planea realizar la síntesis y la caracterización de NPMs de hierro, con el fin de optimizar recursos y tener resultados viables para porteriores aplicaciones.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas magnéticas de hierro

1.4.2. Objetivos específicos

- Realizar la síntesis de las nanopartículas de hierro a través de procesos químicos variando parámetros controlables como: la concentración de reactivos, temperatura y tiempo de agitación, en diferentes tratamientos.
- Determinar las propiedades morfológicas de las Nanopartículas magnéticas, mediante el análisis de los resultados que se obtenga del Microscopio Electrónico de Barrido
- Cuantificar la cantidad relativa de nanopartículas que se obtiene en la síntesis a través del espectrofotómetro UV.
- Verificar la presencia de magnetita en cada una de las muestras con ayuda de la espectroscopia IR.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Nanopartículas Magnéticas

Las Nanopartículas Magnéticas (NPMs o MNPs por sus siglas en inglés: Magnetic Nanoparticle), son un tipo de partículas que son sintetizadas en laboratorio, cuyos tamaños pueden variar entre 10 a 100 nanómetros (nm) para que sean tomadas en cuenta dentro del campo de la nanociencia. Están compuestas por elementos magnéticos como níquel, hierro, cobalto y sus respectivos óxidos y posteriormente se las puede agregar otro tipo de elementos para que puedan tener propiedades dirigidas hacia la aplicación deseada (Virginia E. Noval, 2016, p. 1-18).

La característica principal de las NPMs es su posible manipulación por campos magnéticos externos. En numerosas ocasiones estas vendrán suspendidas en un medio, dando lugar a lo que se denomina coloide magnético o ferrofluido. Además de sus propiedades magnéticas que se representarán según su tamaño, mientras más pequeña sea las NPMs, presentarán propiedades ferro o ferrimagnéticas a superparamagnético (Biomagnetics, 2015).

Este tipo de partículas tienen gran versatilidad a nivel aplicativo, a pesar de esto un gran problema es la inestabilidad intrínseca de su tamaño y su estabilidad durante o después de realizar la síntesis para mantener las propiedades que serán utilizadas en posteriores aplicaciones.

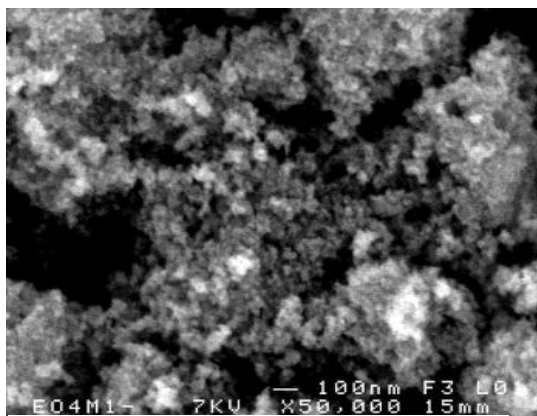


Figura 1-2: Imagen SEM de NPMs.

Fuente: (Vanegas et al., 2014, p. 43-55).

En la Figura 1-2 podemos observar una imagen SEM con un aumento de 100 nm y una energía de 7 KV de una muestra de NPMs de un tamaño aproximado de 100 nm.

2.1.1. Tipos de Nanopartículas Magnéticas.

Las nanopartículas magnéticas ya pertenecen a una clasificación definida dentro de la Nanotecnología en general, pero estas se siguen subdividiendo según su estructura y propiedades de la siguiente manera:

Tabla 1-2. Tipos de NPMs.

OXIDOS	METALICAS	METALICAS RECUEBIERTAS
<ul style="list-style-type: none"> • A ciertos tamaños adquieren propiedades superparamagneticas • No se auto-aglomeran • Su superficie se modifica con tensoactivos, siliconas, etc, para aumentar su estabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Son pirofóricas y reactivas a agentes oxidantes • Difíciles de manejar • Provocan reacciones secundarias no deseadas 	<ul style="list-style-type: none"> • Poseen un núcleo metálico • Sus propiedades magnéticas pueden ser atenuadas por oxidación suave, tensoactivos, etc. • Sus propiedades dependerán de los elementos que se adjunten a la NPM

Elaborado por: Francisco Vera, 2018
Fuente:(Fernández Cabada, 2014, p. 236).

2.2. Fluidos Magnéticos

Se los define como una nueva clase de material magnético, es una suspensión de partículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas las cuales se encuentran en un líquido portador que favorece a la no aglomeración de estas, dichas partículas obtenidas tienen la característica de ser muy susceptibles a los campos magnéticos, este fenómeno se puede apreciar de mejor manera al aplicar un campo magnético externo, el cual va a entregar suficiente energía a las partículas, activando así los momentos magnéticos, como consecuencia de esto los momentos magnéticos de las partículas podrán sobrepasar la barrera de energía y tendrán la posibilidad de fluctuar, finalmente la energía se disipará cuando el momento magnético de la partículas se relaje y regrese a su orientación de equilibrio (Martínez et al., 2007, p. 97-101).

En otras palabras, los ferrofluidos se encuentran formados por nanopartículas magnéticas coloidales dispersas y estabilizadas dentro de un líquido portador, y estas tienen la peculiaridad

de presentar propiedades tanto de fluido como magnéticas, por lo que son de gran importancia tecnológica al poseer estas propiedades híbridas(García-Cerda et al., 2003, p. 28-31).

2.3. Magnetita

La magnetita esta denominada como un mineral cuyo nombre deriva de la localidad donde fue encontrada Magnesia, su fórmula química se expresa de la siguiente manera: Fe_3O_4 , se caracteriza por ser un oxido mixto de hierro, ya que posee en su estructura química Fe_{2+} y Fe_{3+} , por eso lleva el nombre de Oxido ferroso-di férrico expresado también con la siguiente formula ($Fe^2Fe^3_2O_4$), esta tiene un color negro y un brillo metálico característico.

La composición del núcleo magnético depende de la aplicación para la cual este destinada las NPMs, en el caso de la magnetita, esta va a presentar una alta estabilidad oxidativa y actualmente la magnetita y la maghemita Fe_2O_3 son los únicos materiales magnéticos que son biocompatibles con el organismo humano, es decir no son tóxicos y son aptos para aplicaciones médicas(Elizabeth Urbina, 2015, p. 20 25).

En su estructura espacial podemos encontrar a este mineral distribuido con un 27.6% de oxígeno y un 72,4% de hierro, estos elementos le dan una estructura de espinela inversa(Virginia E. Noval, 2016, p. 1-18).

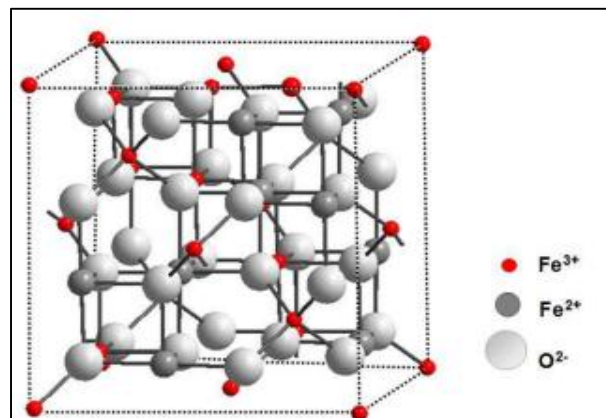


Figura 2-2: Estructura Magnetita (Fe_3O_4), espinela inversa.

Fuente:(Starbird-Pérez y Montero-Campo, 2015, p. 45-54)

En la figura 2-2 podemos ver la disposición espacial de la magnetita, esta tiene una forma de espinela con los Oxígenos como base de los enlaces de Fe^{2+} y Fe^{3+} , estos últimos son los átomos más extremos en la disposición espacial y se pueden tomar como los átomos superficiales

responsables de las interacciones cuando se desee funcionalizar la magnetita con algún elemento, compuesto, gen, etc.

2.4. Efecto de Tamaño

El origen de las propiedades que presentan las NPMs en general se debe a los cambios en los niveles electrónicos y al incremento de los átomos de superficie respecto a los de volumen(Chamé, 2013, p. 87).

Es decir, las propiedades de las nanopartículas van a depender de la disposición espacial obtenida, de su tamaño y de los átomos superficiales que la estructura muestra, todas estas variables se logran al controlar por medio de la síntesis previa a la obtención de las nanopartículas en general.

Las NPMs se sintetizan con una receta base(Luis López Aguilar et al., 2014), las cuales tienen la característica principal de ser biocompatibles, con un tamaño aproximado de entre 5 a 7 nm y presentar una estructura núcleo-corona lo cual da la disposición para funcionalizarse con ácidos grasos. Si se modifica el tamaño de las NPMs se pueden obtener mayor alcance en la aplicabilidad biocompatible e incluso se la podría enfocar a otros campos.

Se conoce que mientras más pequeña sean las NPMs, mayor cantidad de átomos va a existir en su superficie, y estos átomos van a tener sus respectivos ligandos, mismos que serán responsables de acoger algún elemento, gen, fármaco, etc., además mientras más pequeño sea el átomo obtenido, este tendrá tan solo una orientación magnética y se logrará formar un monodominio magnético(Kodama, 1999, p. 359-372).

2.5. Propiedades de las Nanopartículas Magnéticas

Las propiedades de las NPMs están relacionadas de manera directa con la reducción de su tamaño, la variación de tamaño trae consigo un cambio en el comportamiento magnético ya que puede pasar a ser de ferrimagnético a superparamagnético, aquí en ausencia de un campo magnético externo, el momento magnético de cada partícula va a fluctuar de dirección y como resultado de este tendremos un momento magnético neto igual a cero. Si realizamos lo contrario y aplicamos un campo magnético externo, este es capaz de magnetizar a las NPMs, las cuales presentarán una respuesta inmediata alineando sus momentos magnéticos en dirección al campo de influencia(Palacios, 2014, p. 20-24).

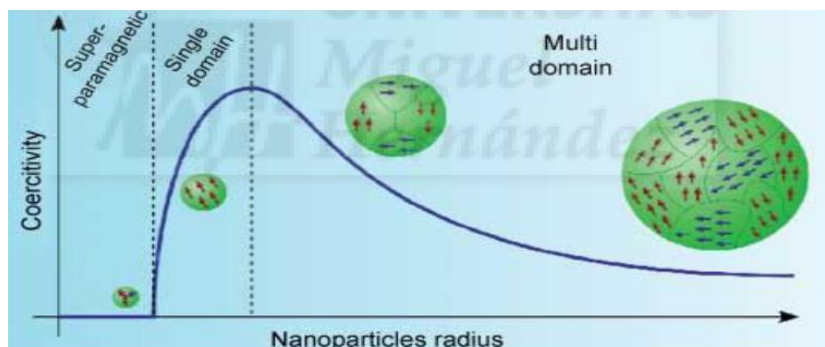


Figura 3-2: Relación de tamaño con las propiedades de las NPMs.
 Fuente:(Palacios, 2014, p. 20-24)

Si se desea dar otro tipo de propiedades a las NPMs como biocompatibilidad, transportadores de fármacos, tratamiento de aguas, etc. A la nanopartícula se le debe tratar desde el momento de la síntesis para que obtenga las propiedades para su aplicación. Otro método para obtener propiedades de interés es a través de la funcionalización de las NPMs, por este método se dan propiedades extra a las nanopartículas.

2.6. Aplicaciones de las Nanopartículas Magnéticas

La Aplicación de las NPMs debe ser el paso final para la culminación de un experimento exitoso, aquí se puede ser la efectividad de estas partículas trabajando sobre un objetivo específico, si se realizó bien el proceso de síntesis la aplicación será óptima y se podrá realizar en masas, además por la versatilidad que poseen las NPMs estas tienen un amplio espectro en el campo aplicativo, solo para citar aquí en la tabla 2-2 se exponen algunas de sus aplicaciones:

Tabla 2-2 Aplicaciones de las NPMs

Diagnóstico y tratamiento medico	Las NPMs se utilizan en un tratamiento experimental contra el cáncer llamado hipertermia magnética en el que se utilizan las nanopartículas para generan calor cuando se colocan en un campo magnético externo
Tratamiento de aguas residuales	Gracias a la fácil separación mediante la aplicación de un campo magnético y el volumen de superficie son muy grandes, las NPMs tienen un gran potencial para el tratamiento de agua contaminada.
Química	Las NPMs tienen un gran potencial como catalizadores o soportes de catalizador.
Ingeniería genética.	Entre algunas está el aislamiento de mRNA

Fuente:(Merino, 2013).

2.7. Síntesis de Nanopartículas Magnéticas

Existen dos tipos de métodos para su preparación, están los métodos físicos como: Molienda mecánica y condensación de gas inerte, y métodos químicos como: Co- precipitación, Solvotermal, Hidrotermal, Sol-gel, Técnica de Poliol y Oxido-Reducción, para el presente trabajo se utilizaran los métodos de síntesis química, más específicamente el método de Co-precipitación por las ventajas que este presenta al en el proceso de síntesis de NPMs(Cuadrado, 2017, p. 66-78).

2.7.1. Método de Co-Precipitación Química

Para la síntesis se utilizó el método de co-precipitación química en el cual a las especies solubles se precipitan sobre la superficie de un sólido que se precipitó con anterioridad y todo esto bajo la modalidad de adsorción superficial característica de los procesos en equilibrio en este proceso los átomos o moléculas de cierta sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase(Luis Lafuente, Burguete Azcárate y Altava Benito, 1997).

Esto por ser un proceso en el cual se utilizarán compuestos que son de factible solubilidad para que a través de diferentes precipitados se puedan arrastrar y separa las NPMs de la sal precursora, posteriormente estas quedaran atrapadas en el Ácido Oleico que nos servirá como surfactante de la preparación y serán obtenidas con el Hidróxido de Sodio.

Una de las ventajas de este método es el control sobre las variables experimentales como el tiempo de agitación, la concentración de los reactivos, la temperatura aplicada, entre otras. La desventaja principal es la fácil contaminación del material debido a los procesos químicos internos en el momento de la síntesis.

En la figura 4-2 podemos observar la NPMs obtenidas por métodos químicos (Morales, 2007 pág. 27), se puede apreciar como se ve la magnetita sin utilizar surfactantes en la síntesis.

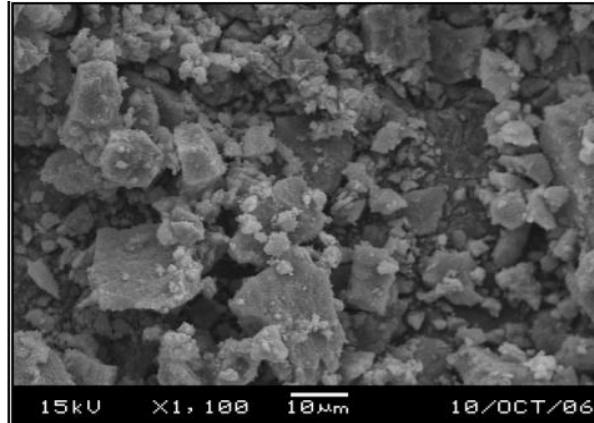


Figura 4-2: SEM de NPMs.
Fuente: (Urquijo-Morales, 2007, p. 79)

2.8. Técnicas de Caracterización

2.8.1. *Microscopia Electrónica de Barrido*

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés "Scanning Electron Microscope"), es una técnica de caracterización para las nanopartículas ya que este dispositivo permite observar estructuras cuasi-atómicas, además de presentar su morfología y la composición química de la muestra con la que se desee trabajar.

Este ocupa un cañón de electrones en lugar de luz para formar una imagen, los electrones son enfocados hacia la muestra y con la ayuda de diferentes detectores se recogen los electrones posteriores a la interacción con la muestra para crear una imagen la cual revela las características superficiales del objeto de estudio. El dispositivo causa poco o ningún daño a la muestra ya que se puede calibrar la energía de los haces de electrones más focalizados (Bilan Balcaxar, 2015).

Para una determinación óptima de las muestras en el SEM se trabaja con blancos que son porta muestras los cuales permiten guiarse de mejor manera dentro del equipo a través de la cámara se puede guiar a el punto exacto donde se quiere tomar una imagen de la muestra, sacar un análisis de composición química, etc. Según el análisis que se desee realizar se aumentará o disminuirá la potencia del equipo, a mayor energía se tendrá una mejor imagen ya que los electrones tendrán mayor ancho de banda del espectro para cubrir y se verán mejores imágenes en los electrones de análisis resultantes de la interacción (Vasquez y Echeverria, 2000).



Figura 5-2: Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).
Fuente: (Diario de Ciencias, 2014).

2.8.2. Espectroscopía Infrarroja (IR)

Esta es una técnica de caracterización que se utiliza para realizar el análisis químico y determinar los posibles enlaces que pueda presentar una muestra, es decir cada enlace va a absorber cierta cantidad de energía para su posteriores movimientos denominados vibraciones fundamentales, estos serán movimientos de rotación y vibración discretos , la espectroscopia IR se va a tomar en cuenta a las vibraciones moleculares características de la región infrarroja del espectro electromagnético, la cual abarca el IR cercano (800 nm a 2500 nm), IR medio (2.5 μm a 50 μm) y el IR lejano (50 μm a 1000 μm).

Los grupos funcionales tienen frecuencias características de absorción las cuales se ven denotadas por ejemplo en la magnetita, es decir los elementos que conforman este material van a absorber cierta cantidad de radiación IR y los faltantes de esta cantidad de energía se verán reflejadas en un espectro el cual nos revelara las características propias de la muestra(Sociedad Española de Ciencias Hortícolas., 1999).

Básicamente un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, esta será excitada, si un enlace perteneciente a la muestra absorbe la cantidad de energía exacta se va a registrar en forma de absorción denotada en su longitud de onda y expresada a través de un espectro que enfrentara a la transmitancia o absorbancia y el número de onda o longitud de onda, este espectro será interpretado según el tipo de enlaces que existan en la muestra(Pando Ramos y Martín Madero, 1979, p. 141-142).

2.8.3. *Espectroscopía Ultravioleta UV-Vis.*

La espectroscopia UV es una técnica de caracterización que se basa en el fenómeno de absorción en las moléculas, las cuales tendrán transiciones electrónicas, en otras palabras, la promoción de electrones de un nivel de energía a otro, para esto se utiliza a la radiación electromagnética (luz), de las regiones Ultravioleta y visible del espectro electromagnético, esto abarca una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm (Durst y Gokel, 1985, p. 230-235).

