



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas
sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-
Coprecipitación: Síntesis y Caracterización”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIA DE
MATERIALES

PRESENTA

SAMUEL MENDOZA BELLO

DIRIGIDA POR:

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie

Dra. Leticia Flores Santos

Dr. Juan Paulo Hinestroza

TOLUCA DE LERDO, EDO. DE MÉXICO, MARZO 2013



Toluca, México
11 de diciembre de 2012

P. de Maestría en Ciencia de Materiales Samuel Mendoza Bello
Facultad de Química, UAEM
Presente

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dra. Reyna Natividad Rangel
PRESIDENTE

Dr. Raul Alberto Morales Luckie
SECRETARIO

Dra. Claudia Elizabeth Gutiérrez Wing
PRIMER VOCAL

Dra. Dora Alicia Solís Casados
SEGUNDO VOCAL

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía
TERCER VOCAL

Dr. Victor Sánchez Mendieta
SUPLENTE

Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor
SUPLENTE

FIRMA

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2012, Año Internacional de la Energía Sostenible para Todos"

Guadalupe Ofelia Santamaría González
M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p. Archivo



ÍNDICE

Dedicatorias.....	4
Resumen Español	5
Resumen Ingles.....	6
Resumen General	7
Hipótesis	10
Objetivos.....	10
General.....	10
Específicos	10
Justificación.	11
Capítulo 1. Marco teórico.....	17
1.1 Nanomateriales	17
1.1.1 Nanopartículas y nanocapas.	17
1.1.3. Nanocompositos	20
1.2 Propiedades.....	20
1.2.1 Superparamagnetismo.....	21
1.3 Síntesis	22
1.3.1 Electroless Plating Method.....	24
1.3.2 Componentes para EPM	26
1.3.2.1 Metal de Activación.....	27

1.3.3 Coprecipitación química en medio básico.....	32
Capítulo 2. Metodología.....	32
2.1. Metodología.....	32
2.1.1 Activación con SnCl ₂	33
2.1.2 Sensitización de la Clinoptilolita.....	34
2.1.3 Proceso de Coprecipitación de la Clinoptilolita	35
Capítulo 3. Artículo de Investigación.....	37
3.1 Información de la Revista.....	37
3.2 Carta de artículo enviado a revisión por la revista.....	38
3.3 Artículo enviado y publicado en la revista.....	39
Capítulo 4. Discusión de resultados.....	50
Conclusiones.....	51

Dedicatorias

A mi esposa, Evelyn

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mis padres, Mater y Antonio

Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A mis maestros

Por su gran apoyo y motivación para la culminación de nuestros estudios profesionales y para la elaboración de esta tesis; a la Dra. Leticia Flores Santos por su apoyo ofrecido en este trabajo; al Dr. Raúl Alberto Morales Luckie por su tiempo compartido y por impulsar el desarrollo de nuestra formación profesional, al Lic. Juan José Millán por apoyarnos en su momento.

A mis amigos

Que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que hasta ahora, seguimos siendo amigos; a todos los compañeros del CID, el CIQS, la UNAM y la UAEMex por haberme ayudado a realizar este trabajo.

Resumen Español

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de la concentración de HCl sobre la activación con SnCl₂ de una Zeolita sintética tipo A de Sodio, que denominaremos Clinoptilolita (CLT), para la depositación en su superficie de óxidos de hierro de tamaño nanométrico mediante una técnica conjunta de Electroless Plating Method-Coprecipitación.

La razón de utilizar una zeolita como sustrato surge de querer aprovechar sus dimensiones para obtener depósitos de tamaño nanométrico, esto con el fin de que el sustrato sea evaluado a futuro como un material compuesto que presente propiedades magnéticas, de catálisis heterogénea, conducción térmica o de reforzamiento mecánico, esta última si se le llegase a utilizar como carga en polímeros.

Resumen Ingles

Synthetic sodium type A zeolite bearing Fe_2O_3 and Fe_3O_4 nanoparticles composites have been prepared by means of a coprecipitation method with two different activation methodologies, one using Sn and the other using Sn/Pd nanoparticles as activators. Sn activation generates hematite nanoparticles while Sn/Pd produces magnetite nanoparticles. Amount of HCl used during the activation of the zeolite with SnCl_2 showed a correlation between the stannous activating species and the particle size. Both Sn and Sn-Pd activated nanocomposites show nearly narrow size distributions but only those iron oxides obtained with Sn-Pd showed supermagnetism.

Keywords: Superparamagnetism _ Controlled particle size _ Clinoptilolite _ Activated- coprecipitation method

Resumen General

En el presente documento se dan a conocer los resultados y conclusiones del trabajo de maestría: Estudio del efecto de la concentración de HCl sobre la activación de un sustrato zeolítico tipo A de sodio, Clinoptilolita (CLT), con SnCl₂ en una primera etapa y con Sn-Pd en una segunda.

Esto para lograr la depositación de óxido de hierro de tamaño nanométrico en su superficie mediante una nueva técnica conjunta de Electroless Plating Method-Coprecipitación (EPM-Cop).

El análisis de las muestras obtenidas por EPM-Cop en microscopía electrónica de barrido (SEM) revela que, para las condiciones experimentales con Sn, no hay un cambio superficial aparente por la depositación del activante (Sn⁺²); sin embargo, al momento de coprecipitar se presenta un cambio en la morfología por las aglomeraciones de óxido de hierro. Para la serie activada con Sn-Pd no se observa un cambio drástico de morfología del sustrato, ni en la activación ni en la coprecipitación.

Se realizó microanálisis elemental por EDS de área (el área corresponde a toda la imagen con un acercamiento de 2000X) para poder tener evidencia del depósito, la presencia de los metales de activación y el hierro de la coprecipitación.

Mediante este estudio se encontró una tendencia inversa entre la cantidad de HCl usado en la activación y la cantidad de material

depositado; estableciendo una forma de análisis de datos basado en relaciones de % en peso contra una constante.

Para establecer la forma y tamaño de los depósitos se realizaron microscopías electrónicas de transmisión (TEM) a las muestras, obteniendo graficas de distribución de tamaño de partícula de un tipo normal (campana de Gauss) donde: a) las muestras con Sn dieron tamaños promedio de partícula entre los 2-4 hasta los 10-20nm, b) las muestras con Sn-Pd entre los 5-12nm y c) las muestras coprecipitadas (independientemente del tipo de activación) entre 5-15nm; todas con un control aceptable (± 2 nm) cuando la cantidad de HCl usado se mantiene alto en relación con el activante; no así (± 4 nm) para cuando es bajo.

Para comprobar la cristalinidad y, en su caso, fase del material de depósito (óxido de hierro) después de la coprecipitación se realizaron los estudios de difracción de electrones de área selecta (SAED) y las microscopías electrónicas de transmisión de alta resolución (HRTEM). Indexando los patrones de anillo de SAED y los planos observables en HRTEM, se identifica que el material de las partículas es hematita para la activación con Sn y magnetita para las de Sn-Pd.

Sabiendo que se logra obtener un material magnético para la activación Sn-Pd, se decidió realizar un estudio de magnetización por magnetometría de muestra vibrante (VSM), mediante el cual se confirmó la presencia de superparamagnetismo. Las graficas resultantes presentan un valor cercano a cero de histéresis (± 50 Oe) y magnetizaciones de saturación de entre los 500-1000 Oe, valores comunes en materiales magnéticos nanoestructurados soportados.

Resultado de los estudios se concluye que el control de tamaños de partícula se debe a que existe una relación inversamente lineal con respecto a la concentración de HCl en la activación; para valores bajos de HCl (relaciones 3:1 y 1:0 SnCl₂:HCl) en la activación se lograron los tamaños de partícula mas grandes tanto de partículas activantes como magnéticas después de la coprecipitación y para los valores de HCl altos (2:1 y 1:1 SnCl₂:HCl) los tamaños son menores. Esto debido a que el HCl genera un efecto de adición de cloruros que modifica las proporción molar de especies de Sn y por tanto su capacidad como activador; reduciendo o aumentando la cantidad de sitios para la nucleación y formación de nanopartículas.

Hipótesis

“El cambio en la concentración de HCl durante la activación con SnCl₂ y Sn-Pd permite el control en la depositación de nanopartículas de hierro por la técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación”

Objetivos

General

Estudiar el efecto del cambio de concentración de ácido clorhídrico durante la activación con SnCl₂ y Sn-Pd para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro con tamaño controlado sobre clinoptilolita.

Específicos

Estudiar el efecto en la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro con tamaño controlado sobre clinoptilolita modificando la concentración de HCl durante su activación con SnCl₂.

Estudiar el efecto en la metalización de clinoptilolita con óxido de hierro modificando la concentración de HCl durante su sensibilización con SnCl₂ y posterior activación con Na₂PdCl₄.

Justificación.

En las últimas décadas ha existido un gran interés por la investigación de materiales magnéticos nanoestructurados soportados. Su uso y aplicaciones potenciales van desde: sistemas para entrega de fármacos, catalizadores en reacciones de descomposición para remediación de aguas residuales, sistemas de almacenamiento de información, cargas inteligentes en polímeros y sistemas de detección magnética; entre otras.

Sin embargo, la limitante actual para una obtención de manera sencilla, el control de las propiedades magnéticas del material final por restricción del tamaño y el uso de un soporte que sea barato y abundante, las ha vuelto inaccesibles para muchas aplicaciones. Una opción para su obtención es la descrita en esta tesis utilizando una zeolita modificada y un novedoso método conjunto en solución acuosa.

El usar una zeolita como sustrato presenta varias ventajas, estas al ser aluminosilicatos hidratados de composición variable que poseen una gran área superficial, tanto interna como externa, así como una gran capacidad de intercambio catiónico abren una gama de posibilidades de deposición de iones en superficie.

En nuestro caso, la Clinoptilolita (CLT), posee la siguiente celda unidad: $(Ca,Na_2,K_2)_3[Al_6Si_{30}O_{72}]._{24}H_2O^{1-11}$ donde existen una gran cantidad de cargas negativas y una gran cantidad de cationes en la misma, (Fig. 1 y 2) de esto dependerá su reactividad y estabilidad cuando sea usada en solución.¹²⁻²⁵

Los cationes presentes dentro de la red cristalina de la CLT además de proveer estabilidad presentan la propiedad de intercambio, pudiendo ser removidos con gran facilidad, debido a la interacción de tipo electrostática (230meq/Kg) de estos con la zeolita, generando “poros” internos. (Li et. al). Los espacios más grandes hasta ahora encontrados de estos poros internos fueron reportados por Newsom (1986) siendo de 4.4×7.2 Angstroms.

Otro aspecto importante de las Zeolitas es que dadas sus dimensiones y estructura cristalina éstas llegan a tener altísimas áreas superficiales (CLT proveniente de la mina St. Cloud en Nuevo México presenta un área superficial externa de $15.7\text{m}^2/\text{g}$) las cuales sirven de manera importante para aspectos de química de superficies. (Sullivan *et. al.* 1997).

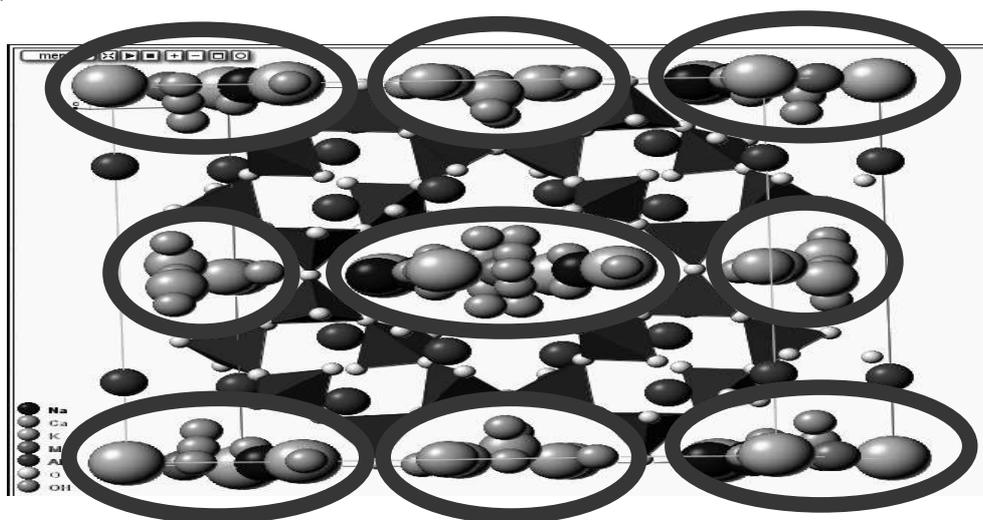


Fig. 1. Simulación con el programa JPOWD de la celda unidad para clinoptilolita donde se muestran los iones de intercambio catiónico.

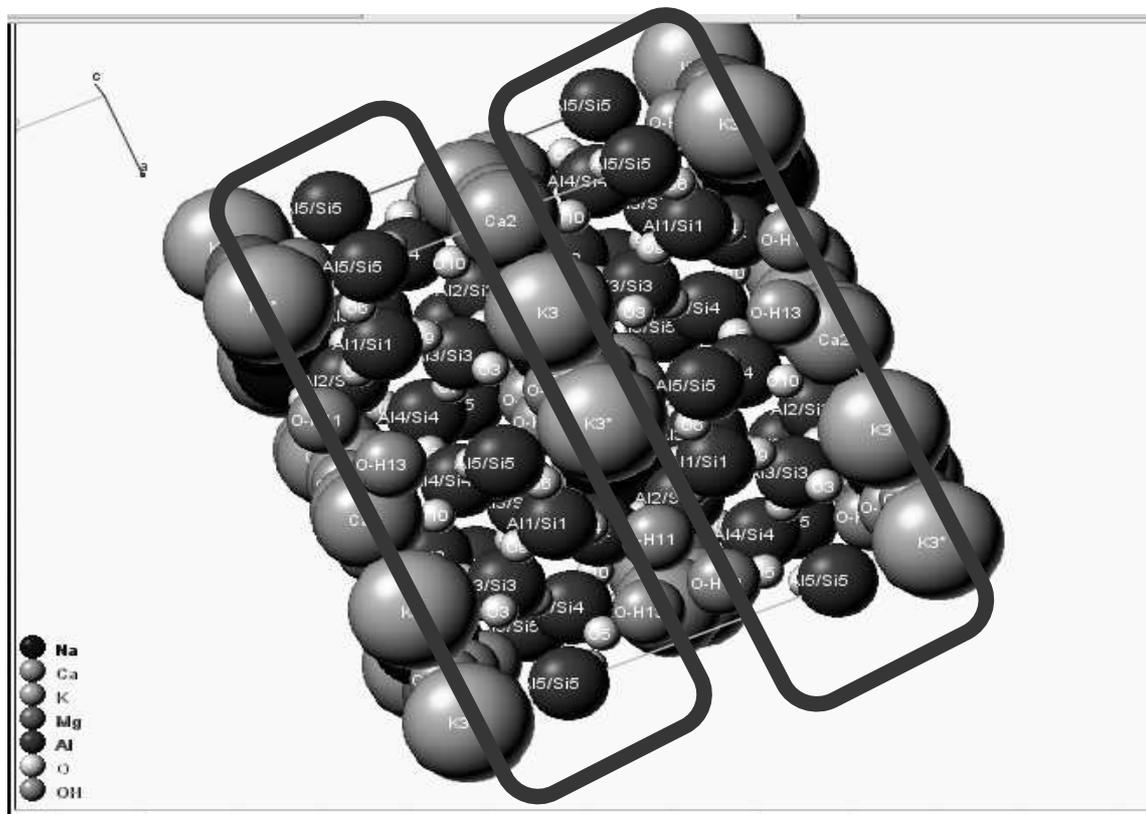


Fig. 2. Simulación con el programa JPOWD de la celda unidad para clinoptilolita donde se muestra la disposición de los oxígenos unidos a aluminio.

Por las características antes mencionadas la CLT ha sido ampliamente usada para aplicaciones de remoción de metales pesados en aguas residuales, un ejemplo de esto último es su uso en la recuperación de plata (Fig. 3) en donde se observa que el proceso de remoción para este material es bastante robusto ya que no depende directamente del pH ni de la Temperatura.²⁶⁻³⁷

Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación: Síntesis y Caracterización

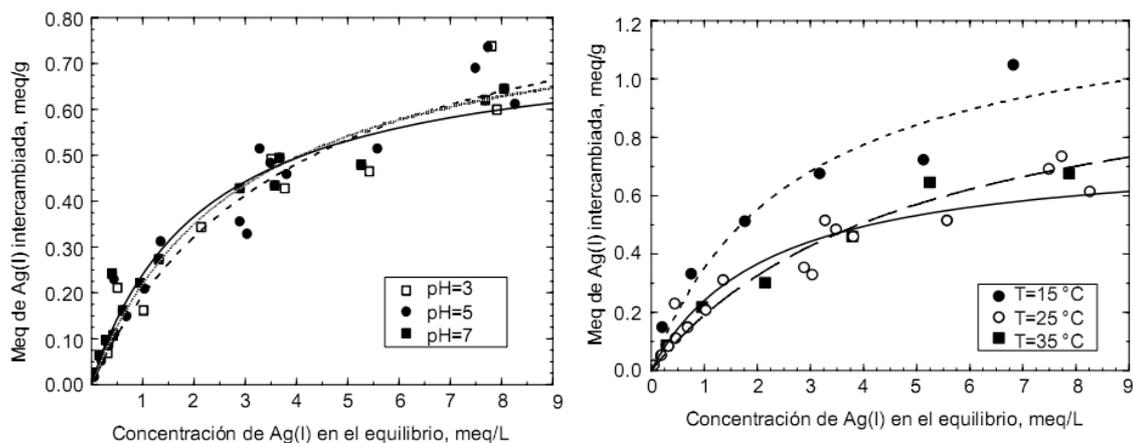


Fig. 3. Estudios de intercambio catiónico para clinoptilolita en la remoción de iones plata en medio acuoso.

De lo anterior se deriva una nueva aplicación de este material: ser usada como soporte para la deposición de metales (Ag, Au, Fe, Co, Cu, Ni, etc) como lo han sido arcillas de tipo laminar (Montmorillonita, Caolinita y Halloysita) por muchos años con el fin de obtener composites metal-cerámico con altísima área superficial y actividad catalítica;³⁸⁻⁴⁰ para lograrlo se usan métodos tales como: deposición en fase vapor, sputtering, molecular beam deposition, y deposición electrolítica. Estos métodos son muy elaborados y complicados para generar cantidades a nivel industrial de manera sencilla.