Todo esto con el objetivo de identificar a ciertos grupos funcionales, para determinaciones cuantitativas de los componentes de soluciones de iones de metales de transición. Para las NPMs se utilizará para ver de manera cualitativa la estabilidad de la magnetita, la existencia de nanomateriales y a través de la absorción determinar la cantidad relativa que la sustancia tiene de Nanopartículas.

Para realizar lecturas de muestras en la espectroscopia UV primero se debe tener un blanco para formar una línea base de la muestra, en este blanco se va a colocar la muestra a analizar en diferentes proporciones, para posteriormente analizar datos como la absorbancia, concentraciones de ciertas sustancias, grupos funcionales etc (Millán, 2016, p. 54).





CAPITULO III




3. MARCO METODOLÓGICO

3.1. Materiales

Para realizar la síntesis de NPMs, se utilizaron los siguientes compuestos (Tabla 1-3), materiales (Tabla 2-3) y equipos (Tabla 3-3).

Tabla 1-3: Compuestos y Reactivos.

1. Sulfito de Sodio	2. Cloruro Ferrico-Hexahidratado
 <ul style="list-style-type: none"> • Formula: Na_2SO_3 • Masa Molar 126.04 g/mol • Casa Comercial: MERCK 	 <ul style="list-style-type: none"> • Formula: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ • Masa Molar: 270.19 g/mol • Casa Comercial: J.T.BAKER
3. Hidróxido de Sodio	4. Ácido Oleico
 <ul style="list-style-type: none"> • Formula: $\text{Na}(\text{OH})$ • Masa Molar: 39.98 g/mol 	 <ul style="list-style-type: none"> • Formula: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ • Masa molar: 283.47 g/mol

<ul style="list-style-type: none"> • Casa Comercial: J.T.BAKER 	<ul style="list-style-type: none"> • Casa Comercial: MERCK
5. Ácido Clorhídrico	6. Ácido Nítrico
 <ul style="list-style-type: none"> • Formula: HCl • Masa Molar: 36.46 g/mol • Casa Comercial: J.T.BAKER 	 <ul style="list-style-type: none"> • Formula: HNO₃ • Masa Molar: 63.01 g/mol • Casa Comercial: J.T.BAKER
7. Agua Destilada	8. Etanol
 <ul style="list-style-type: none"> • Formula: H₂O • Masa Molar: 18.02 g/mol • Casa Comercial: Baterías Ecuador 	 <ul style="list-style-type: none"> • Formula: C₂H₆O • Masa Molar: 46.07 g/mol • Casa Comercial: PURIQUIM REAGENT

Elaborado por: Francisco Vera, 2018.

Tabla 2-3: Materiales.

1. Vasos de Precipitación de 100 y 150 ml	2. Vidrio Reloj
3. Espátula	4. Pipetas de 1 y 10 ml
5. Probeta de 10 ml	6. Piceta
7. Pera de Succión	8. Termómetro
9. Varilla de Agitación	10. Frascos de vidrio



Elaborado por: Francisco Vera, 2018.

Tabla 3-3: Equipos.

<p>1. Agitador-Calentador Magnético</p>  <ul style="list-style-type: none"> • Marca: Fisher Scientific • Modelo: C1928150310708H • Temperatura máxima: 300 °C • Peso Máximo: 2 L • Velocidad Máxima: 2500 rpm • Dimensiones: 21 x 13.3 x 11.1cm <p>Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Control de velocidad analógico variable de 250 a 2500rpm • Agita hasta 2L de agua • La placa superior de acero inoxidable recubierta de porcelana resiste ácidos y base 	<p>2. Espectrofotómetro FT-IR</p>  <ul style="list-style-type: none"> • Marca: JASCO • Modelo: FT/IR-4100 • Resolución Máxima: 0.9 cm^{-1} • Software de Análisis: Spectra Manager <p>Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Extensión de Numero de Onda • Escaneo Rápido 10 exploraciones por segundo • Reconocimiento IQ: Reconoce automáticamente el accesorio de muestreo
<p>3. Espectrofotómetro UV</p>  <ul style="list-style-type: none"> • Marca: Thermo Scientific • Modelo: G10s UV- VIS • Rango de Longitudes de Onda: 190-1100 nm • Lampara: Xenon de alta intensidad <p>Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Acelera los barridos de longitud de onda con velocidades de barrido de hasta 3600 nm/min. • Uso de óptica de doble haz para una exactitud fotométrica superior 	<p>4. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)</p>  <ul style="list-style-type: none"> • Marca: JEOL • Modelo: JSM-IT500HR • Software de Análisis: Deben Chamberscope/ • Resolución Máxima: <p>Características</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tiene sistema de cañones de electrones de alto brillo • Imágenes sorprendentes de alta resolución • Una alta sensibilidad y un análisis de alta resolución espacial a velocidades aún más rápidas.

<ul style="list-style-type: none"> • Adquisición de datos de UV hasta casi IR 	
<p>5. Sorbona</p>	<p>6. Estufa</p>
<div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <ul style="list-style-type: none"> • Marca: BIOBASE • Modelo: FH1000(X) • Dimensiones de Operación(mm): 880*730*745 <p>Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Filtro de carbón activado • Soplador: ventilador centrífugo incorporado. Velocidad ajustable • Tablero fisicoquímico resistente a químicos sólidos </div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <ul style="list-style-type: none"> • Marca: ESCO • Modelo: OFA-54-8 • Temperatura Máxima: 300°C / 500°F • Volumen: 54 L <p>Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Múltiples sistemas redundantes de protección contra sobre temperatura para garantizar la máxima protección de la muestra y del usuario. • Protección electrónica contra sobre temperatura integrada en el microprocesador. • Protección de sobre temperatura mecánica redundante, ajustable desde la parte delantera, independiente del microprocesador. </div> </div>
<p>7. Balanza Electrónica</p>	
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;"> <ul style="list-style-type: none"> • Marca: OHAUS  </div> <div style="flex: 2; margin-left: 20px;"> <ul style="list-style-type: none"> • Modelo: Explorer EX623 • Precisión: ±0.1 mg • Capacidad: 620g * 0.001 g • Software de Análisis: Ingeniosuly Practical <p>Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Calibración interna automática • Sensores IR para activar la luz y para tara la balanza • Pantalla digital táctil • Variabilidad de unidades métricas </div> </div>	

Elaborado por: Francisco Vera, 2018.

3.2. Metodología Estadística

Para la realización de la síntesis de NPMs se utilizó un diseño completamente al azar y análisis de varianza, basándonos en la receta estándar tomada del trabajo experimental del Dr Luis Lopez Hidalgo.(Luis López Aguilar et al., 2014), a esta receta se la estudia y se determina que variables se podrían cambiar para optimizar procesos y obtener resultados diferentes a los iniciales.

Se establecieron los parámetros controlables, entre los cuales tenemos la concentración del reactivo, la temperatura de ebullición y el tiempo de agitación de la muestra mediante estos se determinó la variabilidad en el tamaño de las NPMs lo cual es considerado como la variable respuesta.

En función de los parámetros se constituyen 10 tratamientos, los cuales están formados por la variación de cada uno de las parámetros controlables considerando los diferentes límites para cada uno de ellos, la concentración tiene un límite superior de 98 mg y un límite inferior de 80 mg, se consideran estos límites debido a que al sobrepasan estos límites no se obtendrán NPMs; en cuanto a la temperatura se tomó como límite inferior 35 °C y la temperatura superior fue de 80 °C, se tomaron estos límites de temperatura debido a que si se sobrepasa el límite superior se evaporar la mayoría del precipitado para la posterior síntesis y el límite inferior es la temperatura mínima para lograr que el surfactante se conjugue de manera adecuada con el precipitado; y finalmente el tiempo se relaciona directamente con la temperatura entonces se toman tiempos lo suficientemente cortos para que el precipitado no se evapore en su totalidad y se puedan conjugar todos los reactivos.

Por lo tanto, el análisis permitió determinar si los tratamientos propuestos tuvieron efecto en el tamaño de las NPMs, posteriormente se realizó un análisis de comparación entre tratamientos utilizando el método LSD (diferencia mínima significativa), para determinar las diferencias significativas entre los tratamientos(Pulido Gutierrez y De la Vara, 2013, p. 55-56).

A continuación, la Tabla 4-3, muestra los diferentes tratamientos aplicados a los parámetros controlables:

Tabla 4-3: Parámetros controlables determinados en cada una de las muestras de NPMs.

Tratamientos Parámetro	Concentración de Reactivo (mg)	Tiempo de Agitación (min)	Temperatura de Ebullición (°C)
T1	80	3	35
T2	82	4	40
T3	84	5	45
T4	86	6	50
T5	88	7	55
T6	90	8	60
T7	92	9	65
T8	94	10	70
T9	96	11	75
T10	98	12	80

Elaborado por: Francisco Vera, 2018.

La Tabla 4-3 contiene los tratamientos utilizados con sus respectivas combinaciones aplicados a la síntesis de NPMs, de esta manera se buscó obtener nanopartículas de diferentes tamaños que podrán ser dirigidas a aplicaciones más específicas según sus propiedades.

En este diseño experimental totalmente al azar, primero se tuvo que establecer el cumplimiento o no de una Hipótesis establecida la cual dicta que los tratamientos son igual es entre sí o no lo son. Una vez que se rechaza la hipótesis con ayuda de un modelo matemático en el que se toma en cuenta el tamaño de las NPMs conjuntamente con los tratamientos y repeticiones, y se analiza el efecto de cada uno de ellos y el error aleatorio asociado a las mediciones de cada tratamiento, se construye el modelo que comprueba la aceptación o rechazo de la hipótesis de cada uno de los tratamientos para determinar si existen cambios en la variable respuesta (Carmona, 2017, p. 3-5).

Y finalmente el modelo debe cumplir con los supuestos de Normalidad, varianza constante e Independencia lineal para que el modelo tenga validez en sus datos. Una vez que se rechaza la hipótesis nula (H_0), es necesario investigar cuál de los tratamientos resultan diferentes para lo cual se utiliza la prueba o comparación de rangos múltiples donde se tomaran las medias de cada una de las muestras y se las compara entre sí para verificar cuál de los tratamientos serán significativamente diferentes.

Además, se realizara un análisis de varianza para los tratamientos T1, T5 y T10 debido a que se desea verificar que los tratamientos seas significativamente diferentes.

A continuación, se expone los métodos que fueron utilizados para la obtención de las NPMs, pero solo se explicará de forma detallada la receta base, para las otras se realizará el mismo procedimiento, pero aplicando los diferentes tratamientos a cada una de las muestras.

3.2.1. *Diseño Experimental Completamente al Azar*

Este diseño experimental tiene la ventaja de ser el más simple de todos los diseños que se utilizan para comparar dos o más tratamientos, dado que sólo consideran dos fuentes de variabilidad: los tratamientos y el error aleatorio (Pulido Gutierrez y De la Vara, 2013). El diseño experimental se adapta perfectamente al experimento propuesto.

3.2.1.1. Modelo Estadístico Lineal

$$Y_{ij} = \mu - \alpha_i - \varepsilon_{ij} \quad (1-3)$$

donde:

Y_{ij} : son las observaciones del experimento.

μ : es el parámetro de escala común a todos los tratamientos conocido como media.

α_i : es un parámetro que mide el efecto del tratamiento i .

ε_{ij} : es el error atribuido a la medición Y_{ij} .

3.2.1.2. Hipótesis del Modelo

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k = \mu \quad (2-3)$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j \text{ para algún } i \neq j. \quad (3-3)$$

3.2.1.3. Supuestos del Modelo

- Método Analítico para normalidad.

Test de Shapiro–Wilk

En estadística, el Test de Shapiro–Wilk se usa para contrastar la normalidad de un conjunto de datos. Se plantea como hipótesis nula que una muestra x_1, \dots, x_n proviene de una población normalmente distribuida. Fue publicado en 1965 por Samuel Shapiro y Martin Wilk. Se

considera uno de los test más potentes para el contraste de normalidad, sobre todo para muestras pequeñas ($n < 50$) (González Alvarez, Abad González y Lévy Mangin, 2006, p. 31-57).

Hipótesis:

H₀: Los datos siguen una distribución normal

H₁: Los datos no siguen una distribución normal

Estadístico de prueba (W)

Se rechazará la hipótesis nula de normalidad si el estadístico W es menor que el valor crítico proporcionado por la tabla elaborada por los autores para el tamaño muestral y el nivel de significación dado.

- Método analítico para varianza constante.

Prueba de Bartlett para verificar la Varianza constante.

Es quizá la técnica ampliamente usada para probar homogeneidad de varianza (González Alvarez, Abad González y Lévy Mangin, 2006, p. 31-57).

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 \qquad H_1: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2 \quad i \neq j \qquad (4-3)$$

- Método analítico para Independencia.

Contraste d de Durbin-Watson para verificar Independencia.

Este contraste permite verificar la hipótesis de no autocorrelación frente a la alternativa de autocorrelación (Mas-Colell y Whinsted, 2016, p. 309-311).

$$H_0: \rho = 0 \qquad H_1: \rho > 0 \qquad (5-3)$$

Sea ρ el parámetro que representa la correlación entre residuos consecutivos.

3.2.1.4. Método de la Mínima Diferencia Significativa (LSD)

Una vez que se rechazó H₀ en el ANOVA, el problema es probar la igualdad de todos los posibles pares de medias con la hipótesis: (Pulido Gutierrez y De la Vara, 2013)

$$H_0: \mu_i = \mu_j \quad (6-3)$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j \text{ para cada } i \neq j \quad (7-3)$$

Se rechaza H_0 si ocurre $|\bar{Y}_i - \bar{Y}_j| > LSD$, donde $LSD = t_{\alpha/2, N-k} \sqrt{\frac{2CME}{n}}$

donde:

- El valor de $t_{\alpha/2, N-k}$ se lee en las tablas de la distribución T de Student con $N - k$ grados de libertad que corresponden al error.
- El CME es el cuadrado medio del error y se obtiene de la tabla de ANOVA.
- n_i y n_j son el número de observaciones para los tratamientos i y j , respectivamente.
- LSD se llama diferencia mínima significativa (least significant difference), ya que es la diferencia mínima que debe haber entre dos medias muestrales para poder considerar que los tratamientos son significativamente diferentes.

El Método LSD tiene una potencia importante por lo que en ocasiones aun en pequeñas diferencias las declara significativas.

3.3. Métodos

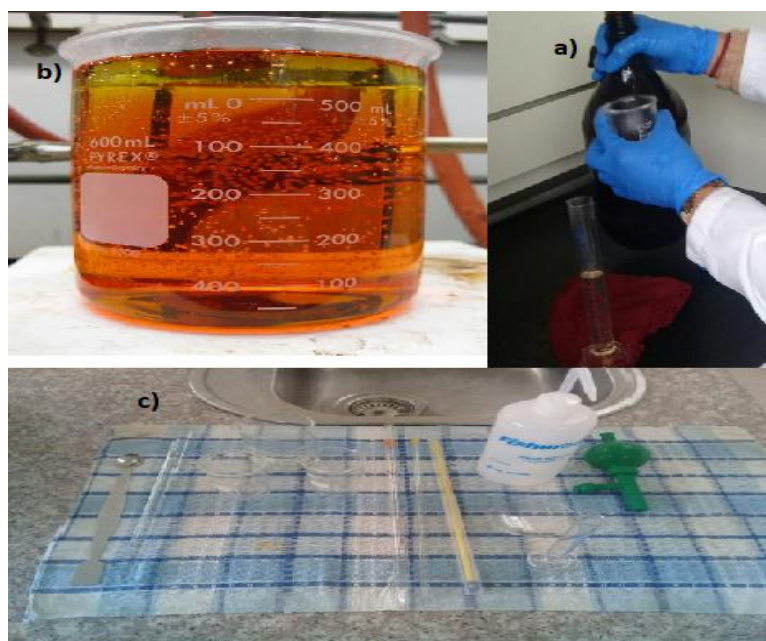
3.3.1. Limpieza de Materiales

La limpieza de los materiales de laboratorio necesarios para el proceso de síntesis es primordial para la obtención de resultados óptimos para su posterior análisis.

Este proceso se realizó mediante limpieza cotidiana, además de utilizar la estufa y una limpieza final con agua regia y agua destilada para evitar tener restos de metales en los instrumentos, que podrían interaccionar con las NPMs, todo esto se realizó con los pasos que se indican a continuación:

1. Se lavó los materiales con el procedimiento cotidiano de agua y jabón desinfectante.
2. Se enjuagó con agua destilada de todos los instrumentos de laboratorio.
3. Posteriormente los instrumentos pasaron a la estufa a una temperatura de 60°C durante un tiempo de 20 minutos.
4. Se preparó previamente el Agua Regia mezclado en proporción de 1:3 de HNO_3 y HCl respectivamente
5. Se realizó un lavado con agua regia a todos los materiales secos que tendrían interacción en el proceso de la síntesis.

6. Finalmente enjuagó con agua destilada todos los materiales y finalmente se los secó en la estufa con la misma temperatura y tiempo del paso 3.



Fotografía 1-3:a) Preparación del Agua Regia. b) Agua Regia.

c) Materiales Lavados.

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

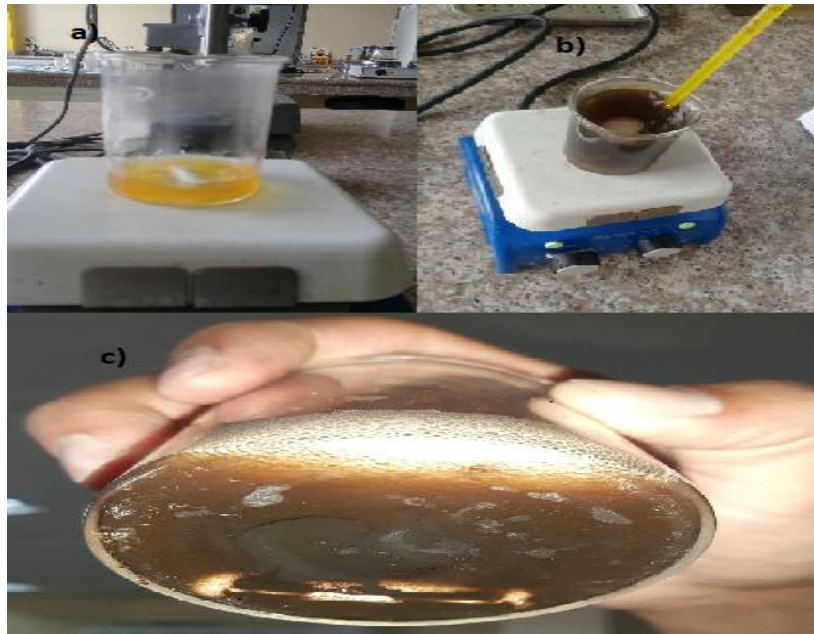
3.3.2. Síntesis de NPMs

La síntesis de las NPMs se realizó mediante el método de co-precipitación bajo la modalidad de adsorción superficial.