Una opción para obtener dichos recubrimientos es la utilizada en esta tesis: La técnica de Electroless Plating Method(EPM).⁴¹ La cual consiste en la deposición de metales por reacciones redox sobre una superficie que haya sido activada para mejorar la afinidad del metal con el sustrato.

Lo que lo hace un método muy particular es que no necesita de un poder suplementario como recurso de electrones, sino una reacción de

oxido-reducción; al evitar el uso de energía externa (eléctrica) para la reducción abarata el proceso. En este, el agente reductor se encuentra en solución entregando sus electrones a través de una superficie catalítica que tiene la finalidad de atraer los iones metálicos que se encuentren en solución de manera que se reduzcan in-situ sobre dicha superficie; en otras palabras es un proceso autocatalítico en la depositación. En nuestro caso los sitios de intercambio de la zeolita o sus zonas de carga negativa es la superficie catalítica donde la activación y posterior reacción redox ocurre.

La reacción general es:



Siendo:

M^{z+} = Iones oxidantes, usualmente acomplejados para volverlos estables, del metal con el que se desea recubrir.

Red= Reductor, puede ser líquido o sólido siempre y cuando sea soluble en el medio donde se piense realizar la electroless.

M= Metal reducido sobre la superficie del sustrato.

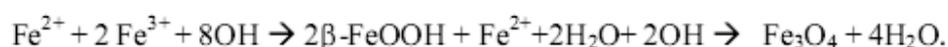
Ox= Residuos de la reacción de descomposición del Reductor.

La versatilidad de este proceso, más allá de poder obtener recubrimientos metálicos sobre casi cualquier tipo de superficie, radica en el hecho de que se puede usar la activación del sustrato no solo para atraer iones metálicos para una posterior reducción sino para realizar otras reacciones en superficie para la obtención de materiales que por la técnica de EPM no sean posibles, por ejemplo materiales con superparamagnetismo como óxidos magnéticos de tamaño

nanométrico; lo cual es el objetivo del presente trabajo de investigación.

Muchas técnicas han sido usadas para la formación de nanopartículas magnéticas: microemulsión, descomposición térmica y coprecipitación química, siendo esta última la más estudiada.⁴²⁻⁴⁷

La coprecipitación química para la obtención de materiales magnéticos consiste en la formación de magnetita a partir de una mezcla de iones ferrosos y férricos en proporción molar 1:2 respectivamente mediante la precipitación de los mismos en medio básico con NaOH o NH₄OH según la siguiente reacción:



Hasta este momento los estudios realizados en coprecipitación química en medio básico, por su simplicidad y cantidad de material obtenible resulta ser la de mayor interés tecnológico.

Con base a las anteriores ventajas y desventajas, el estudio de las variables involucradas en la activación y depositación de óxidos de hierro magnéticos por EPM sobre CLT es fundamental para la generación de materiales con propiedades avanzadas con aplicación industrial (catálisis, conducción térmica o reforzamiento mecánico localizado como carga en polímeros).⁴⁸⁻⁵²

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Nanomateriales

Los materiales nanoestructurados o nanomateriales son aquellos que tienen al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica, dentro de estos se incluyen las nanopartículas (incluyendo los quantum dots, siempre y cuando muestren efectos cuánticos de energía), nanotubos y nanocables, capas delgadas, materiales en bulto hechos por construcción de bloques en nanoescala o que estén constituidos por nanoestructuras⁵³.

1.1.1 Nanopartículas y nanocapas.

Las Nanopartículas (*NPs*) son parecidas a las partículas ultrafinas con dimensiones entre 1-100nm, pero este rango de medida está limitado principalmente al diámetro⁵⁵.

En cuanto a las propiedades químicas de las *NPs*, el incremento de la relación área superficial-volumen genera un efecto dominante de los átomos en la superficie del material sobre los que se encuentran dentro. Esto afecta tanto las propiedades de la partícula aislada, como las que existen en interacción con otros materiales⁵⁷.

Su alta área superficial es un factor crítico para su uso y rendimiento en sistemas catalíticos heterogéneos o dispositivos como electrodos, para su uso en celdas de combustible o baterías.

Las nanocapas son todas aquellas nanoestructuras que tienen solo una de sus dimensiones (alto o espesor), dentro de la escala nanométrica (50-10 nm). Usualmente son utilizadas como recubrimientos (efecto loto), adhesivos, endurecedores, etc.

La versatilidad de las nanocapas radica en su diminuto espesor y la facilidad con la que se pueden formar. Sin embargo, una de las principales problemáticas encontradas para la creación de estas nanoestructuras son: la uniformidad, control del espesor, compatibilidad con el sustrato de recubrimiento y durabilidad.

Mediante la aplicación de nanocapas ultraduras basadas en carburo de silicio también se pueden proteger piezas de acero o titanio contra la abrasión y corrosión a temperaturas altas de operación⁵⁸.

1.1.2 Nanoestructuras.

Las nanoestructuras son todas aquellas morfologías creadas en escala nanométrica que poseen principalmente ancho y grueso dentro de esta escala, por su forma y dimensión se clasifican dentro de los siguientes tres apartados:

1. Nanobarras: (1-100nm) Sintetizados de metales o materiales semiconductores. Su estructura principal es cilíndrica. Su aplicación más importante es la creación de sistemas microelectromecánicos⁵⁹.
2. Nanocables: (diámetro= 1nm) Estructuras que tienen tamaño limitado ≤ 10 nm a lo largo. Pueden ser metálicos (Ni, Pt, Au),

semiconductivos (Si, InP, GaN), aislantes (SiO₂, TiO₂) y moleculares (DNA, proteínas).⁵⁹

3. Nanotubos: Estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden de 1-500nm y se encuentran huecos. Existen de muchos materiales: silicio, nitruro de boro, carbono, etc. Se distinguen dos grandes ramas de los nanotubos⁶⁰:

- a. Orgánicos: El término se aplica directamente a los nanotubos de carbono. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma.⁶⁰
- b. Inorgánicos: Es una molécula cilíndrica compuesta a menudo por óxidos metálicos, y similar morfológicamente a un nanotubo de carbono. Se ha observado que los nanotubos inorgánicos ocurren naturalmente en algunos depósitos de minerales⁶⁰.

Su estructura, independientemente de su composición, puede ser de dos tipos:

- a. Monocapa: donde un solo tubo forma la nanoestructura, están conformados como si los extremos de un folio se uniesen por sus extremos formando un canuto.
- b. Multicapa: cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros, a modo de muñecas matrioskas y, lógicamente, de diámetros crecientes desde el centro a la periferia.

1.1.3. Nanocompositos

Los nanocompositos se forman cuando dos o más materiales o fases (aunque solo uno de los componentes sea nanométrico) se utilizan juntas para dar una combinación de propiedades (rigidez, peso, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad) que no se pueden lograr de otra manera.⁶¹

Cambiando la naturaleza química de la matriz se pueden obtener nanocompositos híbridos, orgánicos o inorgánicos⁶¹. Un ejemplo práctico de su uso son las losas de un transbordador espacial hechas de fibras de sílice y aire; que por efecto de adición le confieren al material una resistencia y aislamiento térmico mucho más grande⁶¹.

Muchos plásticos también pueden considerarse nanocompositos, por ejemplo, el DylarkTM es un material compuesto de anhídrido maleico y un copolímero del estireno. Contiene negro de humo y fibras de vidrio, para aumentar su rigidez, protegerlo contra los rayos ultravioleta y aumentar el modulo de Young.⁶¹

1.2 Propiedades

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales son originadas por los cambios en el espaciamiento de los niveles de energía y la alta relación área/volumen cuando el tamaño de la partícula disminuye.⁶²⁻⁷³

Un fenómeno importante para entender las propiedades de los nanomateriales es el: confinamiento cuántico en nanomateriales.

Cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados. Y cuando esta región es tan pequeña que es comparable a la longitud de onda asociada al electrón (llamada longitud de De Broglie), entonces comienza a observarse lo que se denomina “comportamiento cuántico”.

De lo anterior se definen las siguientes principales características y la propiedad directamente afectada:

- Comportamiento inusual vs. partículas en masa: por efectos de un tamaño finito en el que las bandas electrónicas dan paso a los orbitales moleculares discretizados. Propiedades: ópticas, eléctricas y térmicas.
- Efectos superficie/interfase: en una partícula a nanoescala la relación de átomos en superficie/masa es alta (50% para un diámetro de 3 nm). Propiedades: mecánicas, catalíticas, magnéticas.
- La disrupción de la simetría en la superficie o interface origina cambios en la estructura de bandas, coordinación de átomos y constantes de red. La transferencia electrónica entorno/carga en la interface permite la interacción con ligandos, otros metales, aislantes y semiconductores. Propiedades: eléctricas y catalíticas.

1.2.1 Superparamagnetismo.

Otra propiedad de suma importancia de los nanomateriales es el magnetismo, ya que al reducir el tamaño de partículas ferromagnéticas hasta la escala nanométrica, se llega a alcanzar el régimen de monodominio, esto es, las partículas poseen un único dominio

magnético. Tal que, una de las principales características de las NPs de los elementos que son ferromagnéticos en su estado masivo, es la aparición del superparamagnetismo, caracterizado por la ausencia de campo coercitivo y a su vez de remanencia.

Las NPs magnéticas presentan múltiples aplicaciones biomédicas tanto in vitro (separación magnética) como in vivo (Resonancia Magnética de Imagen MRI, tratamiento por hipertermia de células malignas y en administración sitio-específica de fármacos).

Las partículas deben de ser suficientemente pequeñas como para circular por el torrente sanguíneo y los sistemas capilares sin obstruirlos.^{44, 46, 70, 74-85} También es imprescindible que sean estables, tengan una alta imanación y un recubrimiento que los haga biocompatibles. Otra condición necesaria es la posibilidad de funcionalizar la superficie; esto es, etiquetar a las superficies para lo cual se adhieren ciertos compuestos químicos o biológicos que tiene afinidad a enlazarse a ciertos objetivos específicos (células, genes, tejidos tumorales...).^{45, 47, 74-76, 84, 86-100}

Tradicionalmente, para estas aplicaciones biomédicas se han utilizado NPs formadas por un núcleo de óxido de hierro (magnetita Fe_3O_4 o magemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con un recubrimiento biocompatible (por ejemplo, SiO_2) para evitar el contacto del núcleo metálico con los fluidos biológicos que podrían disolver la partículas.¹⁰¹⁻¹¹²

1.3 Síntesis

Las técnicas para fabricar nanoestructuras y nanomateriales por su tipo de crecimiento son⁵³:

- (1) Crecimiento en fase vapor (pirólisis láser y deposición de capas atómicas (ALD).
- (2) Crecimiento en fase acuosa (procesos coloidales y reducción por vía química).
- (3) Formación en fase sólida (segregación de fases y polimerización por inducción fotónica).
- (4) Crecimiento híbrido (sistemas vapor-liquido-sólido (V-L-S)).

Existen dos formas de construcción de nanoestructuras y nanomateriales:

- A. Bottom-Up: consiste en formar el nanomaterial átomo por átomo, molécula por molécula o cluster por cluster. Los procesos más representativos son los de electrodeposición, deposición química en fase vapor (CVD) y las técnicas de autoensamblaje (SAM's y Layer-by-Layer)
- B. Top-Down: comienza de un material macroestructurado y por procesos de desbaste se llega hasta la medida nanométrica que se desea. Los procesos más representativos son la descarga de arco y la ablación láser (PLD).

1.3.1 Electroless Plating Method

La EPM (Deposición por Vía Química) consiste en la deposición de metales por reacciones redox sobre una superficie catalítica. La superficie catalítica puede ser el sustrato o un núcleo catalítico disperso en un sustrato no catalítico, donde la reacción redox ocurre solo en la interfase catalizador-solución, de tal forma que cualquier superficie que sea capaz de ser catalizada podrá usarse.

El desarrollo industrial de la Electroless no comenzó hasta 1946 cuando Brenner y Rideel idearon la electroless ácida de níquel. Hoy en día la mayoría de los galvanizados son obtenidos exitosamente por esta técnica debido a que es termodinámicamente favorable.

El mayor avance en la deposición autocatalítica es su habilidad para producir películas metálicas conductoras, sobre superficies no conductoras como la de los microsoportes zeolíticos por intercambio catiónico del ion metálico de deposición o de activación, y su facilidad de recubrir uniformemente cualquier objeto ⁴¹.

Un problema significativo, es la necesidad de químicos de muy alta pureza, ya que la superficie a ser recubierta debe mantener una actividad autocatalítica; evitando así que los componentes del baño de metalización reaccionen con los venenos presentes en el baño de metalización (impurezas) y la superficie⁴¹.

Por otro lado; ciertas impurezas químicas pueden causar el problema opuesto, la sobreactividad. Materiales coloidales y partículas finas

pueden promover reacciones de descontrol sobre las extremadamente altas áreas superficiales de los microsoportes naturales, generando depósitos discontinuos o erráticos⁴¹.

Características generales

- Depositación en no conductores.
- Capa de grosor uniforme.
- La capa formada es más dura que otras electrodeposiciones metálicas (480 HV).
- La depositación puede ser endurecida aún más por tratamiento térmico.
- La depositación tiene buena resistencia al uso.
- Muy baja ductilidad (de 1 a 3% de elongación).
- De baja porosidad lo que deriva en una buena resistencia a la corrosión.
- Fácilmente agrietable.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la Electroless respecto de otros métodos de electrodeposición.

Propiedades	Electroplating	Electroless	Inmersión
Fuerza conductora	Poder suministrado	Reacción redox autocatalítica	Desplazamiento del equilibrio
Reacción catódica	$M_n^+ + ne^- \rightarrow M$	$M_n^+ + ne^- \rightarrow M$	$M_n^+ + ne^- \rightarrow M$
Reacción anódica	$M_n - ne^- \rightarrow M$ o $n/2H_2O - ne^- \rightarrow$	$R - ne^- \rightarrow O$	$M1 - ne^- \rightarrow M_n^{+1}$

Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación: Síntesis y Caracterización

	$n/4O_2 + nH^+$		
Reacción general	$Ma \rightarrow Mc$ o $Mn^+ + R \rightarrow M + O$	$Mn^+ + M1 \rightarrow M + M1n^+$	
	$n/2H_2O + Mn^+ \rightarrow$		
	$n/4O_2 + NH + M$		
Sitio de la reacción catódica	En el sustrato (Pieza de trabajo)	En el sustrato (Pieza de trabajo) el cual debe tener una superficie catalítica	En el sustrato (Pieza de trabajo) el cual debe quedar parcialmente expuesto
Reactante anódico	Metal o agua	Agente reductor en solución	M1, metal disuelto
Sitio de la reacción anódica	Ánodo separado del cátodo	En el sustrato (Pieza de trabajo)	En el sustrato (Pieza de trabajo) el cual se disuelve
Naturaleza del deposito	Metal puro o aleación definida	Usualmente metal y aleaciones de especies derivadas	Metal puro pero debe ser poroso y pobremente adherente
Grosor (μm)	1-100	1-100	<10

1.3.2 Componentes para EPM

Una buena depositación por Electroless debe tener los siguientes componentes¹¹³:

- 1) Una fuente de metal soluble, 2) Un agente reductor, 3) Un agente de complejación, 4) Un exaltante, 5) Un estabilizante para prevenir la descomposición de la solución y 6) una solución tampón controladora del pH.

1.3.2.1 Metal de Activación

El núcleo metálico catalítico activante (Me), permitirá la deposición sobre materiales no conductores como la clinoptilolita, puede ser generado sobre la superficie no catalítica a través de una reacción electroquímica redox o por interacciones electrostáticas del ión con el sustrato, principalmente ión-dipolo.

El ejemplo más conocido para la generación del Me es el paladio en forma de complejo, la reacción que se lleva a cabo durante la activación con este metal es la que sigue¹¹³:



Obteniendo paladio metálico en el sustrato y que es el que realmente promueve el proceso autocatalítico para la EPM.

A pesar de su gran capacidad activante, este método tiene varias desventajas: emplea complejos de paladio muy caros y tóxicos, necesita un paso extra de reducción del ión para generar el Me en el sustrato, genera residuos de oxidación en el medio que pueden funcionar como venenos para los pasos siguientes de la Electroless; recordemos que el proceso debe ser autocatalítico y la presencia de especies oxidantes podría inhabilitar dicho proceso¹¹³. Pero, muy por encima de sus desventajas se ha visto que este método tiene una gran capacidad de recubrimiento como se muestra en las Fig. 7 y 8.

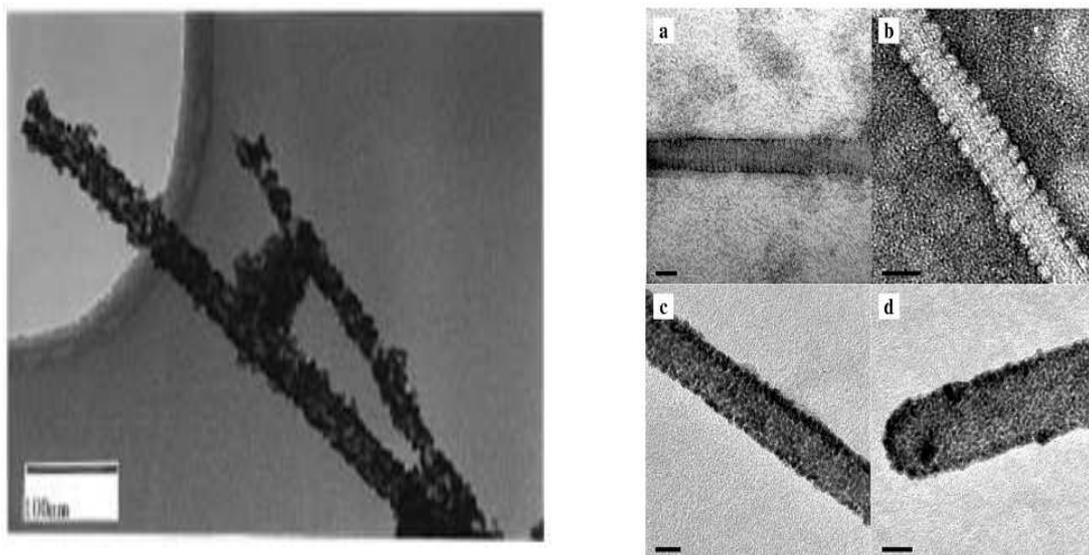


Fig. 7 y 8. Ejemplo de materiales no conductores activados con Pd y metalizados con Níquel, se observa una gran cantidad de metal en la superficie de los materiales.