Para la obtención de NPMs se realizó el siguiente proceso:

1. En una bureta de 10ml fijamos 7.1 ml de agua destilada, para posteriormente pasarla a un vaso de precipitación de 10 ml.
2. Agregamos 177,5 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 88,75 gr de Na_2SO_3 en un vaso de precipitación.
3. Agitamos con una varilla el precipitado hasta tener una mezcla homogénea y de color rojizo.
4. Posterior a esto se agrega 0,35ml de ácido oleico al precipitado con ayuda de una pipeta de 1 ml.
5. El precipitado pasa al agitador-calentador magnético, hasta obtener una temperatura de 55°C y se realiza agitación magnética de 5000 rpm, hasta que el ácido oleico se haya mezclado en su mayoría con el precipitado durante 7 minutos.
6. Manteniendo la agitación magnética se agrega 60 ml de $\text{Na}(\text{OH})$

7. Se mantiene la temperatura de 55°C y la agitación magnética de 5000 rpm durante 1 hora, hasta que se combinen todos los elementos de las NPMs



Fotografía 2-3:a) Preparación del precipitado precursor.

b) Control parámetro-Temperatura. c) Obtencion de NPMs”

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

3.3.3. *Purificación de las NPMs .*

La purificación de las NPMs se realizó mediante 2 tipos de procesos:

3.3.3.1. Purificación Física

Una vez obtenida la muestra de NPMs se va a aprovechar sus propiedades magnéticas para poder purificarlas:

1. Una vez finalizada la síntesis química se retiró la muestra de la base del agitador-calentador magnético, con la ayuda de un imán de neodimio de campo magnético de 0.2 T, retiramos la pastilla de agitación del vaso de precipitación.
2. Se colocó el vaso de precipitados en una base de imán de neodimio con el fin de atraer a todas las NPMs hacia la base del instrumento
3. Se espera aproximadamente 5 minutos hasta que todas las partículas fueron atraídas por el imán al fondo del vaso de precipitación

4. Con ayuda del imán se retiró toda la solución sobrante del vaso de precipitado hasta que quede solo las NPMs en la base del vaso de precipitación

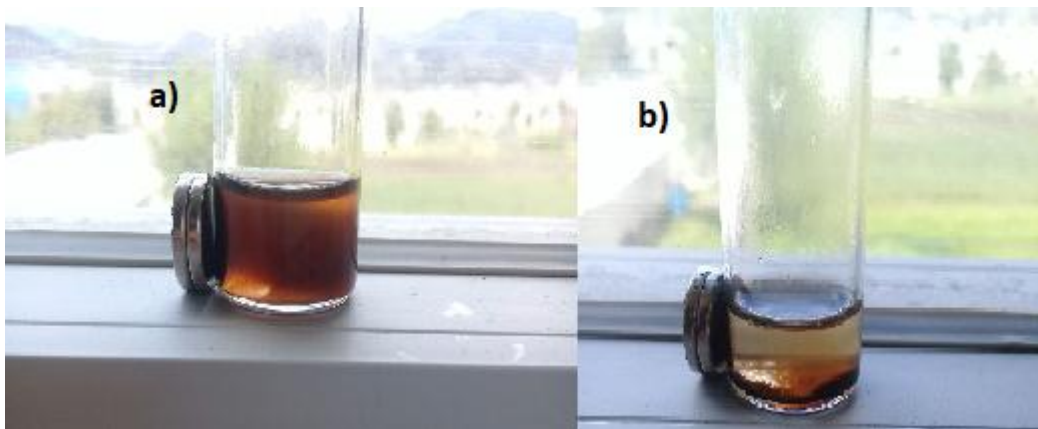
De esta manera la magnetita es arrastrada y separada de los demás elementos que previamente ayudaron a su formación

3.3.3.2. Purificación Química

Seguido del método físico se utilizan los métodos químicos para tener una muestra más pura y eliminar restos de químicos que estén presentes, se utilizaran a los 2 métodos a la vez, como se explica a continuación.

1. Posterior al método físico, se realizó un lavado con agua destilada dispersada sobre los restos de NPMs
2. Se agitó el precipitado para remover las NPMs del fondo y puedan liberarse de los restos químicos sobrantes.
3. Con ayuda del imán se retiró toda el agua destilada y los restos de químicos arrastrados por esta, hasta que quede solo las NPMs en la base del frasco contenedor
4. Se realiza el mismo procedimiento desde el paso 1, pero esta vez con etanol
5. Se repitió los procesos con agua destilada y etanol hasta que el precipitado de NPMs ya no posea turbidez.

Con esta limpieza se obtiene una muestra sin contaminantes que será óptimo para el análisis instrumental posterior.



Fotografía 3-3: a) Método Físico de Purificación. b) Método Químico de Purificación
Realizado por: Francisco Vera, 2018.

3.4. Técnicas

3.4.1. Espectroscopia IR

Para poder realizar la técnica de caracterización denominada espectroscopia IR JASCO, modelo FT/IR-4100 a cada muestra se la almacenó en agua destilada, se tomó una gota de la solución con ayuda de una pipeta Pasteur y se la colocó en la porta muestra del espectrofotómetro FT-IR, se cerró el equipo y se realizaron los respectivos análisis.

Es importante realizar la corrección y análisis de los espectros a través del software propio del equipo Spectra Manager, y se comparó con los espectros encontrados en diferentes investigaciones para determinar la coherencia o falla de los resultados.



Fotografía 4-4: a) Muestra de NPMs. b) Analisis FT/IT de las NPMs.
Realizado por: Francisco Vera, 2018.

3.4.2. Espectroscopia UV

Para esta técnica se utilizó el espectrofotómetro Thermo Scientific, modelo G10s UV- VIS que contribuyo con el análisis de las muestra se requirió una celda de cuarzo en la cual se colocó la muestra madre y la muestra problema, primero se toma la muestra madre para crear un Background ya que esta será la portadora de las NPMs, se procedió a obtener un espectro que fue considerado como la línea base, posteriormente se realizó las titulaciones, en este proceso se colocó una cantidad de muestra de NPMs en polvo previamente sometidas en etanol y secadas en la estufa, se procedió a sacar los espectros. El proceso se repitió hasta llegar a tener una concentración de 2.4 mg en la celda de cuarzo con el agua destilada, y 4 espectros de la muestra con sus respectivas titulaciones.

Luego se corrió los barridos de absorción tomando como límite inferior 190nm y límite superior 300nm, se sacaron los espectros de las 4 titulaciones en el software THERMO que nos proporcionó los datos de absorbancia contra longitud de onda, se analizaron los datos y se estudiaron resultados tomando en cuenta lo presentado en otros trabajos previamente realizados.



Fotografía 5-3:a) Muestra de NPMs previo a secado. b) Muestras de NPMs secas. c) NPMs disueltas en la muestra madre (agua destilada). d) Espectro UV obtenido.

Realizado por: Francisco Vera, 2018

Este proceso se realiza para obtener datos de estabilidad de la muestra, cantidades relativas de las NPMs, existencia de nanomateriales y grupos funcionales de interés

3.4.3. *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).*

Para la Microscopia Electrónica de Barrido se utilizó el SEM JEOL, modelo JSM-IT100LA. Se debe secar la muestra de NPMs en un porta muestras propio del SEM, este proceso se realizó con ayuda de la estufa, durante 5 minutos a 45°C, una vez listas se las preparó para ser analizadas

En el SEM se realizó análisis tanto estructurales como químicos, de las diferentes muestras de NPMs.



Fotografía 6-3: a) Muestras de NPMs en la estufa. b) Cámara del SEM fijando blanco para el cañón de e^- . c) Ejecución del SEM en NPMs.

Realizado por: Francisco Vera, 2018

3.5. Hipótesis

H₃: Al variar los parámetros físicos de la síntesis, se obtendrán notables cambios, en cuanto al tamaño de las NPMs y sus propiedades

H₂: La caracterización de las NPMs es confiable para obtener resultados que ayuden en la experimentación teórico-práctica

H₁: A nivel de aplicabilidad las NPMs serán lo suficientemente eficientes para cumplir su objetivo

H₀: Se obtendrán nanopartículas

3.6. Demostración de la Hipótesis

La Hipótesis H₃ se demostró mediante la observación directa de las imágenes proporcionadas por el SEM, además de la verificación de la documentación (Luis López Aguilar et al., 2014);

demuestra que a través de la variación de diferentes elementos y compuestos en su proceso de síntesis se pueden dar posterior aplicabilidad a nivel de biocompatibilidad;(Briones y Navarrete, 2016, p. 20), crea NPMs y en su proceso de síntesis utiliza diferentes tipos de surfactantes para la mejora de imágenes médicas y determinar el método más óptimo de eliminación de estas en el organismo,(Sánchez-Ramírez et al., 2014, p. 504-512); utiliza diferentes tipos de síntesis para la creación de magnetita y posterior a esto determinó el mejor inmovilizador de enzimas. En cada una de estas investigaciones existió una variación de los parámetros controlables, durante el proceso de síntesis química para determinar cómo afectan en el resultado final que serán las NPMs.

Para la demostración de H₂ a las NPMs se las caracterizó por 3 métodos: primero pasaron por la técnica de espectroscopia IR en la cual pudimos determinar la composición elemental y los tipos de enlaces que existían dentro de la magnetita, después pasaron por la espectroscopia UV en la cual pudimos constatar la existencia de nanomateriales y la cantidad relativa de NPMs que obtuvimos a partir de la síntesis y finalmente las NPMs pasaron por el SEM, en este equipo pudimos ver estructura, composición química y tamaño de las NPMs obtenidas.

La síntesis realizada a manera general en todos los procesos, es una síntesis generada a partir del trabajo experimental del Dr Hidalgo Aguilar(2014); combina a las NPMs con ácidos grasos para dar biocompatibilidad y posterior a esto las funcionaliza con fármacos para que actúen sobre sitios de interés, es decir las NPMs van a cumplir su objetivo, pero dependerá de la funcionalización que se le otorguen a las NPMs. En el presente trabajo no se busca dar aplicabilidad, más bien se pone a disposición un grupo de tratamientos con variaciones que parten de una general, y a partir de esto ver el tamaño, para su posterior aplicabilidad y de esta manera resolver la H₁.

En la H₀ nos basamos en un comienzo en un tratamiento que con certeza generará NPMs, entonces al replicar la síntesis estándar obtendremos NPMs según la literatura tomada como referencia, pero al realizar las variaciones de los parámetros controlables en cada una de los tratamientos obtendremos NPMs de diversos tamaños, propiedades, porcentajes de concentración elemental, etc de esta manera se demuestra la H₀.

CAPITULO IV

4. ANALISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS

4.1. Resultados de la Síntesis de NPMs en Espectroscopia FT-IR

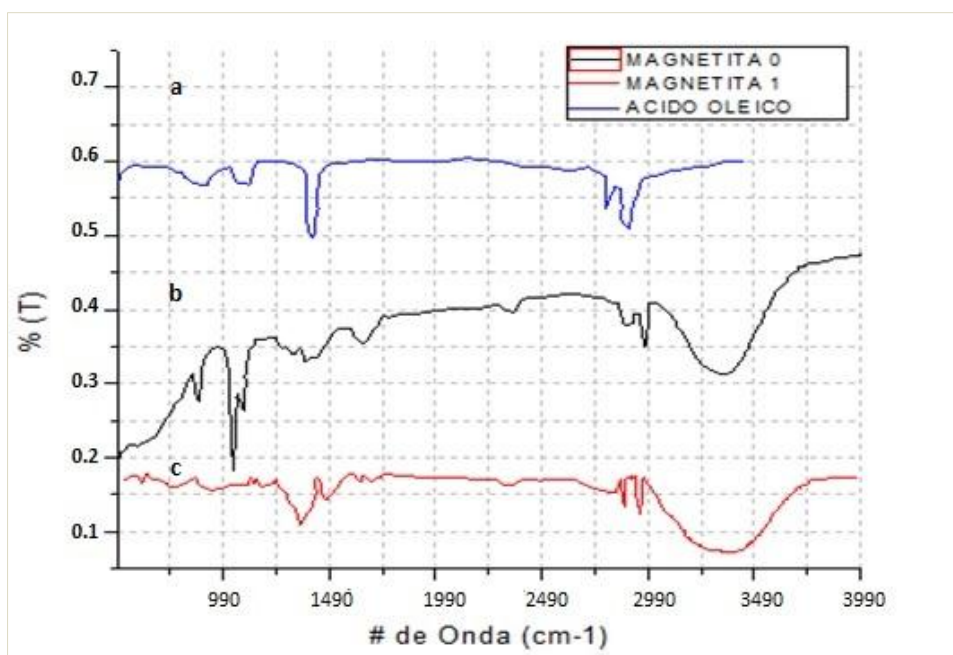


Gráfico 1-4: a) Espectro IR del Ácido Oleico". b) Espectro obtenido de las NPMs (Magnetita 1). c) Espectro IR de la magnetita de otras investigaciones (Magnetita 0) (Lara, 2018).
Realizado por: Francisco Vera, 2018.

En el Grafico 1-4 a) se aprecia el espectro IR del ácido oleico, se toma en cuenta este químico ya que será el responsable de englobar a la NPMs para que no exista agregación entre ellas y de esta manera se pueda crear NPs uniformes, en la parte b) se observa el espectro de la Magnetita obtenida en el presente trabajo de titulación y la parte c) corresponde a la Magnetita de trabajos de investigación que utilizan métodos químicos para su síntesis (Urquijo-Morales, 2007, p. 79) con sus números de ondas característicos de los grupos funcionales que la conforman.

Si comparamos las 2 imágenes presentadas en el Gráfico 1-4 b y c, podemos apreciar varias semejanzas entre sí, pero un espectro va a estar corrido hacia la izquierda o hacia la derecha en ciertas bandas representantes de sus grupos funcionales característicos, esto ocurre por la propia amplitud de las bandas vibraciones, además del tiempo en el que es captado el espectro, del tipo de vibración de cada grupo funcional, otros posibles motivos podrían darse por calibraciones propias del equipo y la síntesis de la muestra en sí (Rubinson, 2001).

En el espectro del gráfico 1-4 en la parte b y c, podemos visualizar varias bandas de los espectros característicos propios de la magnetita, esto se puede apreciar en los 3316 cm^{-1} que se les atribuye a la tensión de los enlaces O-H del grupo hidroxilo, esta banda es ancha y comprende un rango de $3400 - 2400\text{ cm}^{-1}$. Las bandas denotadas en 2378.53 , 2947.4 y 2979.48 cm^{-1} normalmente se las observa en las interacciones covalentes generadas por la unión de tensión de C-H. (Robles Ardila y Rodríguez Pardo, 2017)

La banda de 1543.05 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión del complejo H-O-H, mostrando que posiblemente en el momento del análisis espectroscópico IR las partículas de magnetita sufrieron el fenómeno fisisorbido por el agua en la que se encuentran embebidas. En la banda de 1046.19 cm^{-1} va a corresponder a las vibraciones de estiramiento responsables de la unión de C-O. El rango de banda desde los 1400 hasta los 1750 cm^{-1} corresponden a un gran grupo de vibraciones relacionadas con el elemento O, estas pueden ser -C=O , -COO , -COOH , la existencia de estas bandas se deben al tratamiento con el surfactante (Ácido Oleico), en el proceso de síntesis de las NPMs, además de ciertas interacciones oxidativas propias de las NPMs (Smit, 2018).

Finalmente, en el espectro IR de las NPMs sintetizadas del gráfico 1-4 parte b, podemos denotar el pico característico de las nanopartículas que poseen óxidos de hierro que se encuentran bajo el rango de 600 cm^{-1} , en este caso se podrá apreciar en los 550.57 y 514.90 cm^{-1} , estas bandas corresponden a los enlaces de estiramiento de la unión de Fe-O, estos son óxidos de hierro que se encuentran en la coraza de las NPMs (Cuadrado, 2017, p. 66-78).

Podemos notar ciertas diferencias entre los espectros de la gráfica, si comparamos las figuras b y c podemos ver que a los 1370 cm^{-1} en la gráfica c tenemos un pico bastante pronunciado, este es producto de otro tipo de surfactante usado en el proceso de la síntesis, en la gráfica c a los 1046 cm^{-1} tenemos una influencia del ácido oleico sobre las NPMs realizadas por la síntesis del presente trabajo (Starbird-Pérez y Montero-Campo, 2015, p. 45-54).

Para un mejor reconocimiento de todas estas bandas características se pueden comprobar de mejor manera a través de las bases de datos que se encuentran en bibliotecas virtuales dentro del equipo de caracterización, de forma on-line o en diversas bibliografías que acumulan reportes de la persistencia de las bandas en sus investigaciones (Shurvell, 2006, p. 1783-1816).

4.2. Intercomparación Espectral IR

Para determinar de mejor manera como los parámetros controlables de la síntesis afectan a las muestras se toma los extremos, de esta manera podremos ver diferencias más prominentes entre los tratamientos.