Otra opción para la generación del Me es el uso de sales de estaño (principalmente SnCl_2), la ventaja de usarlo como metal de activación radica en que es un elemento que en forma iónica se conoce como auto-oxidante, esto quiere decir que el estaño puede ocupar estados de oxidación mayores al conocido (2+) en una o dos valencias, dependiendo el medio en el que se encuentre, para ejemplificar mejor este fenómeno, tomemos en cuenta la siguiente figura¹¹⁴.

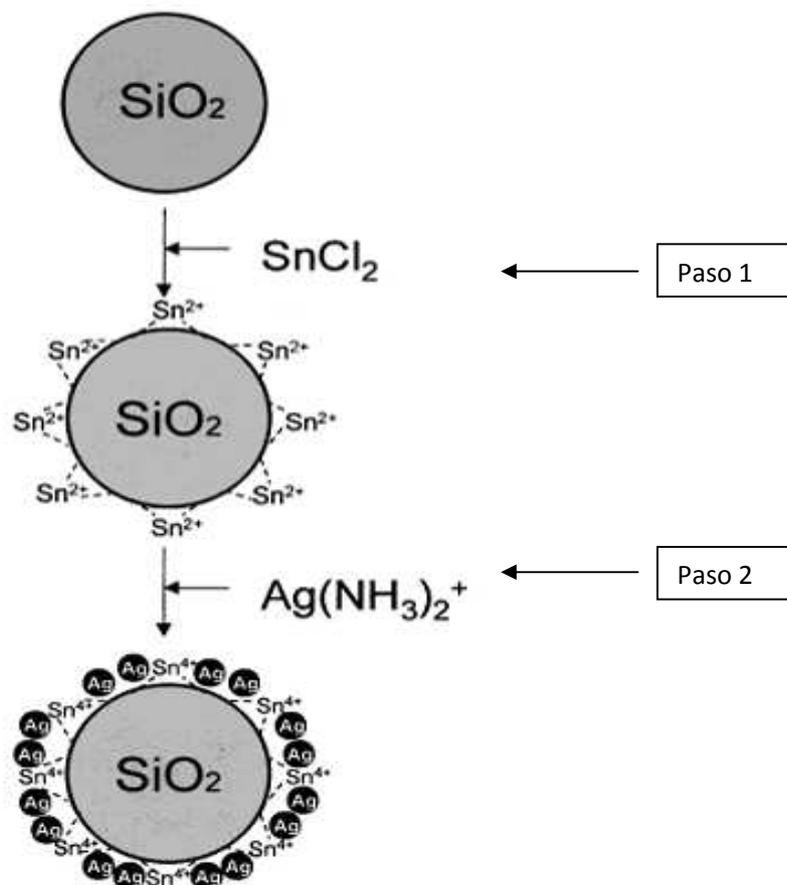


Figura 9. Esquema del proceso autocatalítico para la metalización con plata y activación de estaño¹¹⁴.

Como se puede apreciar en la Fig. 9 y dividiendo el proceso en dos pasos se puede explicar la versatilidad del estaño como metal de activación¹¹⁴:

- 1) El estaño se adhiere por fuerzas electrostáticas al sustrato (CLT) mediante pares de electrones libres de los oxígenos o intercambiándose con los cationes de Na, Ca o Mg, como no es una unión formal del Sn^{2+} con los oxígenos, el estaño conserva su valencia¹¹⁴.

- 2) Auto-oxidación; el Sn^{+2} interactúa con los iones plata añadidos a la solución y se auto-oxida a Sn^{+4} , reduciendo dos iones plata por ión de estaño, esto se ve favorecido por el bajo potencial de reducción del metal de depositación (Ag).¹¹⁴

Las ventajas de usar el estaño como metal de activación son: para el caso de deposiciones pobres, donde no se necesiten grandes cantidades de metal, se elimina el paso de la reducción; los depósitos metálicos son tan uniformes como lo sea la depositación del estaño en el paso de activación (Fig. 10); casi cualquier sustrato puede ser activado con este metal, solo se requiere que presente dipolos en la superficie para atraer al estaño¹¹⁴.

Al modificar la cantidad de HCl usado en la activación no solo se cambia el pH del medio sino que también se crea un efecto de ión común de cloruros disueltos, esto no solo ayuda a la solubilidad del SnCl_2 sino que también forma diferentes especies en el medio por interacción del exceso de cloruros con el Sn^{+2} que se encuentra disuelto en el baño.

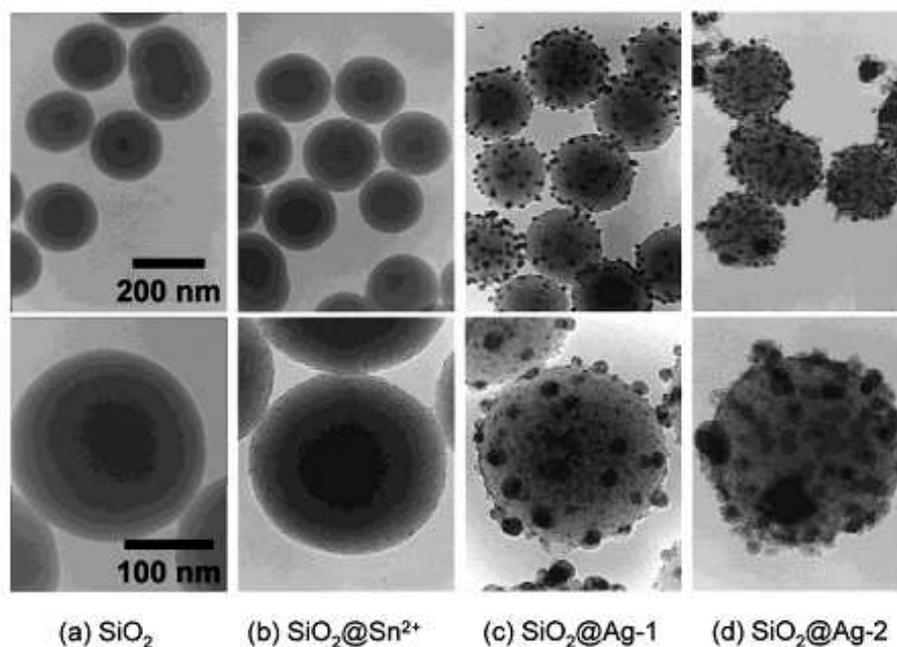


Fig. 10. Silica activada con SnCl_2 y metalizada con plata, se observa una depositación errática en los tamaños de partícula.

Por otro lado las desventajas de este metal son: el estaño por si solo no es completamente soluble en medio acuoso, necesita la ayuda de un acido para favorecer la disolución; lo cual afecta el rendimiento en la metalización por reacciones secundarias entre el sustrato y el acido utilizado.

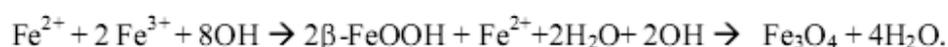
El estaño es fácilmente oxidable cuando se seca, por lo cual se debe mantener en solución; su poder catalítico, a comparación con el paladio es muy bajo, por lo cual se necesitan varios pasos de activación para obtener grandes recubrimientos de metal.

Una forma de favorecer la depositación de NPs metálicas y ayudar a ambos metales de activación es usarlos en conjunto; es decir, usar la homogeneidad en la depositación y el poder auto-oxidante del estaño

para controlar la deposición del paladio, reduciéndolo sobre el estaño y así logrando un recubrimiento activo que permita obtener grandes cantidades de NPs con tamaño controlado.

1.3.3 Coprecipitación química en medio básico ¹¹⁵

La coprecipitación química para la obtención de materiales magnéticos consiste en la formación de magnetita a partir de una mezcla de iones ferrosos y férricos en proporción molar 1:2 respectivamente mediante la precipitación de los mismos en medio básico con NaOH o NH₄OH según la siguiente reacción:



Hasta este momento los estudios realizados en coprecipitación química en medio básico por su simplicidad y cantidad de material obtenible resulta ser la de mayor interés tecnológico, sin embargo tiene un gran problema y es su capacidad de obtener distribuciones de tamaño de partícula monodispersas o con un rango angosto de dispersión. Esto debido a que el proceso de formación suele ser tan rápido que el crecimiento tiende a ser errático.

Por lo cual una la opción de generar NPs superparamagnéticas con tamaño controlado es la combinación de la Electroless Plating Method en su activación con la coprecipitación química en medio básico para la formación de magnetita sobre CLT.

Capítulo 2. Metodología.