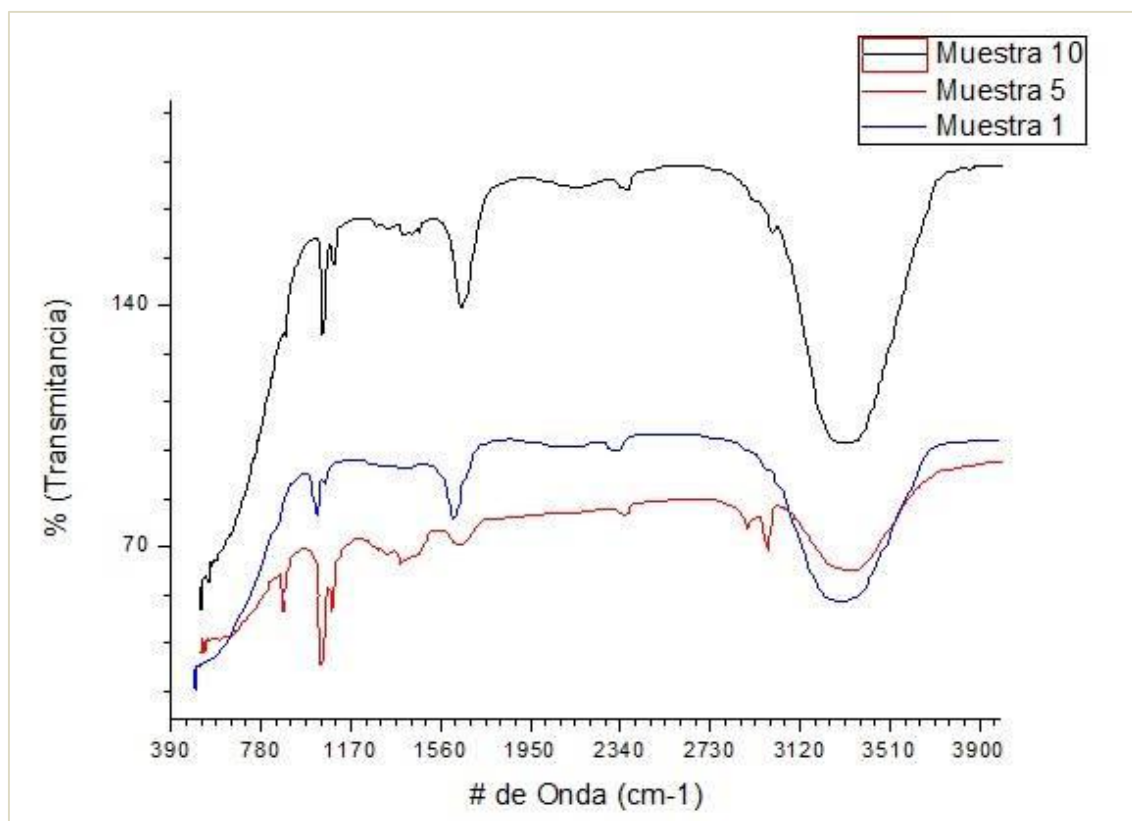


Gráfico 2-4: Intercomparación de espectros de las muestras 1, 5 y 10.

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

En el gráfico 2-4 podemos apreciar una gráfica de cascada de los tratamientos 1, 5 y 10 que representan los tratamientos bajo, medio y alto respectivamente, además de ser las muestras que tienen una mejor diferenciación espectral, podemos ver una notable intensidad espectral en la muestra 10, esto se debe a que esta muestra tenía mejores características posterior a su síntesis, esta muestra, a lo largo del tiempo presenta un bajo nivel de oxidación.

La muestra 5, corresponde al estándar el cual expone una intensidad similar a las presentadas en otras investigaciones (López y González, 2011, p. 9-16), en las cuales se utiliza el mismo método de co-precipitación, la similitud en los resultados, nos permite demostrar que el método fue aplicado de una manera adecuada.

Finalmente, la muestra 1, presenta nivel de intensidad más bajo, pero a pesar de esto se ve aun los picos de absorción característicos de la magnetita y no ha perdido grupos de interés, se

asegura la existencia de magnetita, pero con intensidades menores en sus componentes (Urquijo-Morales, 2007, p. 79).

4.3. Resultados de la Síntesis de NPMs en Espectroscopía UV-Vis

A continuación se presentan los espectros resultantes de la Espectroscopia Uv-Vis, los cuales tienen semejanza con la literatura a nivel de nanomateriales en base a hierro (Garcia, 2015 pág. 27).

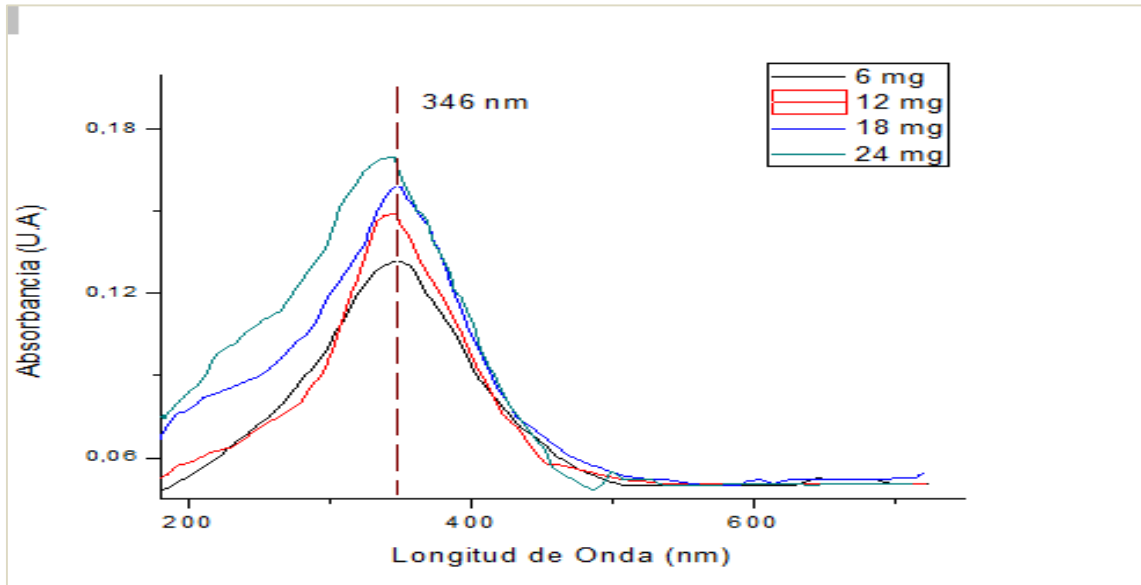


Gráfico 3-4: “Espectroscopía UV-Vis de la muestra estándar”
Realizado por: Francisco Vera, 2018

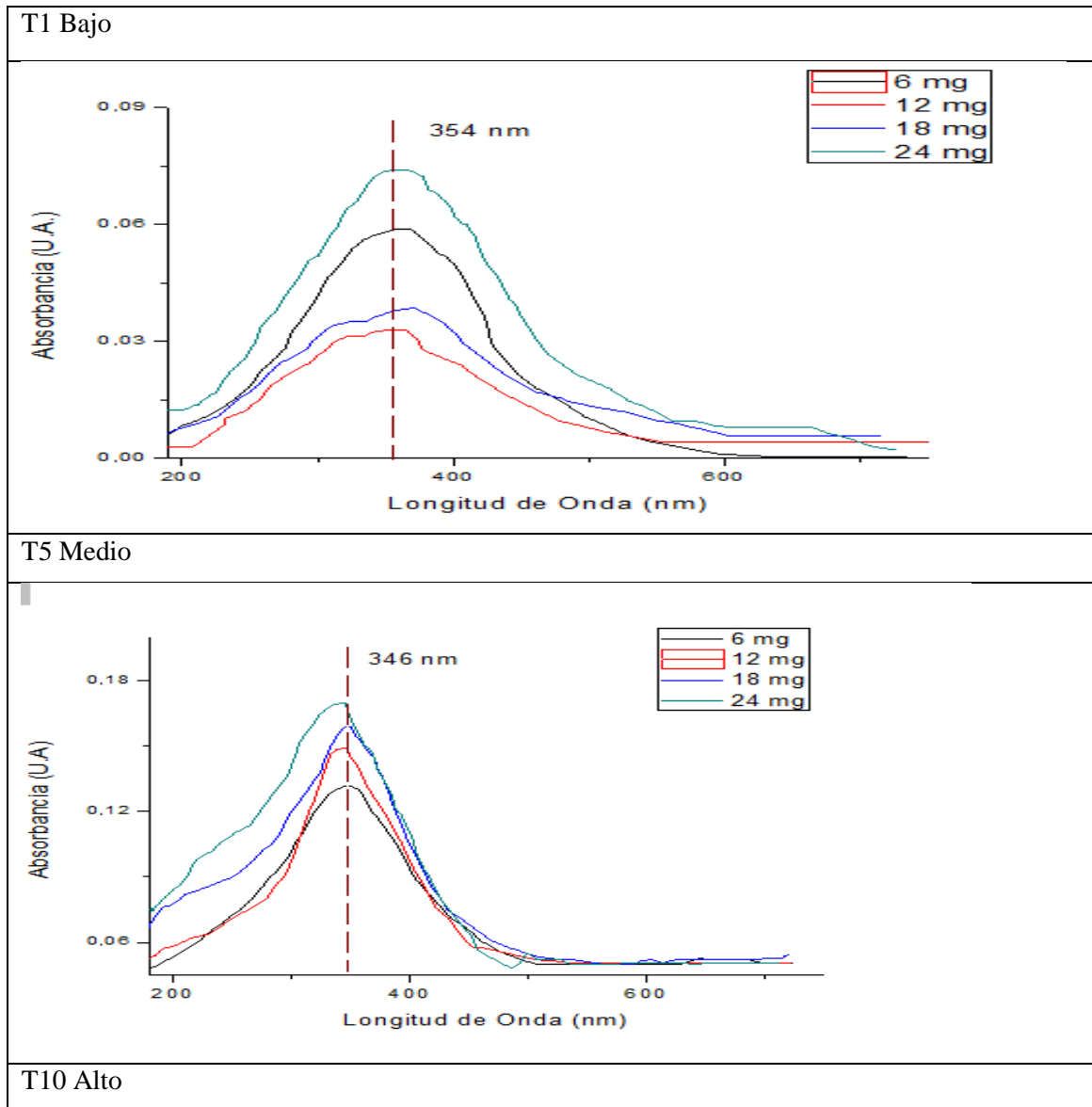
En el Gráfico 3-4 se observa el espectro resultante de la espectroscopia UV-Vis de la NPMs con sus respectivas titulaciones, iniciadas en 0,6 mg hasta 0,24 mg, podemos ver que se forma la curva característica de los nanomateriales que contienen hierro en el rango de los 350 nm (Zhou et al., 2016, p. 215301).

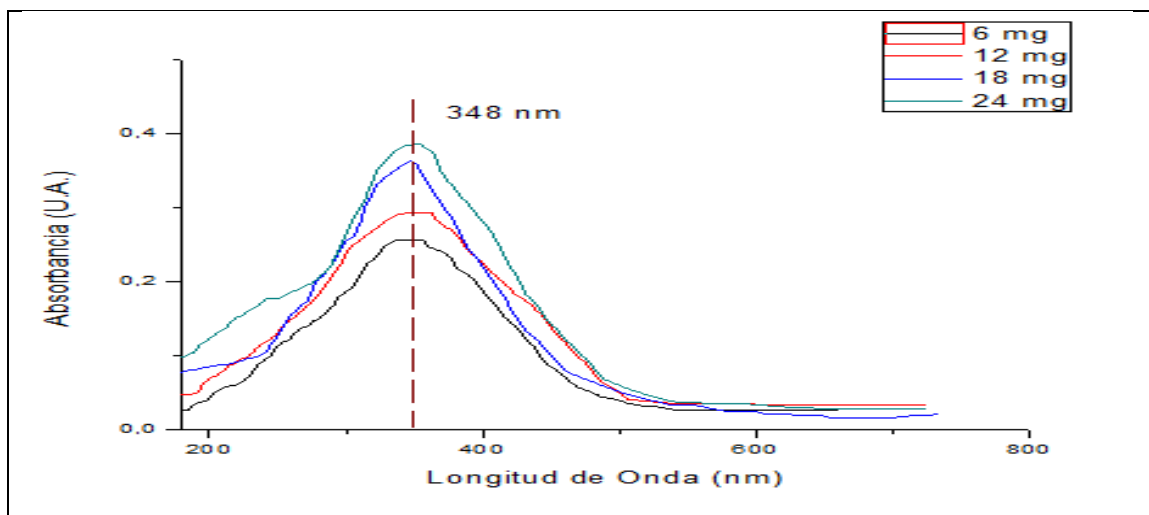
A través de las titulaciones se observa que al ir aumentando la concentración de las NPMs en polvo en la muestra madre de agua destilada, la absorción de las bandas características de las NPs de Fe aumenta proporcionalmente sin existir un desplazamiento espectral en las mismas, lo que quiere decir que esta obedece a la ley de Beer-Lambert (Harrys, 2001), esto también nos da cierta información sobre las NPMs, estas están teniendo una dispersión uniforme en el agua destilada.

4.4. Intercomparación Espectral Uv-Vis

Se tomarán en cuenta a los tratamientos T1 (bajo), T5 (Medio) y T10 (Alto) para tener una mejor determinación de la variabilidad que tiene cada uno de los tratamientos en la producción de NPMs de Fe

Tabla 1-4: Intercomparación espectral Uv-Vis de las NPMs con tratamientos alto, medio y bajo





Elaborado por: Francisco Vera, 2018.

En la Tabla 1-4 se presentan los espectros Uv-Vis de los tratamientos 1, 5 y 10, tomadas como las muestras más representativas de la síntesis.

A manera general podemos ver que una similitud absoluta en cada una de las muestras es la presencia de la banda de 350 nm aproximadamente, que es característico de los nanomateriales que contienen Fe en su composición (Zhou et al., 2016, p. 215301).

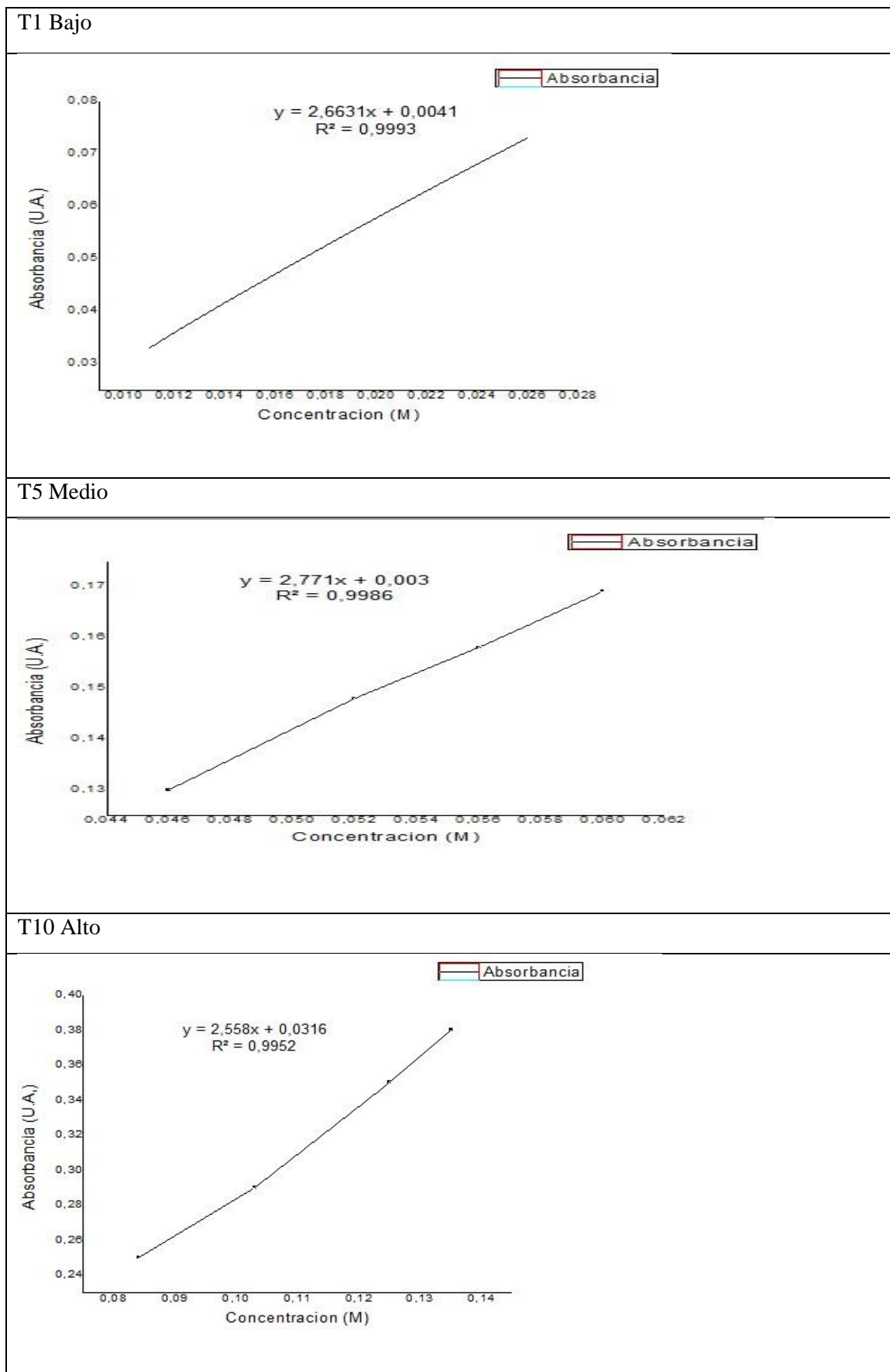
En cada uno de los tratamientos se puede notar que mientras más aumenta la concentración de las NPMs en polvo de las titulaciones mayor absorbancia se presenta y una vez más esto obedece a la ley de Beer- Lambert. (Harrys, 2001).

Si comparamos a los 3 tratamientos podemos ver que como resultado de la síntesis a mayor nivel se crean mayor cantidad de nanopartículas magnéticas ya que la absorbancia continúa aumentando en los tratamientos superiores, confirmando que los tratamientos sí alteran de alguna manera a la proliferación de las NPMs tanto en su población como en su tamaño.

En el Tabla 2-4 se presentan las curvas de calibración de las muestras 1,5 y 10 que representan a los tratamientos bajo, medio y alto respectivamente, al ser las muestras más representativas del diseño experimental totalmente al azar.

Podemos ver que las 3 curvas de calibración son lineales y similares entre sí, la variable entre estos gráficos es la absorbancia ya que a cada uno de los tratamientos se utilizaba concentraciones de reactivos diferentes, entonces vamos a tener mayor o menos proliferación de NPMs según el nivel.

Tabla 2-4: Curvas de Calibración de los tratamientos T1Bajo, T5 Medio y T10 Alto



Elaborado por: Francisco Vera, 2018.