2.1. Metodología

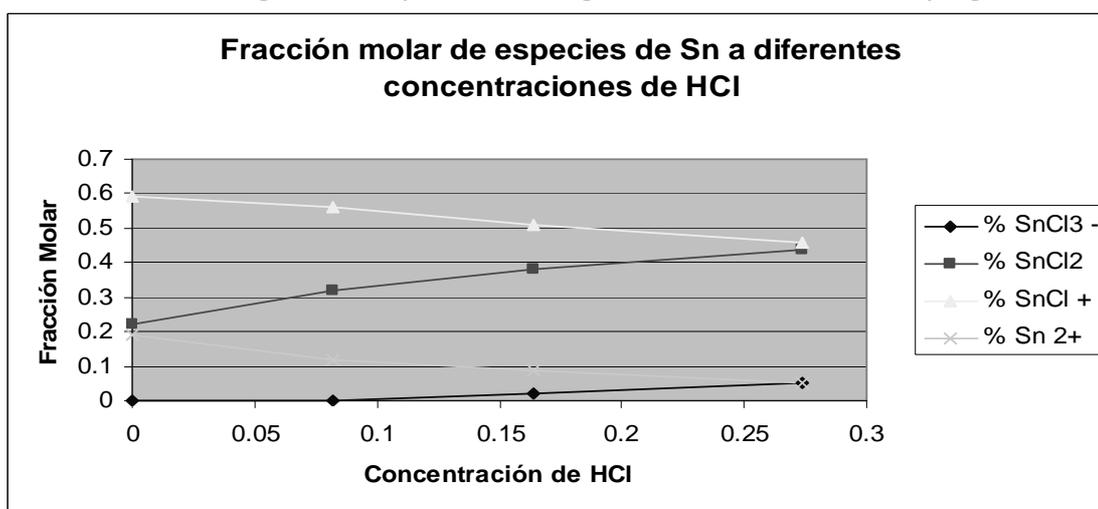
2.1.1 Activación con SnCl₂

Para la activación del sustrato el baño constara de tres componentes:

- A. El metal de activación: para esta activación se decide utilizar SnCl₂ disuelto en agua con cantidades variables de HCl concentrado, para generar distintas especies de Sn dentro de la solución (Esquema 1) con el fin de obtener distintos niveles de activación sobre el sustrato.
- B. Disolvente: se utilizara agua DI (desionizada) con la finalidad de que no existan interferencias salinas en la reacción que alteren los resultados experimentales.
- C. Sustrato: Se utiliza clinoptilolita natural de malla 325.

Activación SnCl₂

1g de Clinoptilolita, 0.1g SnCl₂; 0.1, 0.06, 0.03 y 0g de HCl



Esquema 1. Especies de Sn generadas en solución conforme a la cantidad de HCl usado.

De manera general el proceso de activación del sustrato se realiza de la siguiente manera, adicionando las cantidades mostradas en los esquemas según sea el caso.

1. En un matraz Erlenmeyer de 150mL con agitador magnético se pesan el SnCl_2 y el HCl en las cantidades indicadas procurando que el HCl moje en su totalidad el SnCl_2 .
2. Al matraz se añaden 40mL de agua DI y la solución se agita vigorosamente hasta completa disolución de la sal de estaño.
3. A la solución activante se añaden 1g de Clinoptilolita manteniendo la agitación magnética y dejando interactuar a los componentes por espacio de 10min.
4. Al término de este tiempo la solución se centrifuga por 1min a 1500rpm para separar la Clinoptilolita de la solución; se decantaran las aguas madres y se repetirá el proceso lavando la clinoptilolita con agua Di hasta que el pH de la solución sea 5.
5. Las muestras purificadas se redispersaran en viales de vidrio de 20mL con agua DI y etiquetaran para ser utilizadas en el paso siguiente de coprecipitación; una pequeña parte de la clinoptilolita activada se dispersara en etanol grado reactivo para realizar su caracterización.

2.1.2 Sensitización de la Clinoptilolita

Para la sensitización de la clinoptilolita se parte de los materiales activados previamente donde se agrega una cantidad de Na_2PdCl_4 que reaccionara con el Sn depositado en su forma activante a fin de generar las nanopartículas de Pd que servirán de semillas para el posterior proceso de coprecipitación. El método es el siguiente:

1. En un matraz Erlenmeyer de 150mL con agitador magnético, se pesa 1 g de arcilla activada con SnCl₂.
2. Al matraz se añaden 40mL de agua DI y la solución se agita vigorosamente hasta completa dispersión de la Zeolita.
3. A la dispersión se añaden 0.002g de Na₂PdCl₄ manteniendo la agitación magnética y dejando interactuar a los componentes por espacio de 10min.
4. Al término de este tiempo la solución se centrifuga por 1min a 1500rpm para separar la Clinoptilolita de la solución; se decantan las aguas madres y se repetirá el proceso lavando la clinoptilolita con agua Di hasta que el pH de la solución sea 5.
5. Las muestras purificadas se redispersaran en viales de vidrio de 20mL con agua DI y etiquetaran para ser utilizadas en el paso siguiente de coprecipitación; una pequeña parte de la clinoptilolita sensitizada se dispersara en etanol grado reactivo para realizar su caracterización.

2.1.3 Proceso de Coprecipitación de la Clinoptilolita

Para la metalización de clinoptilolita se utilizara en todos los casos de activación las cantidades mostradas en la siguiente tabla:

Sales metálicas	Base	Sustrato	pH
FeCl ₂ - 0.083g	NH ₄ OH - 3g	Clinoptilolita Activada - 1g	12
FeCl ₃ - 0.035g			

Para todas las muestras previamente activadas (Sn y Sn-Pd) el proceso que se sigue para su coprecipitación es el mismo.

1. En un matraz Erlenmeyer de 150mL con agitador magnético se colocan las cantidades planteadas de sales metálicas junto con 100mL de Agua DI agitando vigorosamente hasta completa disolución.
2. Una vez disueltas las sales metálicas a la solución se le añadirá 1g del material previamente activado con Sn o Sn-Pd, según sea el caso, manteniendo la agitación por espacio de 10min con agitación magnética.
3. Al término de este tiempo se procederá a agregar la cantidad de base planteada dejando reaccionar por espacio de 30min con agitación magnética.
4. Después de los 30min. la solución se centrifuga por 5min a 1500rpm para separar la CLT de la solución; se decantaran las aguas madres y se repetirá el proceso lavando la CLT con agua DI hasta alcanzar en las aguas madres un pH de 5.

Las muestras purificadas se redispersaron en viales de vidrio de 20mL con metanol grado reactivo y etiquetaron para su caracterización.

Capítulo 3. Artículo de Investigación

3.1 Información de la Revista

El Journal of Nanoparticle Research es una publicación mensual revisada por pares, que explora los conceptos específicos, propiedades, fenómenos y procesos de las estructuras en el rango de la nano-escala. La cobertura incluye la síntesis, montaje, transporte, reactividad y estabilidad; así también, hace hincapié en la obtención y aplicación de los sistemas, estructuras y dispositivos con nuevas funciones obtenidas a través de nanopartículas. La revista promueve la difusión del conocimiento interdisciplinario mediante el fomento de enfoques sinérgicos procedentes de una amplia gama de disciplinas, como Física, Química, Biología y Salud.

Journal of Nanoparticles Research

Un foro interdisciplinario para la Ciencia y Tecnología de la Nanoescala

Editor en Jefe: Mihail C. Roco

ISSN: 1388-0764 (versión impresa)

ISSN: 1572-896X (versión electrónica)

Journal number. 11051

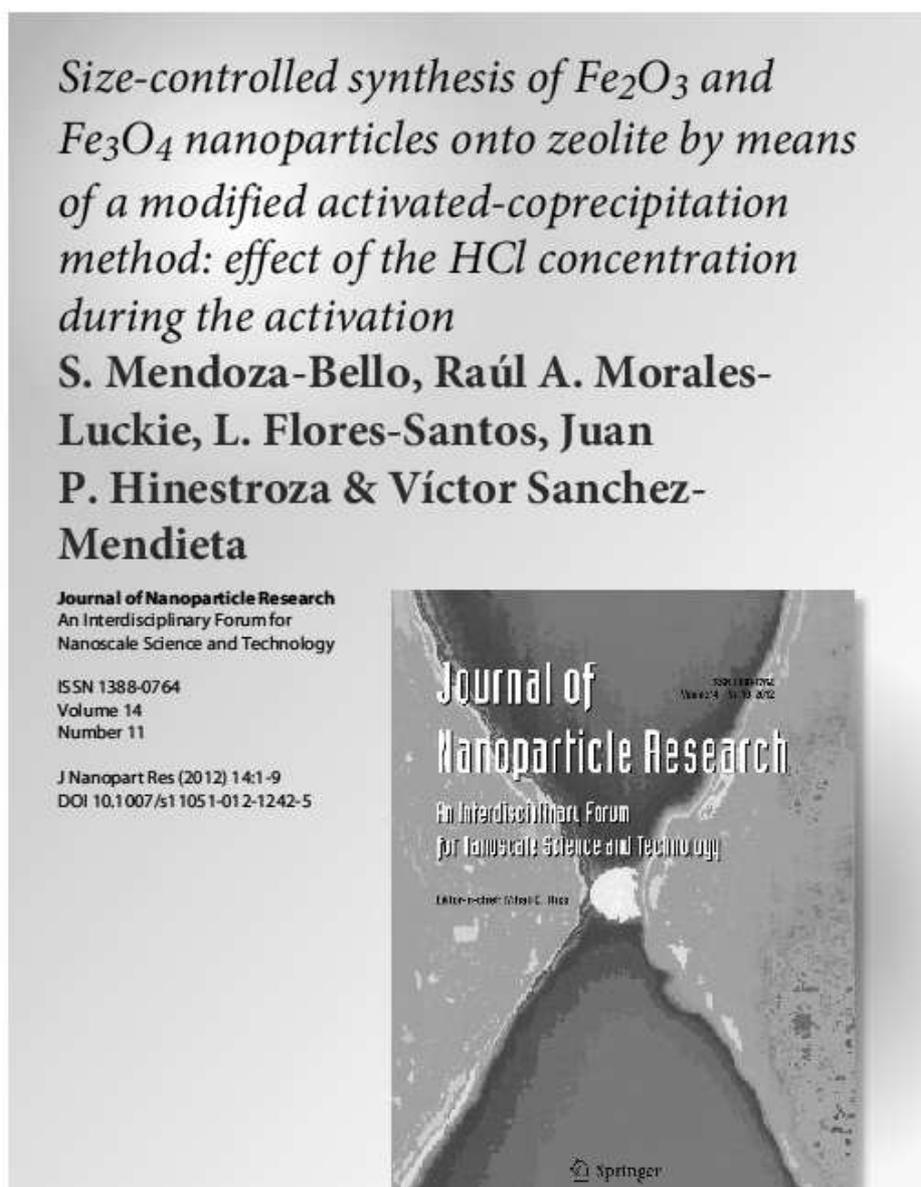
Factor de impacto (2010): 3.25

3.2 Carta de artículo enviado a revisión por la revista

Journal of Nanoparticle Research
Size-Controlled Synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ Nanoparticles onto Zeolite by Means of a Modified Activated-Coprecipitation Method: Effect of the HCl Concentration During the Activation.
 –Manuscript Draft–

Manuscript Number:	NANO5025
Full Title:	Size-Controlled Synthesis of Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄ Nanoparticles onto Zeolite by Means of a Modified Activated-Coprecipitation Method: Effect of the HCl Concentration During the Activation.
Article Type:	Original research
Keywords:	Superparamagnetism; controlled particle size; clinoptilolite; Activated-Coprecipitation Method
Corresponding Author:	Samuel Mendoza MEXICO
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Samuel Mendoza
First Author Secondary Information:	
All Authors:	Samuel Mendoza Leticia Flores-Santos, PhD Raul Alberto Morales-Luckie, PhD Juan Paulo-Hinestroza, PhD Alfonso Gonzales-Montiel, PhD
All Authors Secondary Information:	
Abstract:	Magnetite and Hematite nanoparticles with controlled size were synthesized over a synthetic Sodium Type A Zeolite. Sn ⁺² and Sn-Pd nanoparticles were used as activators to attach the ferrous and ferric ions onto the zeolite surface to further produce the oxides using a common coprecipitation method. The effect of HCl used during the activation of the zeolite with SnCl ₂ was studied showing a correlation of the stannous activating species and the particle size. Due to the reducing properties of the Sn ⁺² the activation with it generates hematite, at the other hand the use of Sn-Pd nanoparticles produced magnetite. Either Sn or Sn-Pd activated nanocomposites show nearly narrow distribution but only those with Sn-Pd showed supermagnetism.

3.3 Artículo enviado y publicado en la revista



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media Dordrecht. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your work, please use the accepted author's version for posting to your own website or your institution's repository. You may further deposit the accepted author's version on a funder's repository at a funder's request, provided it is not made publicly available until 12 months after publication.

Author's personal copy

J Nanopart Res (2012) 14:1242
DOI 10.1007/s11051-012-1242-5

RESEARCH PAPER

Size-controlled synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticles onto zeolite by means of a modified activated-coprecipitation method: effect of the HCl concentration during the activation

S. Mendoza-Bello · Raúl A. Morales-Luckie ·
L. Flores-Santos · Juan P. Hinestroza ·
Víctor Sanchez-Mendieta

Received: 7 November 2011 / Accepted: 9 October 2012
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2012

Abstract Synthetic sodium type A zeolite bearing Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticles composites have been prepared by means of a coprecipitation method with two different activation methodologies, one using Sn and the other using Sn/Pd nanoparticles as activators. Sn activation generates hematite nanoparticles while Sn/Pd produces magnetite nanoparticles. Amount of HCl used during the activation of the zeolite with SnCl₂ showed a correlation between the stannous activating species and the particle size. Both Sn and Sn-Pd activated nanocomposites show nearly narrow size distributions but only those iron oxides obtained with Sn-Pd showed supermagnetism.

Keywords Superparamagnetism · Controlled particle size · Clinoptilolite · Activated-coprecipitation method

Introduction

The properties of a given material strongly depend on its micro- and nanostructure. Recently, magnetic nanoparticles have been extensively employed for showing the superparamagnetic effect, due to the formation of monodomains by the reduction of size, which can be used for many different applications (Krishnan 2010; Chomoucka et al. 2010; Shekhawat et al. 2008; Mahmoudi et al. 2010; Giouroudi et al. 2010; Hao et al. 2010; Hu et al. 2005a, b). Magnetite nanoparticles have the potentially useful electronic, magnetic, and catalytic properties deriving from their composition, chemical structure, nanoscopic size and shape, both by themselves or when they are supported. (Iwasaki 2010; Jeyadevan 2010; Chen et al. 2009). One important problem in obtaining the desired properties of magnetite based materials, however, is the controlled synthesis of their mono-dispersed nanoparticles on a surface. One possible approach to obtain such structures is to utilize a template-directed synthetic

S. Mendoza-Bello (✉) · L. Flores-Santos
Nanostructured Materials Group, Technological Research
and Development Centre CID, 5200 Lerma, Mexico
e-mail: quim.sam@gmail.com

S. Mendoza-Bello · R. A. Morales-Luckie ·
V. Sanchez-Mendieta
Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atzacamilco Km 14.5,
San Cayetano, 50200 Toluca, Estado de México, Mexico

a control on the particle size is gained (Wang and Weinstock 2010; Maeda et al. 2010; Christmann et al. 2010; Stakheev et al. 2010; Abe et al. 2010). In this context, natural zeolites have attracted significant interest, mainly due to their valuable sorption characteristics provided by combination of ion-exchange and molecular-sieve properties, pore size of a few nanometers, which can be modified relatively easily to produce the desired dispersion of nanoparticles (Colston et al. 2000; Dlugopolska et al. 2009; Han et al. 2007; Pestryakov et al. 2004; Petranovskii et al. 2002). Different methods to obtain magnetite nanoparticles onto substrates have been employed, the most commonly used is the coprecipitation technique; however, it has the disadvantage of generating largely dispersed particle sizes, ranging from 8 to 100 nm (Shen et al. 2009a, b). Herein, we report on a novel method of synthesis of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 nanoparticles in zeolite, based on the activation and/or sensitization of a synthetic zeolite with SnCl_2 , modifying the activating species of Sn with HCl.

Experimental

All reagents were used as analytical grade; ferric chloride, ferrous chloride, stannous chloride, hydrochloric acid, sodium tetrachloropalladate, and ammonium hydroxide were purchased from Sigma Aldrich. Zeolite Valfor 100 was provided by PQSidesa (Silicatos y Derivados) a filial of PQ Corporation at México. Solutions were prepared using de-ionized water.

Sn^{2+} activation

Four samples: CLT-Sn1, Sn2, Sn3, and Sn4, each one containing 1 g of zeolite dispersed on 50 ml of de-ionized water, were activated using 0.1197 g of SnCl_2 , adding 0.1, 0.06, 0.03, and 0 g of HCl, respectively, with constant stirring for 10 min; then, the mixture was centrifuged for 1 min at 1500 rpm. After that, solution was poured and mixture was washed until the solution pH became neutral.

tetrachloropalladate and stirred magnetically for 10 min. A change of color from white to gray was observed; after that, the solution was centrifuged for 1 min at 1500 rpm, poured and washed until the pH of the solution became neutral. The samples obtained according to the quantity of HCl used during the Sn^{2+} activation are called: CLT-SnPd-1, SnPd-2, SnPd-3, and SnPd-4.

Coprecipitation

Once the zeolites were activated and re-dispersed in 40 ml of de-ionized water, 10 mL of a solution containing 0.083 g of FeCl_3 and 0.035 g of FeCl_2 were added to each of the samples, and the mixture was stirred magnetically during a period of 10 min. At the end of that time, 1.0 g of ammonium hydroxide was added quickly with continuing stirring for 30 more minutes. A change of color from white or gray, depending on the type of activation, to a dark brown was seen. The metalized zeolite was centrifuged for 5 min at 1500 rpm, then solution was poured and the mixture was washed with de-ionized water until the pH of the solution became neutral.