4.5. Resultados de la Síntesis en SEM

El SEM nos proporciona imágenes claras de la cristalización de la magnetita, aquí se observa la aglomeración de esta producto de la evaporación del medio portador, la magnetita pierde su propiedad de fluidez

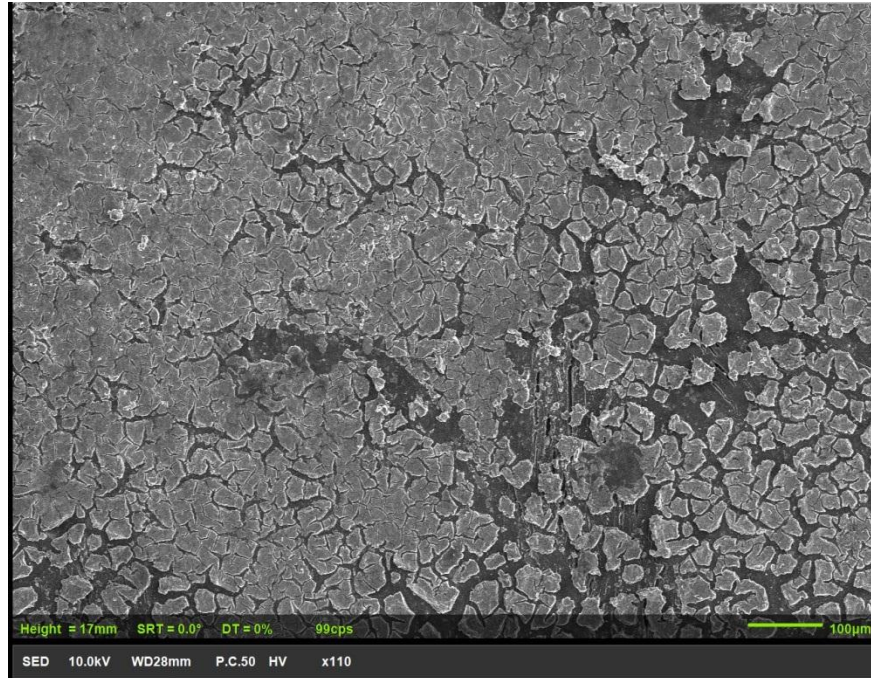


Gráfico 4-4: “Muestra 5 bajo el Análisis del SEM”.

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

En el gráfico 4-4 podemos observar la muestra analizada por el cañón de electrones a una distancia de 17 mm, con un aumento de 100 µm y una energía de 10 KV, como el ferrofluido ha perdido sus propiedades de fluidez ya que se ha evaporado el medio en el que estaban suspendidas las NPMs a causa del tratamiento de secado con estufa, se observa la formación de cristales de magnetita con un tamaño promedio de 68 µm (Anexo C), en la mayoría de los cristales observamos formas tetraédricas.

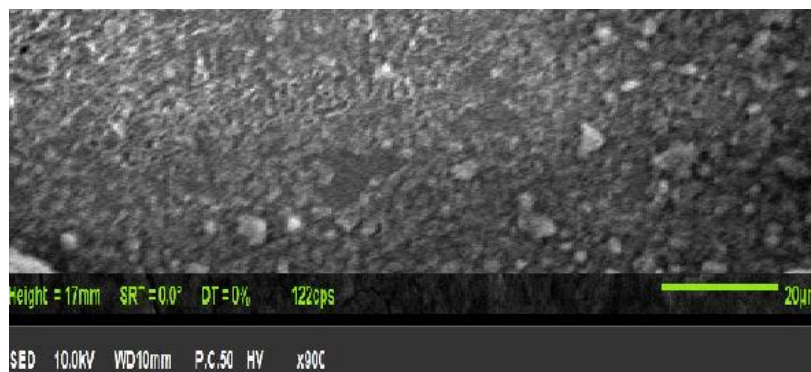


Gráfico 5-4: Cristales de Magnetita en SEM.

Realizado por: Francisco Vera, 2018

En gráfico 5-4, se presente la micrografía SEM de la base de la magnetita, se puede observar una morfología poco esférica e irregular esto ocurre ya que las NPMs tienen un alto grado de aglomeración debido a su naturaleza magnética, esta aglomeración es típica en nanocompuestos magnéticos como se ha reportado en la literatura. (López y González, 2011, p. 9-16).

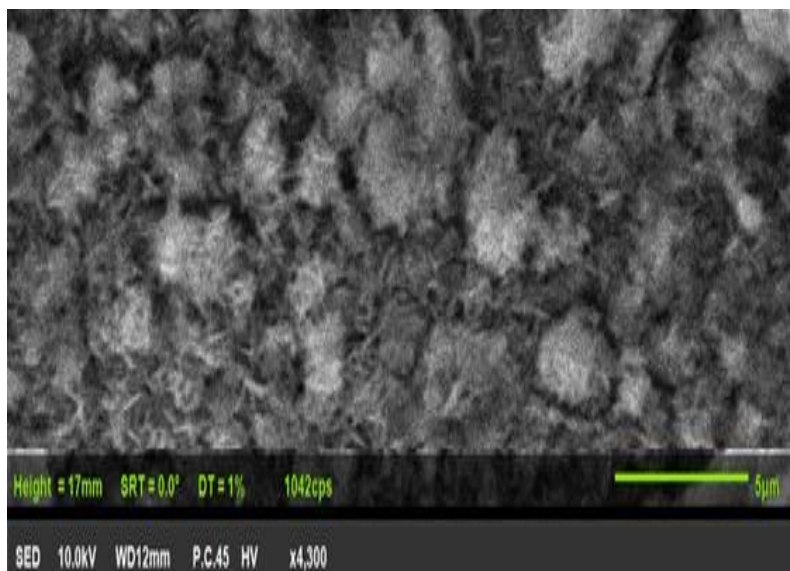


Gráfico 6-4 NPMs en SEM.

Realizado por: Francisco Vera, 2018

En el presente gráfico podemos apreciar las NPMs con un aumento de 5 µm en el SEM, se intentó realizar un mayor aumento, pero debido a la naturaleza magnética de las muestras, no es recomendable intentarlo, ya que se puede producir interacción de los electrones con las NPMs, para evitar esto se usan ciertos criterios de discriminación en el SEM que ayudan a la mejora de la imagen. Ya aplicados estas condiciones al equipo podemos observar que las NPMs tienen una forma esférica, como se reportaba en la receta base que fue tomada para la síntesis. (Luis López Aguilar et al., 2014)

Como resultado se obtuvieron NPMs en un rango de tamaño entre los 20 a los 40 nm, pero en cada muestra se obtuvieron poblaciones mayoritarias en sub-rangos determinados según el tamaño representativo de cada tipo de síntesis.

4.6. Intercomparación del Tamaño de las NPMs

Para el conteo de las NPMs se utilizó el software ImagenJ, a través de este se tomó una población de 100 partículas para cada muestra y se pasó a tomar los tamaños de cada una, tomando rangos para determinar el tamaño de la población mayoritaria y de esta manera intuir como cada uno de los tratamientos apoya en pro o en contra del tamaño de la nanopartícula.

T1 bajo.

En el gráfico 7-4 se utiliza el software ImagenJ para medir el tamaño de las NPMs, resultado de la síntesis a un nivel bajo de concentración.

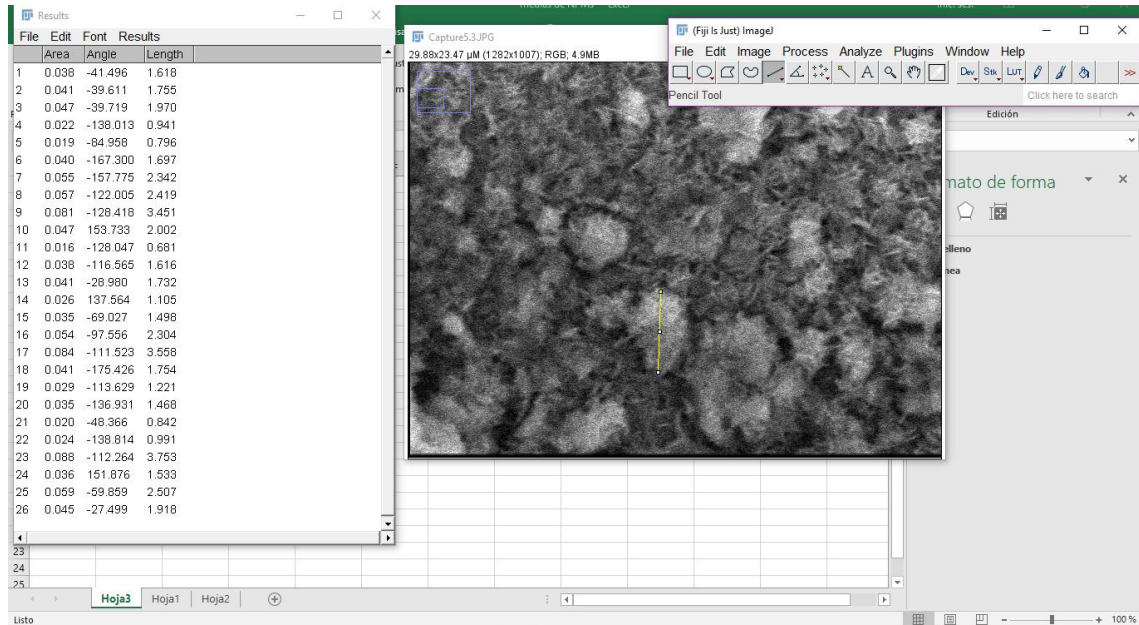


Gráfico 7-4: Análisis del tamaño de las NPMs de nivel Bajo.

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Para el nivel bajo se utilizó a todos los parámetros controlables (concentración, temperatura y tiempo) al mínimo, todo esto con el objetivo de determinar cómo varían las propiedades de las NPMs, a simple vista ya se puede observar un proceso de oxidación rápido, con el oxígeno presente en el ambiente durante el periodo de síntesis, cambiando su color de negro a un color característico similar al cobre. Al acercar un imán de Neodimio 2T, al precipitado se observó una atracción muy rápida de las NPMs hacia el imán

A través de las imágenes proporcionadas por el SEM y con ayuda del software ImagenJ, se realizó la estadística del tamaño de las NPMs observadas, el resultado se presenta en el gráfico 8-4.

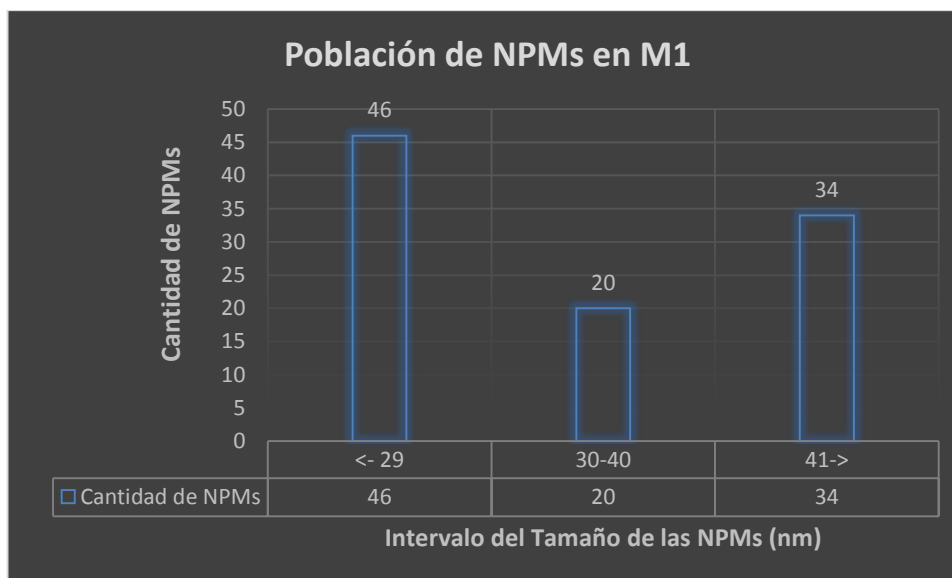


Gráfico 8-4: Agrupación de tamaños de NPMs

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Tomando una muestra de 100 NPMs en el nivel bajo, podemos determinar una cantidad mayor de NPMs en rangos menores a 29 nm, seguido de una población igualmente importante de NPMs de tamaños mayores o iguales a 41 nm y una poca fluencia de NPMs en el rango entre 30 a 40 nm, este fenómeno puede explicar por el bajo tiempo de agitación, lo cual provoca que no exista uniformidad en el proceso de síntesis, además de una baja temperatura que no es propicia para que el surfactante actúe sobre las NPMs y cause posibles uniones entre sí, aumentando su tamaño y finalmente la cantidad de reactivo utilizado puede que no sea suficiente para crear la reacción indicada de acuerdo a las proporciones de la receta base, o no genera las interacciones suficientes para crear la cantidad de sal precursora de las NPMs.

También se realizó un análisis de composición química en el SEM, expuesto en el siguiente informe que genera el equipo:

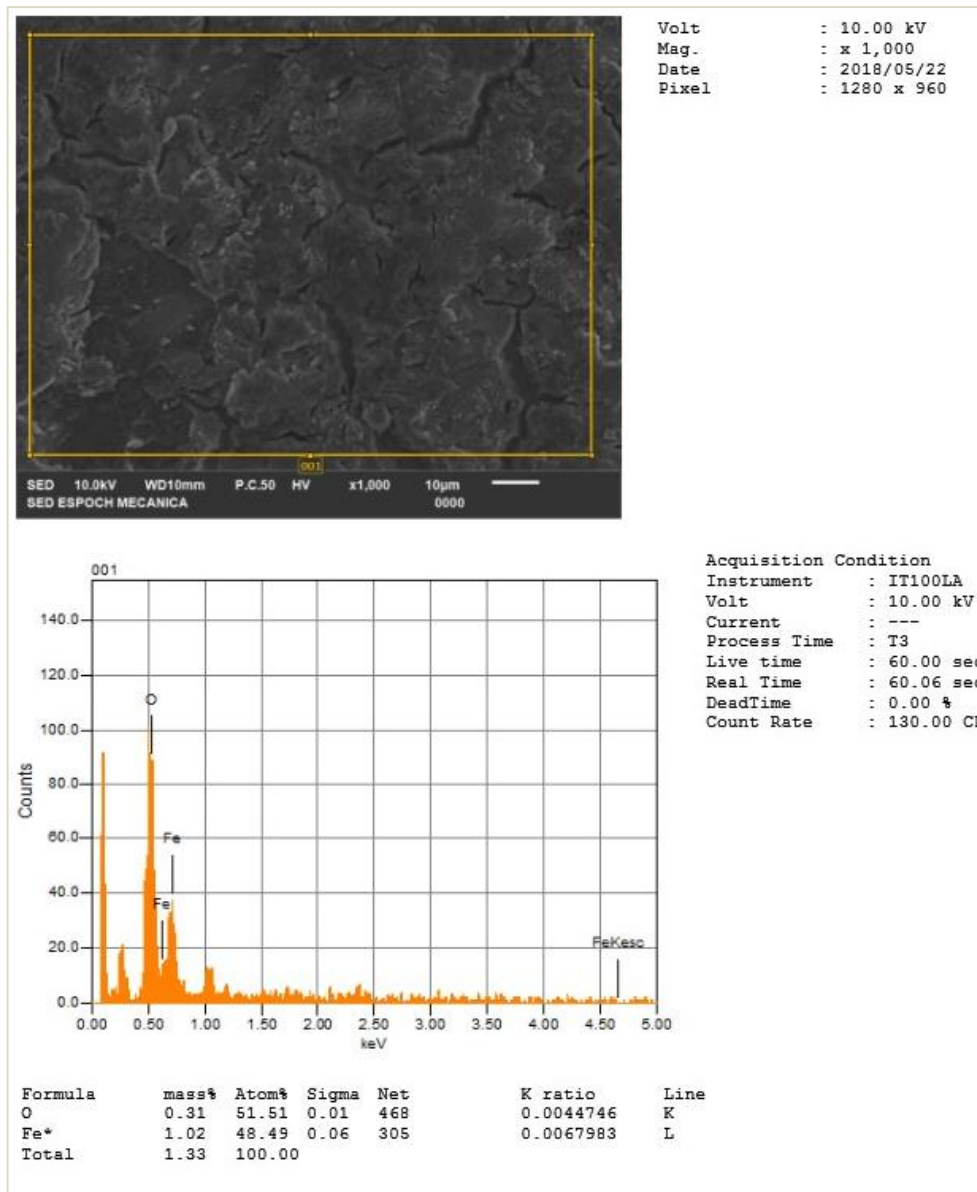


Gráfico 9-4: Informe de espectros EDS generado por el SEM.
 Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Este informe se genera con un voltaje de 10 KV, una magnitud de aumento de x1000 sobre la muestra del T1 (Bajo). El equipo expone un espectro de emisión elemental en el cual se presentan los picos correspondientes a los elementos estructurales de la muestra, el espectro determina que en la muestra de nivel bajo existe una concentración atómica de O de 51.51% y una concentración atómica de Fe de 48.49%, esto ocurre por la rápida oxidación que las NPMs tuvieron desde su momento de síntesis, ya que la magnetita está compuesta por un 27.6% de oxígeno y un 72,4% de hierro, y en este espectro no se muestra de esa manera (Virginia E. Noval, 2016, p. 1-18).

T5 Medio

En el gráfico 10-4 se está utilizando el software ImagenJ para medir a las NPMs de nivel medio

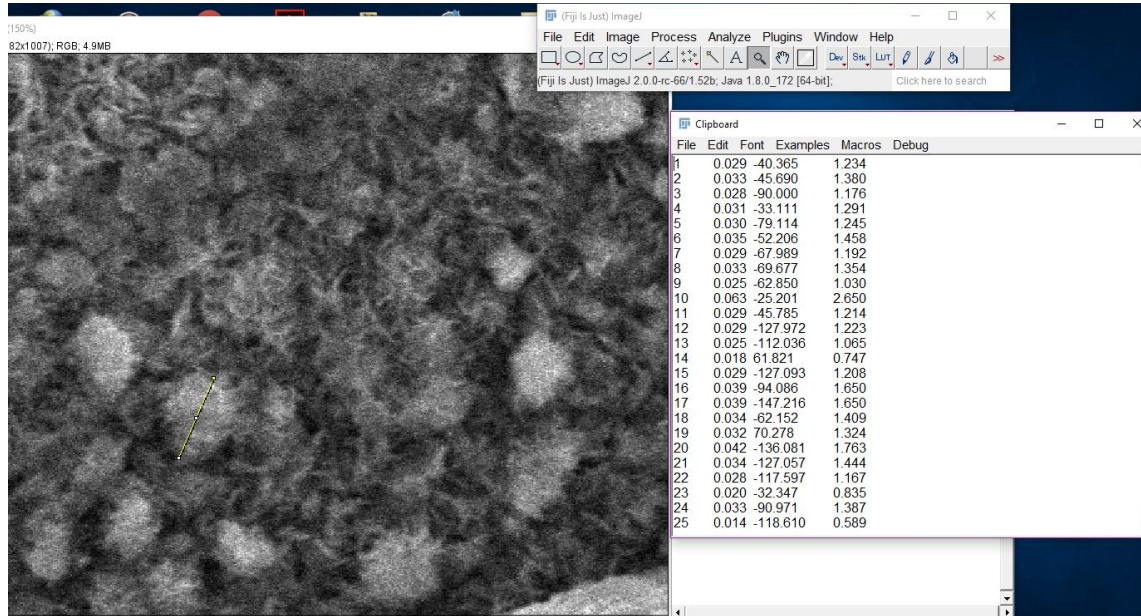


Gráfico 10-4: Análisis del tamaño de las NPMs de nivel medio

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Para el nivel medio se utilizó a todos los parámetros controlables (concentración, temperatura y tiempo) al estándar según indicaba la receta de López Aguilar (2014), en este nivel podemos ver a simple vista las propiedades de las NPMs comenzando por una oxidación moderada posterior al proceso de síntesis de las NPMs, de igual manera que el nivel bajo ocurría con el oxígeno del ambiente, cambiando su color de negro a un color característico similar al cobre. Su respuesta ante un estímulo magnético externo era inmediata, las partículas se agrupaban rápidamente con disposición hacia el imán.

A través de las imágenes proporcionadas por el equipo SEM y con ayuda del software ImagenJ se pasó a realizar la estadística de las NPMs, denotada en el siguiente gráfico 11-4

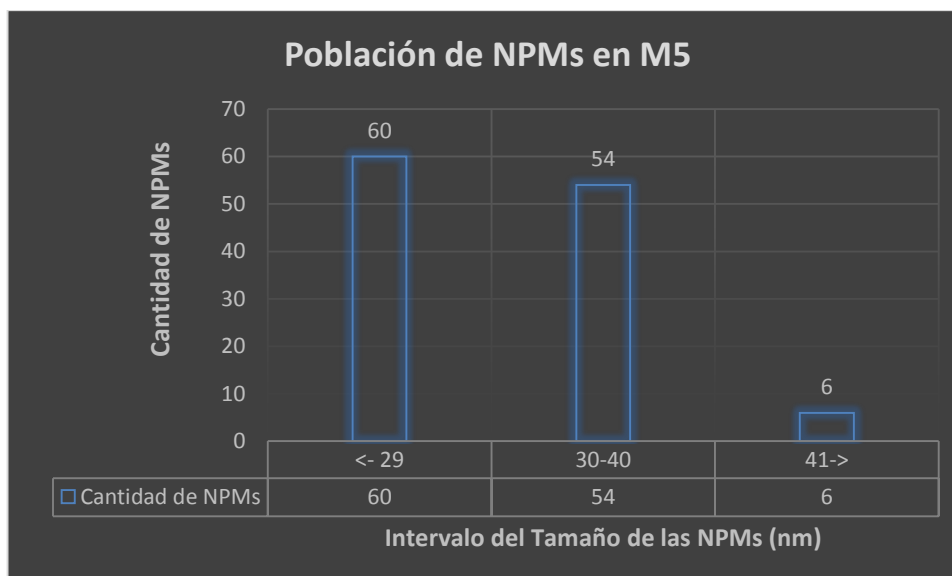


Gráfico 11-4: Agrupación de tamaños de NPMs
Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Tomando una muestra de 100 NPMs en el nivel medio podemos determinar que tenemos una cantidad mayor de NPMs en rangos menores a 29 nm, seguido de una población significativamente similar de NPMs de tamaños entre 30 y 40 nm y una poca incidencia de NPMs en el rango de tamaños mayores a 41 nm,

Durante el proceso de síntesis los parámetros de la receta estándar no cambiaron, dando como resultado poblaciones más grandes y definidas de NPMs , a diferencia del nivel bajo donde existió la cantidad suficiente de reactivo para generar la sal precursora y dar paso a la generación de NPMs, el tiempo de agitación y la temperatura fueron adecuados para generar buenas interacciones tanto entre reactivos como también al momento en el que el surfactante empieza a englobar a las NPMs para que no se aglomeren entre sí. También se realizó un análisis de composición química en el SEM, expuesto en el siguiente informe que genera el equipo:

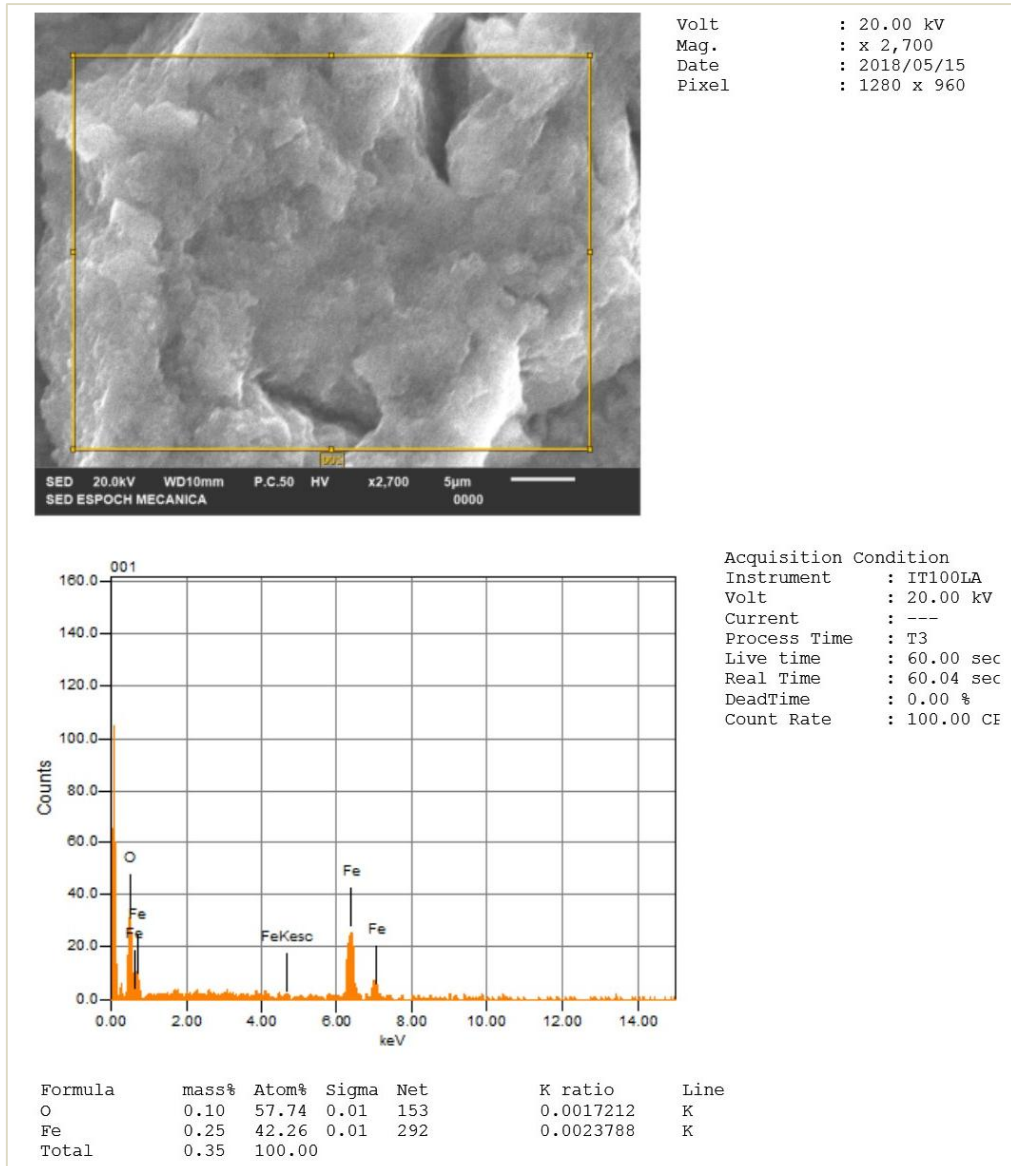


Gráfico 12-4: Informe de espectros EDS generado por el SEM.
 Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Este informe se genera con un voltaje de 20 KV, una magnitud de aumento de x2700 sobre la muestra del T5 (medio).

El equipo expone un espectro de emisión elemental en el cual se presentan los picos correspondientes a los elementos estructurales de la muestra, el espectro determina que en la muestra de nivel bajo existe una concentración atómica de O de 57.54% y una concentración atómica de Fe de 42.26%, esto ocurre por la rápida oxidación que las NPMs tuvieron en el momento de previo al secado de la muestra, ya que la magnetita está compuesta por un 27.6% de oxígeno y un 72,4% de hierro, y en este espectro no se muestra de esa manera (Noval y Puentes, 2017, p. 42-59).

T10 alto

En el gráfico13-4 se está utilizando el software ImagenJ para medir a las NPMs de nivel alto

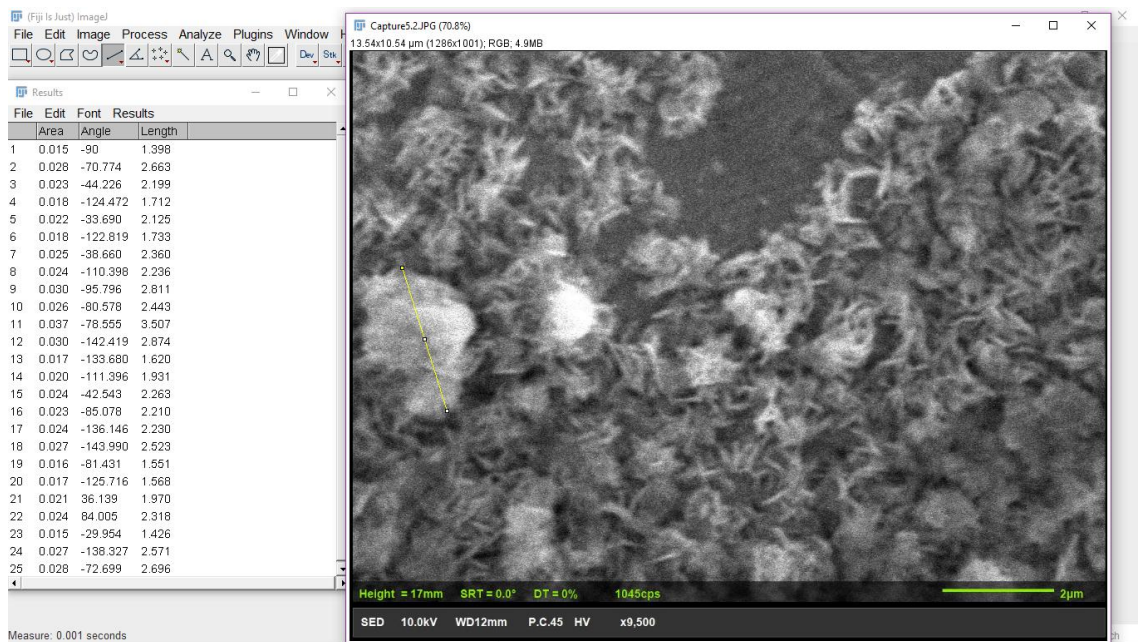


Gráfico 13-4: Análisis del tamaño de las NPMs del T10 alto

Realizado por: Francisco Vera, 2018

Para el nivel alto se utilizó a todos los parámetros controlables (concentración, temperatura y tiempo) al máximo, todo esto con el objetivo de determinar cómo varían las propiedades de las NPMs, a simple vista ya se puede observar un que la muestra difícilmente se oxida con el oxígeno del ambiente durante y después del periodo de síntesis, manteniendo su color negro característico de los ferrofluidos magnéticos. Al acercar un imán de Neodimio 2T, al precipitado se observó una atracción muy rápida de las NPMs hacia el imán

A través de las imágenes proporcionadas por el SEM y con ayuda del software ImagenJ, se realizó la estadística del tamaño de las NPMs observadas, el resultado se presenta en el gráfico 14-4:

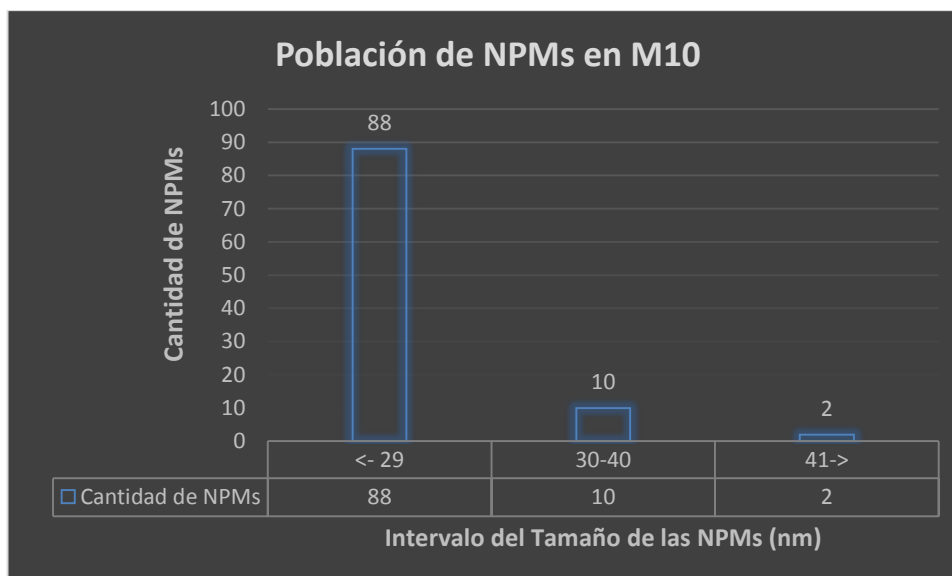


Gráfico 14-4: Agrupación de tamaños de NPMs.

Realizado por: Francisco Vera, 2018

Tomando una muestra de 100 NPMs en el nivel alto podemos determinar que tenemos una cantidad mayor de NPMs en rangos menores a 29 nm, seguido de una población muy baja de NPMs de tamaños entre 30 y 40 nm y un poco o nada de incidencia de NPMs en el rango de tamaños mayores a 41 nm,

Durante el proceso de síntesis los parámetros fueron expuestos a las condiciones controlables más altas dando como resultado poblaciones definidas más grandes de NPMs, incluso que el tratamiento estándar tomado en cuenta como base, a diferencia de los tratamientos bajo y medio, aquí existió la cantidad suficiente de reactivo para generar la sal precursora y dar paso a la generación de NPMs, el tiempo de agitación y la temperatura fueron de gran ayuda para generar NPMs de tamaños más reducidos esto generó buenas interacciones tanto entre reactivos como también al momento en el que el surfactante empieza a englobar a las NPMs para que no se aglomeren entre sí.

También se realizó un análisis de composición química en el SEM, expuesto en el siguiente informe que genera el equipo:

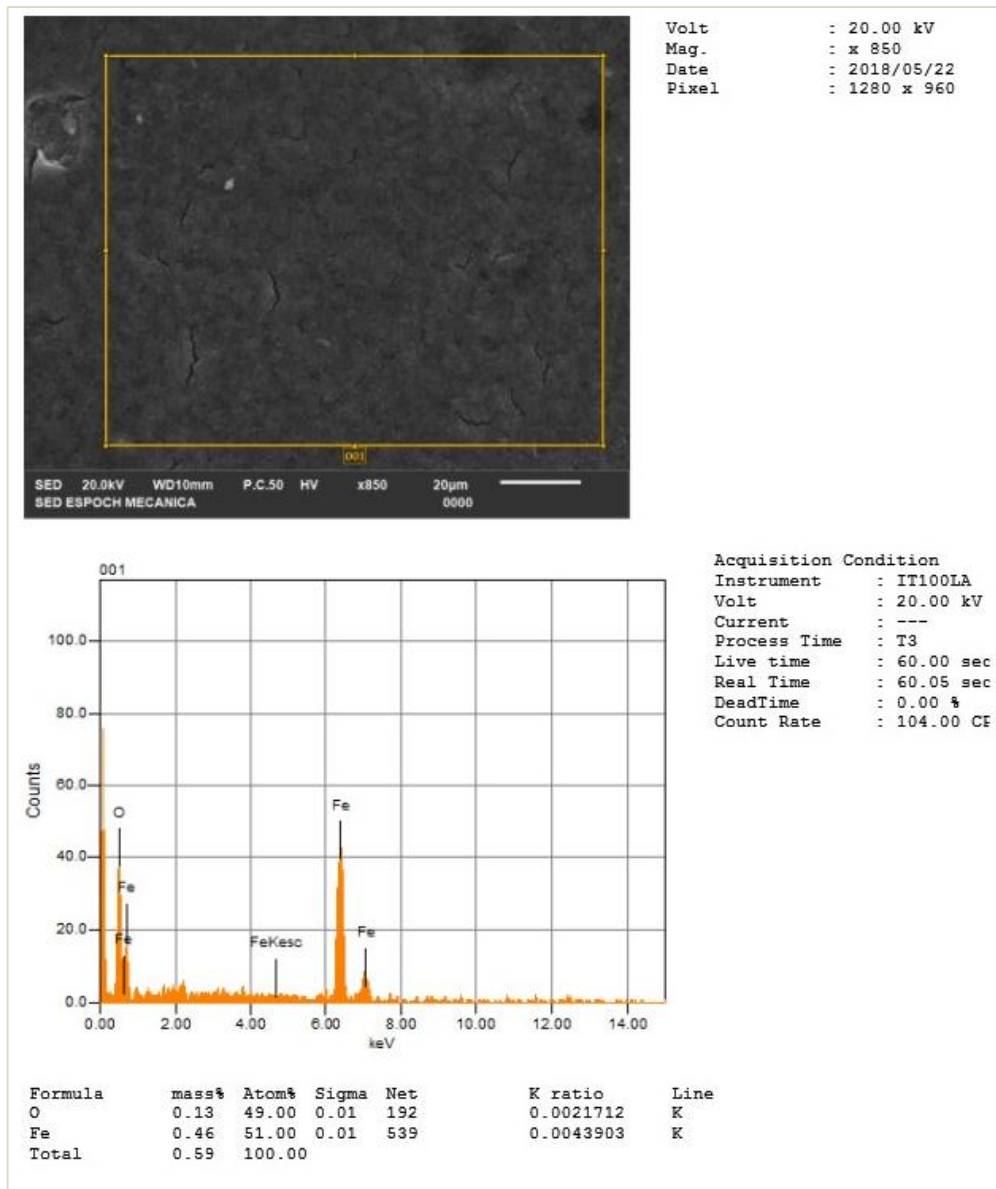


Gráfico 15-4: Informe de espectros EDS generado por el SEM.
Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Este informe se genera con un voltaje de 10 KV, una magnitud de aumento de x 1000 sobre la muestra de nivel alto.

El equipo genera un proceso igual a anteriormente expuesto, el espectro determina que en la muestra de nivel bajo existe una concentración atómica de O de 49.00% y una concentración atómica de Fe de 51.00%, a diferencia de las muestras de los tratamientos bajo y medio, esta muestra mantiene cantidades de Fe más altas ya que difícilmente se oxida en el ambiente por su proceso de síntesis.

4.7. Diseño Experimental Completamente al Azar

En el presente experimento nos interesa determinar la influencia de los diferentes tratamientos hacia el tamaño de las NPMs, por lo que el tamaño muestral es de 30 datos con los tamaños de las NPMs repartidos en 10 tratamientos con 3 réplicas de cada uno. La unidad experimental son los las NPMs y la variable respuesta es el tamaño de las NPMs que están determinadas por nm como unidad de medida. ¿Con que tipo de tratamiento de los 10 seleccionados, se puede tener mayor cantidad de tamaños definidos?

Cada muestra contiene 100 datos, estos datos representan los tamaños de las NPMs y se obtuvo el dato representativo de dichas muestras, es decir la media de los 100 datos para todas las muestras. Por lo cual se obtuvo las siguientes observaciones:

Tabla 3-4: Medias de los Datos experimentales de las medias en cada tratamiento de las NPMs

Tratamientos	Tamaño de las NPMs		
T1bajo	0,03548	0,03523	0,03871
T2	0,03798	0,0376	0,03782
T3	0,03561	0,03387	0,03369
T4	0,03354	0,03112	0,03289
T5 medio	0,02847	0,02961	0,02997
T6	0,02983	0,03092	0,02997
T7	0,02985	0,02947	0,02967
T8	0,02905	0,0293	0,02941
T9	0,02554	0,02637	0,02579
T10 alto	0,02323	0,02525	0,02581

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

La tabla 3-4 contiene las medias obtenidas de cada una de las muestras en los respectivos tratamientos que se utilizaron para el análisis.

Descripción del diseño completamente al azar:

Variable respuesta: Tamaño de las NPMs

Factor: Tratamientos

Hipótesis:

$$H_0: \mu_1=\mu_2=\mu_3=\mu_4=\mu_5= \mu_6=\mu_7=\mu_8=\mu_9=\mu_{10} \quad (4-1)$$

$$H_1: \text{No todas las medias son iguales al menos 2 son diferentes.} \quad (4-2)$$

Modelo Estadístico

$$Y_{ij} = \mu - \alpha_i - \varepsilon_{ij} \quad (4-3)$$

donde:

Y_{ij} : es el j-ésimo Tamaño de las NPMs en el i-ésimo tratamiento.

μ : es el Tamaño de las NPMs.

α_i : es el efecto del i-ésimo Tratamiento en el Tamaño de las NPMs.

ε_{ij} : es el error aleatorio asociado a la medición del j-ésimo Tamaño de las NPMs en el i-ésimo tratamiento.

4.8. Supuestos del Modelo

El presente modelo estadístico debe cumplir con los siguientes supuestos para que se pueda aplicar el análisis de varianza:

- * k poblaciones normales con media μ_1, \dots, μ_k .
- * Las k poblaciones tienen varianza constante.
- * Las k poblaciones son independientes.

4.8.1. Supuesto de Normalidad

Método Analítico: Test de Shapiro–Wilk

Hipótesis para probar

H_0 : los datos provienen de una distribución normal

H_1 : los datos no provienen de una distribución normal

```
Shapiro-Wilk normality test
data: residuals(f)
W = 0.97572, p-value = 0.704
```

El valor del estadístico W es igual a 0,9757 con una probabilidad asociada de 0,704. Tenemos que $p\text{-value} > 0,05$, por lo tanto, se no rechaza H_0 , se concluye que a un nivel de confianza del 95% la variable respuesta Tamaño de las NPMs se distribuye normalmente.

Método Gráfico:

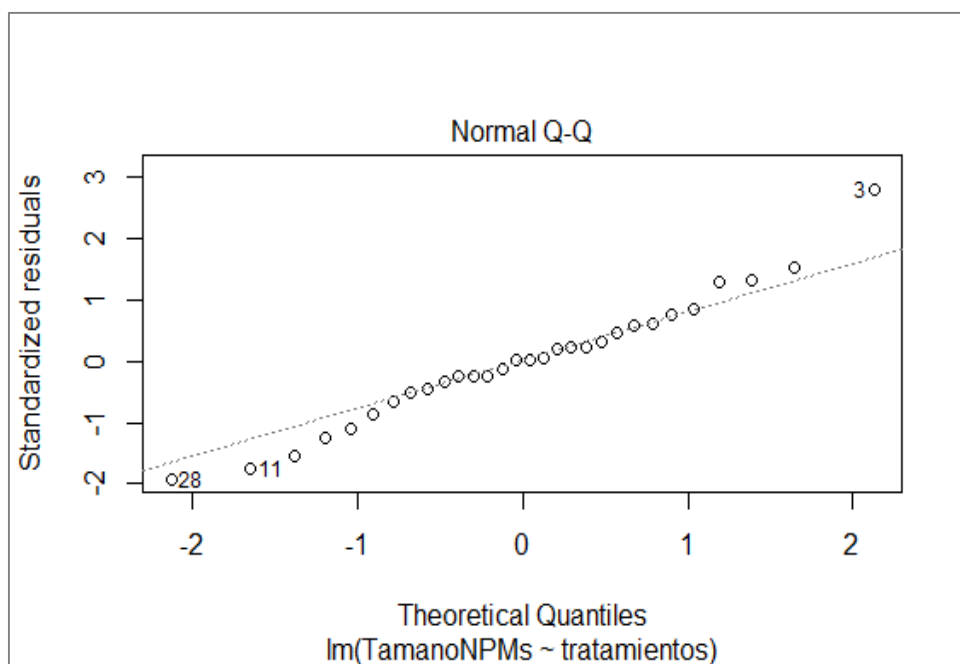


Gráfico 16-4: Gráfico de Normalidad estándar.
Realizado por: Francisco Vera, 2018.

En la Gráfica de Probabilidad Normal se observa que los puntos yacen aproximadamente sobre una línea recta por lo que sugiere que los residuos provienen de una distribución normal, por lo tanto, se cumple la Normalidad.

4.8.2. Supuesto de Homogeneidad de varianzas

Método Analítico: Prueba de Bartlett

Hipótesis para probar

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 \qquad H_1: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2 \quad i \neq j \qquad (4-4)$$

Bartlett test of homogeneity of variances

data: TamanoNPMs by tratamientos

Bartlett's K-squared = 17.402, df = 9, p-value = 0.06278

Con un p value $0.06278 > 0,05$ por lo tanto se concluye que todas las varianzas son iguales.

Método Gráfico:

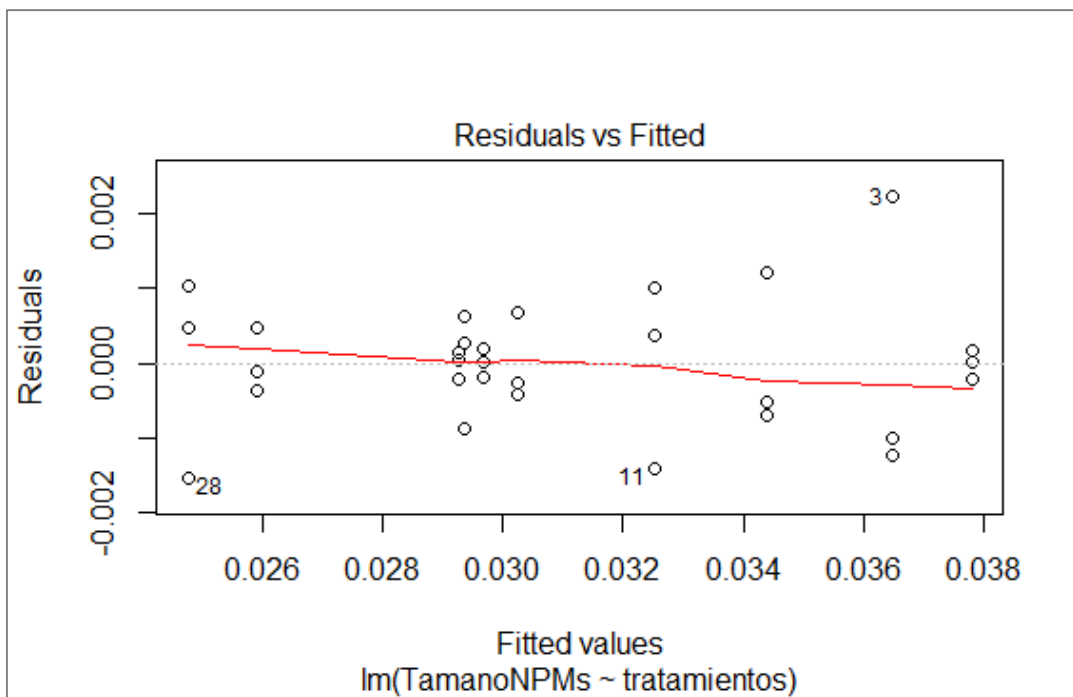


Gráfico 17-4: Gráfica de Homogeneidad de Varianzas

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Para determinar si existe varianza constante en la gráfica los puntos deben estar dispuestos en forma aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor de cero de esta manera se dice que cumple con varianza constante.

4.8.3. Supuesto de Independientes.

Método Analítico: **Prueba de Durbin-Watson.**

Durbin-Watson test

```
data: f
DW = 2.4819, p-value = 0.3336
alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0
```

Puesto que el valor p es mayor que el nivel de significación (5%), la hipótesis nula no puede ser rechazada.

Método Gráfico

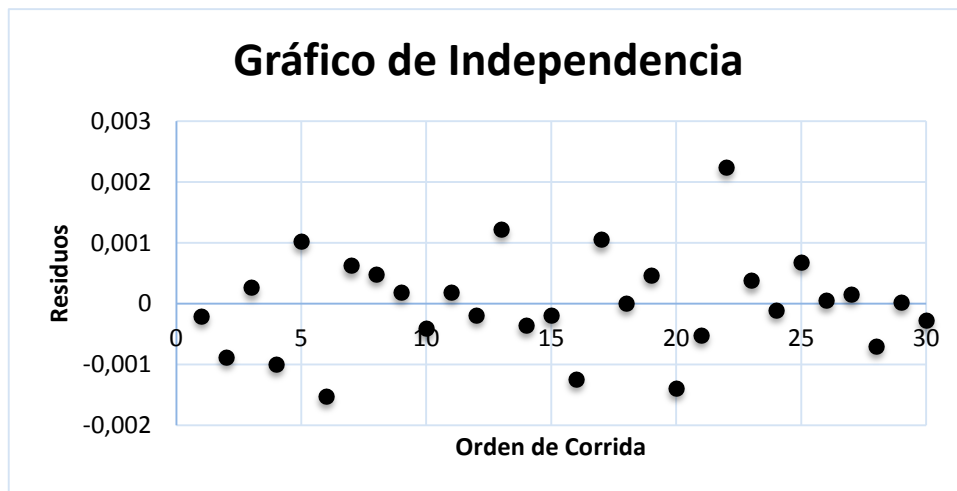


Gráfico 18-4: Gráfica de Independencia

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Puesto que los puntos están dispuestos de forma aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor de cero, la gráfica nos sugiere que los datos presentan independencia.

En conclusión, el experimento en el cual se usaron 10 tratamientos para obtener los tamaños de las NPMs, cumple con los supuestos del modelo estadístico. Consecutivamente se realiza el Análisis de Varianza:

Análisis ANOVA

ANOVA

Tabla 4-4: Análisis de Varianza

FV	DF	SUM SQ	MEAN SQ	F VALUE	Pr(>F)
Tratamientos	9	0.0004891	5.434e-05	56.87	2.74e-12 ***
Residuos	20	0.0000191	9.600e-07		

Signif. codes:	0 '***'	0.001 '**'	0.01 '*'	0.05 '.'	0.1 ' ' 1

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

Para saber si debemos rechazar o aceptar la hipótesis nula comparamos el valor de Pr(>F) que es de 2.74E-12 con el nivel de significancia de 0.05, contrastando el valor de p es menor que 0,05 entonces rechazamos la H_0 , y decimos que el factor Tratamiento si tiene un efecto el Tamaño de las NPMs.

Una vez rechazada la hipótesis H_0 en el Anova; entonces procedemos a la comparación de las medias:

4.9. Comparaciones o Prueba de Rangos Múltiples.

Para las comparaciones de los tratamientos se utilizó una prueba de rangos múltiples ya que esta capta la diferencia mínima que debe existir entre 2 medias muestrales para considerar que los tratamientos correspondientes son significativamente diferentes.

Método LSD

La siguiente tabla 5-4 contiene los datos de las medias y desviaciones estándar de cada uno de los tratamientos.

Tabla 5-4: Medias y Desviación Estándar de los Tratamientos

Tamaño NPMs	Medias	Std
T1	0.03647333	0.0019410392
T10	0.02476333	0.0013571048
T2	0.03780000	0.0001907878
T3	0.03439000	0.0010603773
T4	0.03251667	0.0012524509
T5	0.02935000	0.0007830709
T6	0.03024000	0.0005930430
T7	0.02966333	0.0001900877
T8	0.02925333	0.0001844813
T9	0.02590000	0.0004257934

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

El estadístico de prueba a utilizar para la comparación de tratamientos es el LSD t Test. Least Significant Difference: **0.00166487**, este valor será comprado con las medias de cada uno de los tratamientos y nos ayudara a determinar cuáles de los tratamientos son estadísticamente diferentes.

Tabla 6-4: Análisis de Comparación por el Método LSD

Tratamientos	Diferencia	pvalue	signif
T1 - T10	1,17E-04	0.0000	***
T1 - T2	-1,33E-03	0.1121	
T1 - T3	2,08E-03	0.0168	*
T1 - T4	3,96E-03	0.0001	***
T1 - T5	7,12E-03	0.0000	***
T1 - T6	6,23E-03	0.0000	***
T1 - T7	6,81E-03	0.0000	***
T1 - T8	7,22E-03	0.0000	***
T1 - T9	1,06E-04	0.0000	***
T10 - T2	-1,30E-04	0.0000	***
T10 - T3	-9,63E-03	0.0000	***
T10 - T4	-7,75E-03	0.0000	***
T10 - T5	-4,59E-03	0.0000	***
T10 - T6	-5,48E-03	0.0000	***
T10 - T7	-4,90E-03	0.0000	***
T10 - T8	-4,49E-03	0.0000	***

T10 - T9	-1,14E-03	0.1698	
T2 - T3	3,41E-03	0.0004	***
T2 - T4	5,28E-03	0.0000	***
T2 - T5	8,45E-03	0.0000	***
T2 - T6	7,56E-03	0.0000	***
T2 - T7	8,14E-03	0.0000	***
T2 - T8	8,55E-03	0.0000	***
T2 - T9	1,19E-04	0.0000	***
T3 - T4	1,87E-03	0.0293	*
T3 - T5	5,04E-03	0.0000	***
T3 - T6	4,15E-03	0.0000	***
T3 - T7	4,73E-03	0.0000	***
T3 - T8	5,14E-03	0.0000	***
T3 - T9	8,49E-03	0.0000	***
T4 - T5	3,17E-03	0.0008	***
T4 - T6	2,28E-03	0.0098	**
T4 - T7	2,85E-03	0.0019	**
T4 - T8	3,26E-03	0.0006	***
T4 - T9	6,62E-03	0.0000	***
T5 - T6	-8,90E-02	0.2780	
T5 - T7	-3,13E-02	0.6988	
T5 - T8	9,67E-01	0.9048	
T5 - T9	3,45E-03	0.0003	***
T6 - T7	5,77E-02	0.4783	
T6 - T8	9,87E-02	0.2307	
T6 - T9	4,34E-03	0.0000	***
T7 - T8	4,10E-02	0.6131	
T7 - T9	3,76E-03	0.0001	***
T8 - T9	3,35E-03	0.0004	***

Realizado por: Francisco Vera, 2018.

La tabla 6-4 contiene la diferenciación de las combinaciones de los tratamientos que podemos comparar con el valor del LSD, también tenemos el pvalue el cual compararemos con el nivel para saber cuál de los tratamientos son significativamente diferentes o no, adicional tenemos una simbología que nos ayuda a ver la diferencia entre los tratamientos (*** = alta diferencia estadística significativa, ** = media diferencia estadística significativa, * = Baja diferencia estadística significativa y si no existe diferencia estadística significativa el programa no arrojará nada).

CONCLUSIONES

- Las Nanopartículas magnéticas (NPMs), fueron sintetizadas mediante el método de Coprecipitación química bajo la modalidad de adsorción superficial, y se las caracterizó con el uso de técnicas espectroscópicas FT-IR, UV-Vis, las cuales ayudaron a determinar la presencia de Magnetita en función de los espectros obtenidos; además mediante el Microscopio electrónico de barrido (SEM), se pudo ver la estructura esférica, las poblaciones de tamaños y la composición química de las NPMs.
- El proceso de síntesis de las nanopartículas magnéticas de hierro, incorporó distintos procesos químicos e incluyó la variación de parámetros controlables como la temperatura, tiempo de agitación y concentración de reactivos; tomando en cuenta a los tratamientos extremos (alto y bajo) y al estándar. A través de esto, se pudo visualizar que existe una relación directa entre las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas, lo cual afecta el tiempo de oxidación, las poblaciones de tamaños definidos y también la composición química atómica.
- El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), aplicado a los distintos tratamientos, permitió observar la existencia de varias poblaciones de tamaños de nanopartículas, donde se evidencia un núcleo metálico de magnetita y una cubierta orgánica de ácido oleico, es decir, tenemos nanopartículas magnéticas de hierro de estructura similar a las reportadas en la literatura, lo cual nos permite decir, que podrían ser nanopartículas núcleo-corona con disposición a ser funcionalizadas, estas tienen una forma esférica que van en un rango de 25 a 45 nm, según el tratamiento aplicado sobre cada síntesis.
- Con los resultados presentados en la tabla 2-4, podemos determinar la curva de calibración de los tratamientos alto, medio y bajo, con la cual se visualiza que las curvas obedecen a la ley de Beer-Lambert, por lo que concluimos que a mayor concentración de nanopartículas magnéticas existirá una mayor absorción; este fenómeno se repite de manera lineal según los tratamientos de menor a mayor concentración, en donde obtenemos una absorción proporcional a la concentración en cada tratamiento aplicado.

- Con el uso de espectroscopia FT-IR, se logró evidenciar distintos grupos funcionales característicos, los cuales coinciden con los reportado en la literatura afín a estudios de la magnetita, además mediante la generación de una gráfica de cascada de los tratamientos alto, medio y bajo se pudo observar las intensidades de cada grupo funcional existente, los cuales son proporcionales al nivel de análisis, así, en el nivel bajo se aumenta el número de grupos funcionales y en el nivel alto se denotan de manera más clara los grupos característicos de la muestra.

RECOMENDACIONES

- Continuar con la presente investigación para lograr implementar procesos de funcionalización de las NPMs y su posterior aplicabilidad.
- Para cualquier síntesis de NPMs se recomienda utilizar reactores al vacío para obtener mejores resultados si se va a funcionalizar
- Al trabajar con sistemas nanométricos se debe tener mucho cuidado en el pesaje y medida de reactivos, ya que estas pequeñas alteraciones posteriormente repercuten en los resultados finales de manera significativa.
- Verificar la calibración de los equipos utilizados para obtener medidas más confiables, especialmente en los equipos que utilicen unidades pequeñas a escala micro o nano

BIBLIOGRAFIA

Andreu, Juan Hernández. . *Microeconomía*. Barcelona : DELTA, 2010. págs. 15-19.

Biomagnetics, Nanoscale. NBnanoscale. [En línea] 16 de Abril de 2011. <http://www.nbnanoscale.com/glosario-nanoparticulas-magneticas/?lang=es>.

Bonhome, Celia Pena. *Synthesis, Characterization and Funcionalization of Mangnetic Nanoparticles for Detection of Pathogens. Study of the Magnetic Nanoparticles Morphology*. [España] Coruña : Coruña, 11 de Julio de 2016.

Briones, Paula Ruiz. Nanoparticulas Magneticas para tratamiento y Diagnostico de Cnacer. [En línea] Estándar, 12 de Junio de 2016. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwj4lfingOjaAhXqxIkKHcyUBKgQFgggUAA&url=http%3A%2F%2F147.96.70.122%2FWeb%2FTFTG%2FTFTG%2FMemoria%2FPAULA%2520RUIZ%2520BRIONES.pdf&usg=AOvVaw0sr9LfzNTazXGXs6yxjQ-R>.

Brito, Yosmery Vitta. *Estudio comparativo de producción de nanopartículas de hierro por ablación láser en solución y gas inerte*. Caracas : UVC, 2014. págs. 32-35. 4.

Cardoso, Patricia. *Nanoparticulas de Plata: Obtención, Utilización como antimicrobiano e impacto sobre la salud*. Noruega : Panamericana, 2016. págs. 19-26.

Cortéz, Harry Donozo. *Diccionario Oxford de Ciencias*. España : Complutense, 2014. págs. 12-22.

Cuadrado, Coralía. Repositorios ESPOCH. [En línea] 6 de Mayo de 2017. [Citado el: 12 de Junio de 2018.] <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/6912>. ISBN 10.

Diario de Ciencias. Diario de Ciencias. [En línea] 4 de Abril de 2014. [Citado el: 30 de Mayo de 2018.] <http://www.diariodeciencias.com.ar/microscopia-electronica-de-barrido-aplicaciones/>.

Drust, H.G y Gokel, G.W. *Química Organica Experimental*. Barcelona : Reverte, 2007. págs. 177-179.

Fernández, Karely Chamé. *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas.* Leon,GTO : s.n., 2013. págs. 20 -24.

Garcia, Iago Neira. *Síntesis verde de Nanopartículas para la Eliminación de Colorantes en Medios Acuosa.* Coruña : s.n., 2015. pág. 27.

García, Marian Castrillón. *Síntesis de Nanopartículas Magnéticas y su Aplicación en Nanocompuestos de Matriz Polimérica con Propiedades Magnéticas.* Zaragoza : s.n., 2012. págs. 1-13.

Garcia, Olga. Síntesis y Propiedades de Ferrofluido de Magnetita. *Nanociencia actual.* Lima : s.n., 2013, págs. 28-31.

Gómez López, Paola. Síntesis y caracterización de nanocompuestos de óxido de hierro en un polímero semiconductor. *Avances.* 2011, Vol. 6, 9-16.

González Herrero, Héctor y Gómez Rodríguez, José M. Nanogune. [En línea] 24 de Junio de 2016. [Citado el: 22 de Mayo de 2018.] <http://www.nanogune.eu/es/noticias/imanes-atomicos-con-hidrogeno-y-grafeno>.

Grande, Antonio Hernando. *Nanotecnología y Nanopartículas Magnéticas.* Física. Madrid : s.n., 2007. pág. 5, Física Experimental.

Harrys, Daniel C. *Análisis Químico Cuantitativo.* Barcelona : Reverte, 2001. págs. 50-52.

Hidalgo, Luis López Aguilar and Jorge. *Progresos en la preparación de nanopartículas magnéticas multifuncionales para aplicación en la medicina Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in medicine.* Barcelona : Panamericana, 2014. págs. 1-19. Vol. 4.

Instituto de Ciencias de Materiales De Madrid. *Principios generales de la Microscopía Electrónica de Barrido.* [Europa] [ed.] Instituto de Ciencias de Materiales De Madrid. Madrid, España : Barcelona, 2010.

Lara, Virginia Noval. Researchgate. [En línea] 12 de Octubre de 2018. [Citado el: 30 de Mayo de 2018.] https://www.researchgate.net/figure/Figura-57-Espectro-IR-del-mineral-sintetico-de-partida-magnetita-comercial_fig8_320705963.

Lascano, Luis y Berrones, Maria de los Ángeles. *Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de Precipitación controlada.* Escuela Politécnica Nacional. Quito : EPN, 2009. págs. 91-99, Investigación.

Limaico, Mario. Repositorios ESPOCH. [En línea] 3 de Diciembre de 2017. <http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/7862>.

López Aguilar Luis, Jorge Higinio, José Filho and others. Progresos en la preparación de nanopartículas magnéticas multifuncionales para aplicación en la medicina Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in medicine. [En línea] 2 de Junio de 2014. [Citado el: 30 de Mayo de 2018.] <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4814598>.

Luna, Wilson Eduardo Nieto. Repositorio.usfq. [En línea] 12 de Mayo de 2013. [Citado el: 2018 de Mayo de 2018.] <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/5426/1/124360.pdf>.

Kodama, Robert. *Magnetic Nanoparticles.* Canadá : s.n., 1 de Abril de 1999, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 2, págs. 359-372.

Mangin, Jean-Pierre Levin. *Modelización con Estructuras de Covarianza en Ciencias Sociales.* España : Cristina Seco, 2006. págs. 20-25. ISBN 13.

Martínez, Yaiza. Tendencias 21. [En línea] 14 de Abril de 2017. [Citado el: 12 de Abril de 2017.] http://www.tendencias21.net/Un-tratamiento-con-nanoparticulas-mata-celulas-cancerigenas-en-media-hora_a10910.html.

Medero, Miguel Angel Carmona. *Curso-Taller Estadística Aplicada a la Investigación.* Nayarit : s.n., 2002. págs. 74-79. ISBN 968-933-03-09.

Merino, Antonio. Nanotecnología. [En línea] 11 de Abril de 2010. <http://www.nanotecnologia.cl/que-es-nanotecnologia/>.

Morales, Jeaneth Patricia Urquijo. *Síntesis de Nanopartículas Magnéticas y su Implementación en los Ferrofluidos.* Medellín : s.n., 2007. págs. 20-30.

Nin, Gerardo Vázquez y Echeverría, Olga. *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas.* México : Ajusto, 2000. págs. 167-169.

Palacios, José David Fernández. Optimización del Recubrimiento de Nanopartículas Magnéticas con Polielectrolitos para su uso como Transportadores Moleculares. [aut. libro] Jose Palacios. *Nanociencia*. Barcelona : Laferte, 2014, págs. 201-215.

Pando Ramos, Enrique y Martin Madero, Carmen. *Problemas de Determinacion Estructural orgánica por espectroscopia IR*. Sevilla : HISPANALENSE, 1979. págs. 334-341.

Perez, Francisco Pino y Perez Bnedito, Daniel. *Analizis elemental-traza por espectrofotometría de absorcion molecular UV.Visible*. Sevilla : San Pablo, 1983. págs. 38-46.

Peter William Atkins, Loretta Jones. *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. México : Panamericana, 2005.

Pulido, Humberto Gutiérrez y De la Vara, Román. *Análisis y diseño de experimentos*. México : Mc Graw Hill, 2010. págs. 539-555. ISBN 10.

Robles Ardila, Diana Paola y Pardo, Nataia Rodriguez. Expeditiorepositorio. *Universidad de Bogota Jorge Tadeo Lozano*. [En línea] 2 de Enero de 2017. [Citado el: 30 de Mayo de 2018.] expeditiorepositorio.utadeo.edu.co/handle/20.500.12010/2681.

Rubinson K.A., Rubinson J.F. Analisis instrumental. [En línea] 2 de Julio de 2000. [Citado el: 30 de Mayo de 2018.] <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/tablasIR.htm>.

Sánchez Ramirez, Jaquelina, y otros. *Inmovilización de Enzimas Lignocelulolíticas en Nanopartículas Magnéticas*. Mexico : s.n., 2014. págs. 3-5.

Sánchez, Elizabeth Urbina. Propiedades Físicas del Suelo. [En línea] Universidad Autónoma del Estado de México, 23 de Marzo de 2015. [Citado el: 3 de Junio de 2018.] <http://ri.uaemex.mx/oca/bitstream/20.500.11799/34850/1/secme-20123.pdf>.

Shurvell, H.F. *Spectra–Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared*. Canada : Queen's, 2010. págs. 30-32.

Skoog, Douglas A. y West, Donald. *Introduccion a la Química Analitica*. Mexico : Reverte.S.A, 2002. págs. 59-71.

Starbid Pérez, Ricardo y Montero Campos, Virginia. *Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano.* Costa Rica : Tecnología en Marcha, 2016. págs. 13-17.

Vanegas, María Eulalia, y otros. *Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo Fe_3O_4/TiO_2 , efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas.* Cuenca : s.n., 2014. págs. 1-9.

Noval Virginia E, Cristian Ochoa Puentes, José G. Carriazo. Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Magnetita (Fe_3O_4).* Buenos Aires, Argentina : Laferte, 2018. Vol. 4, 4, págs. 1-18.

Walpole, Ronald, Myers, Raymond y Myers, Sharon. *Probabilidad y Estadística para Ingenieros.* México : PEARSON, 1999. págs. 253-255. ISBN 970-17-0264-6.

Ying Zhou, Tuo Ping and others.. *Regional selective construction of nano-Au on $Fe_3O_4-SiO_2$ Pei nanoparticles by photoreduction.* Japón : Nanotechnology, 2016. págs. 44-46.

ANEXOS

ANEXO A: Calculo de del peso de la Na (OH) para una solución de 50 ml

Para obtener la concentración de 50 ml de Na (OH) se utilizó la ecuación de molaridad de una solución (Peter William Atkins, 2005)

$$\text{Molaridad}(M) = \frac{\text{Número de moles}}{\text{Volumen de Disolución}} = \frac{\text{mol}}{L} \quad (1-A)$$

Conociendo el peso molecular de Na (OH) que es de 40 gr ya podemos determinar cuántos gr de este compuesto debemos disolver en 50 ml de agua destilada para tener una molaridad de 0,8 M, de la siguiente manera:

$$50 \text{ ml Sol Na(OH)} \times \frac{0,8 \text{ mol Na(OH)}}{1000 \text{ ml sol Na(OH)}} \times \frac{40 \text{ gr Na(OH)}}{1 \text{ mol Na(OH)}} = 1,6 \text{ gr Na(OH)} \quad (2-A)$$

Entonces debemos disolver 1,6 gr de Na(OH) en unos 50 ml de agua destilada para tener una concentración de 0,8 M de Na(OH)

ANEXO B: Calculo de la Concentración de las Muestras.

Partiendo de la Ecuación General de Beer- Lambert obtenemos la concentración de cada una de las muestra tomando en cuenta los siguientes datos.

Ecuación de Beer –Lambert

$$A = \varepsilon \times d \times C \quad (1-B)$$

donde:

A= Absorbancia

ε = Coeficiente de Extinción

d= distancia de recorrido de la luz

C= Concentración

Tenemos las Absorbancias obtenida de las gráficas de los espectros Uv-Vis de cada uno de los tratamientos, el coeficiente de extinción es un valor constante equivalente a $2.8 M^{-1}cm^{-1}$ (Garcia, 2015 pág. 27), y la distancia que recorre la luz en la cuba será de 1 *cm*, el dato faltante es la concentración, así que se deberá despejar la Concentración para realizar los gráficos de tendencia lineal reportados en la Tabla 2-4.

ANEXO C: Medida de los cristales de Magnetita

En en Anexo C se ven la medida promedio de los cristales de magnetita formados en el proceso de secado en la estufa de las NPMs

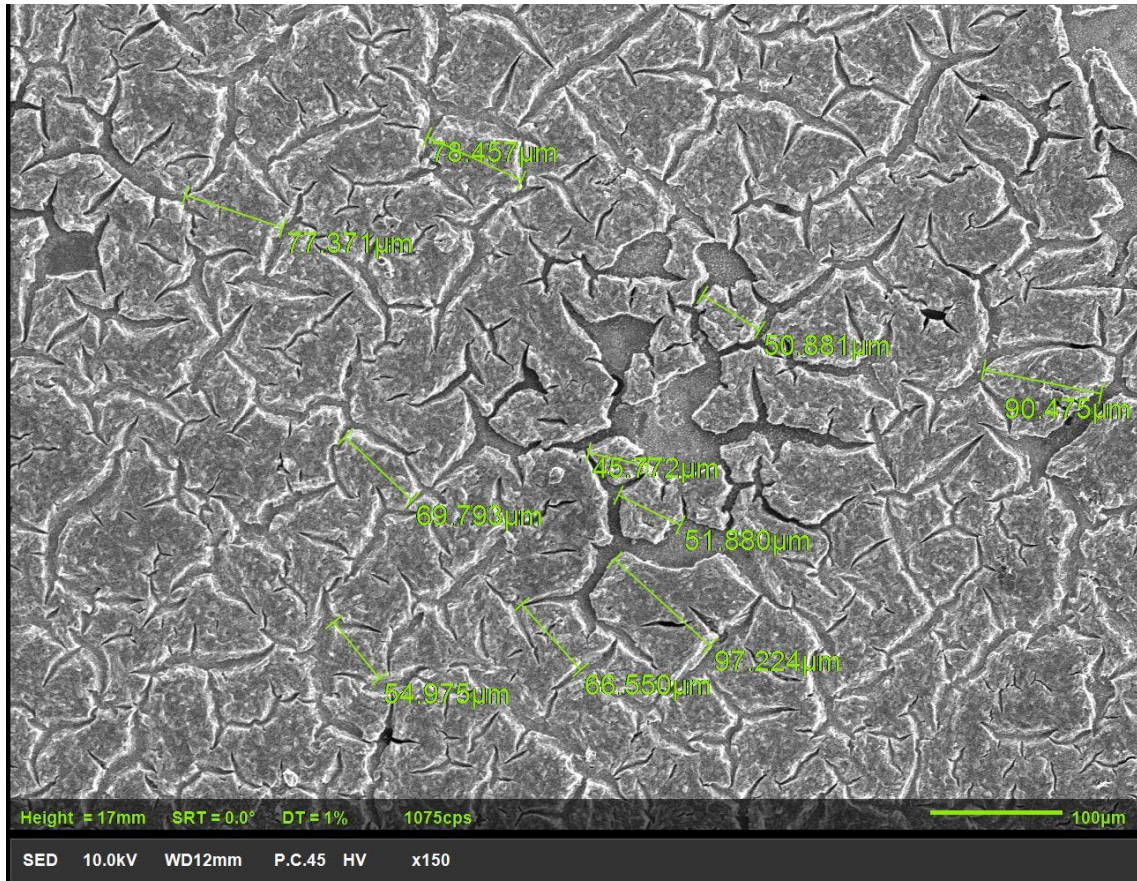


Figura 1 C: Cristales de Magnetita
Realizado por: Francisco Vera, 2018.

De aquí se midió un grupo de 100 cristales y se sacó un promedio para reportado en 4.5 con el fin de dar una mayor información del proceso de análisis de las NPMs en el SEM

ANEXO D NPMs de los diferentes Tratamientos

En el Anexo D se presentan algunas imágenes de las NPMs resultantes de los tratamientos utilizados

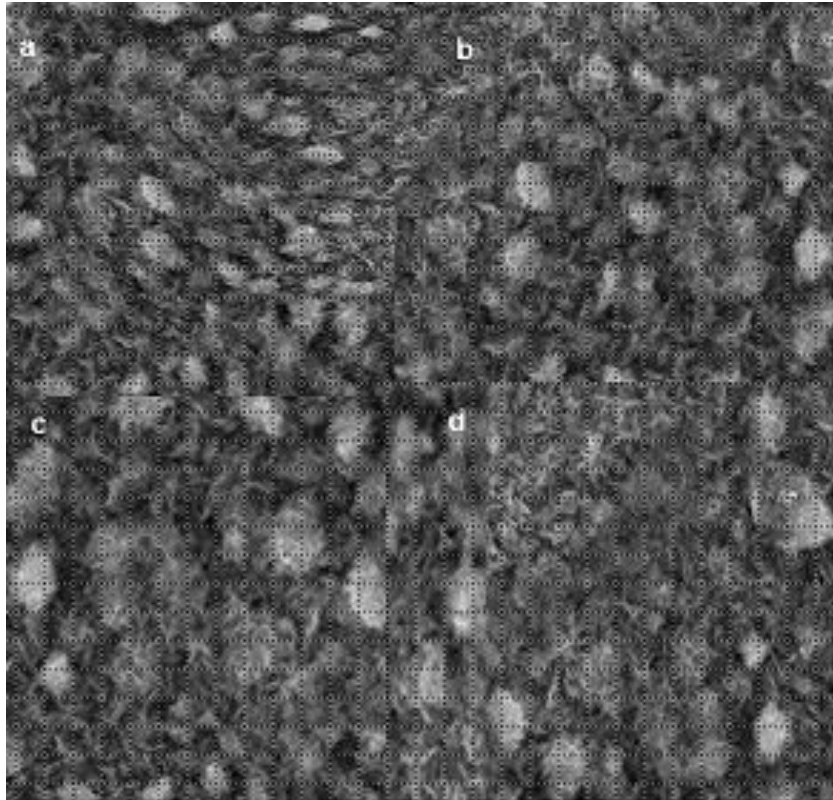


Figura 1 D: NPMs resultantes de los tratamientos a) T2. b) T4.c)T6 y d) T8
Realizado por: Francisco Vera, 2018.