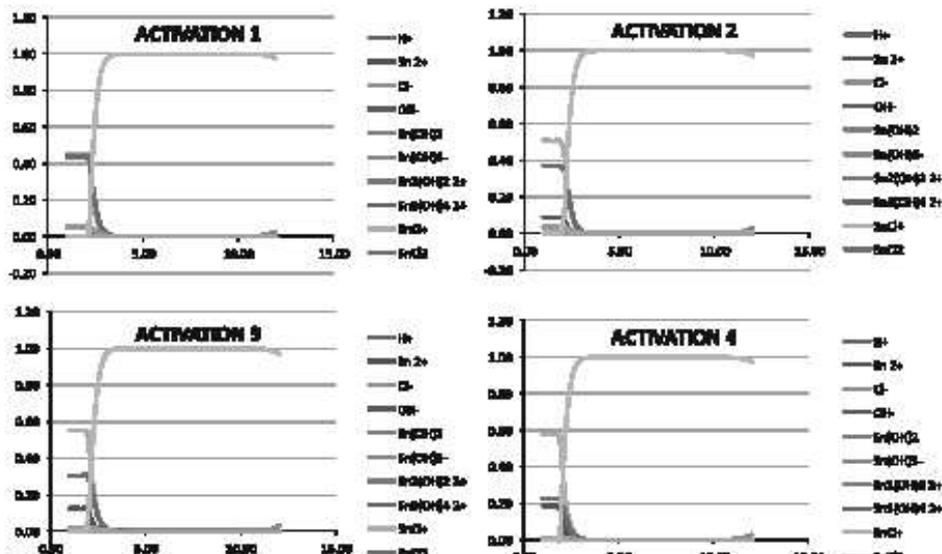
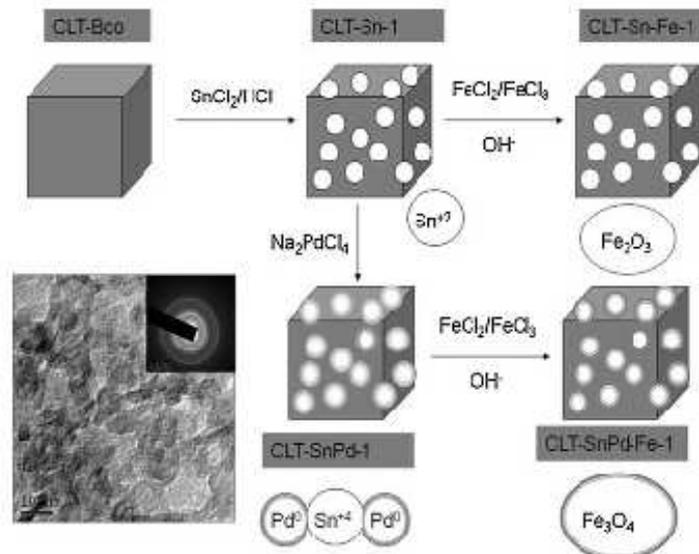
Characterization

SEM observations were performed on a JSM-6510-LV microscope (JEOL) at 20 kV of acceleration voltage using the secondary electrons. Transmission electron microscopy (TEM) and High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM images were carried out with a JEOL-2100 (Japan) instrument with a point resolution of 0.23 nm at 200 kV of acceleration voltage. The samples were supported in copper grids were coated with carbon then of the sample was placed on the carbon coated copper grid. Magnetic properties were determined using an Oxford "Maglab" vibrating sample magnetometer coupled to a 5T superconducting magnet.

Results and discussion

Author's personal copy

Fig. 1 Scheme of the synthetic process of metalization of zeolite

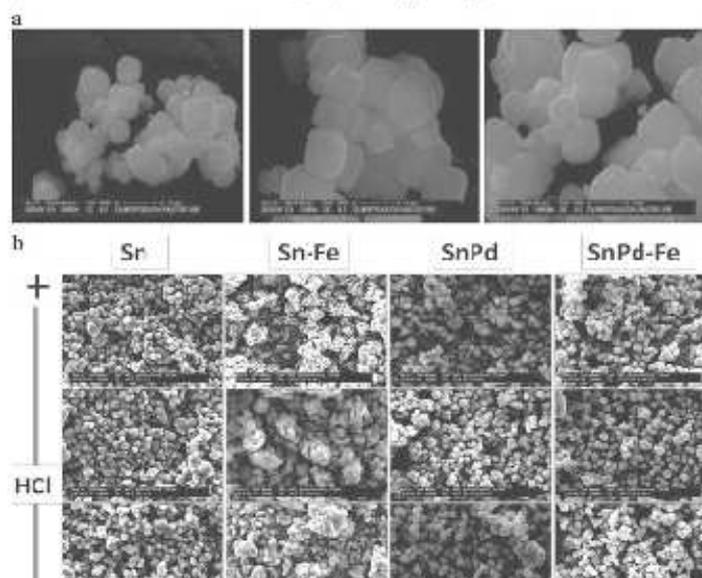


Author's personal copy

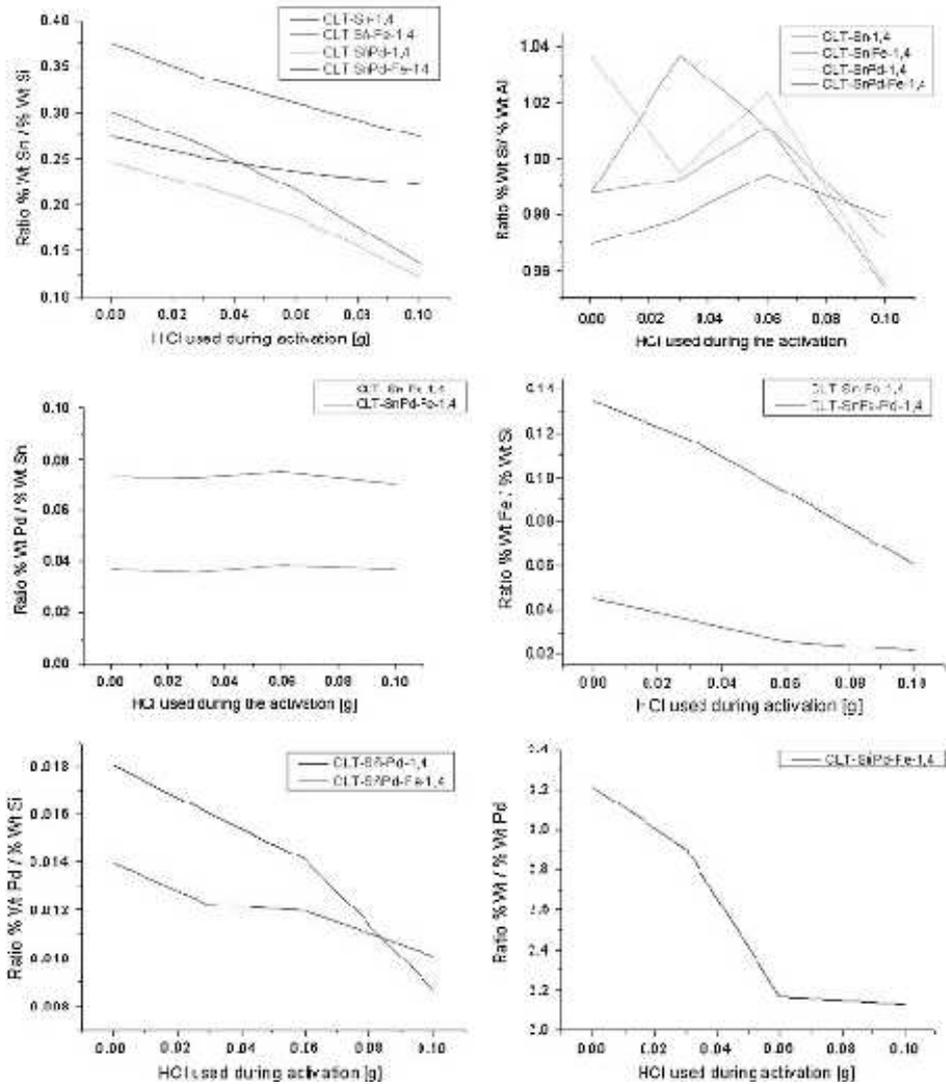
concentration of the HCl, a chloride excess is generated and as a consequence pH changes. This common ion effect not only helps the solvation of the Sn^{2+} , but also generates different stannous species. This is the reason behind the use of different concentrations of HCl during the activation processes in this work. As (Kobayashi et al. 2001) explain the substrate-attached Sn^{2+} ions help in the metallization, first by getting immobilized on the charged areas of the substrate, in this case by the free electron pairs of the oxygen moieties of the zeolites, and creating an affinity between the ions on the solution with the surface of the substrate; therefore, as soon as the Fe ions get in touch with the Sn^{2+} ions the latter suffer in a second step an induced in situ reduction forming Sn^{0} , the metal seeds necessary to act as nucleation sites on which the Fe oxide nanoparticles will grow. The increment on the Sn species with negative oxidation number (-1, -2), when the HCl concentration is higher,

decrease the activity of the surface to be metalized due to an electrostatic repulsion; because of the lower quantity of stannous ions that can be attracted, a marked reduction of the nucleation sites and also the metallization rate is expected. On the other hand, when the HCl concentration is lower, a larger amount of stannous species with oxidation number positive (+1, +2) can be found; these ions can be attracted more easily to the surface of the zeolite, thus, expecting a higher deposition rate on these samples compared to those with higher HCl concentration.

SEM images in Fig. 3a, b allow to visualize that, according to the quantity of HCl used on the activation step, the rugosity in the surface material has changed most probably due to the deposition of the activating ions and the iron oxides onto the zeolite; also, it seems that at higher HCl concentrations the rugosity diminishes and at lower acid concentrations the rugosity increases. Apparently, the materials with the Sn^{2+} activation are



Author's personal copy



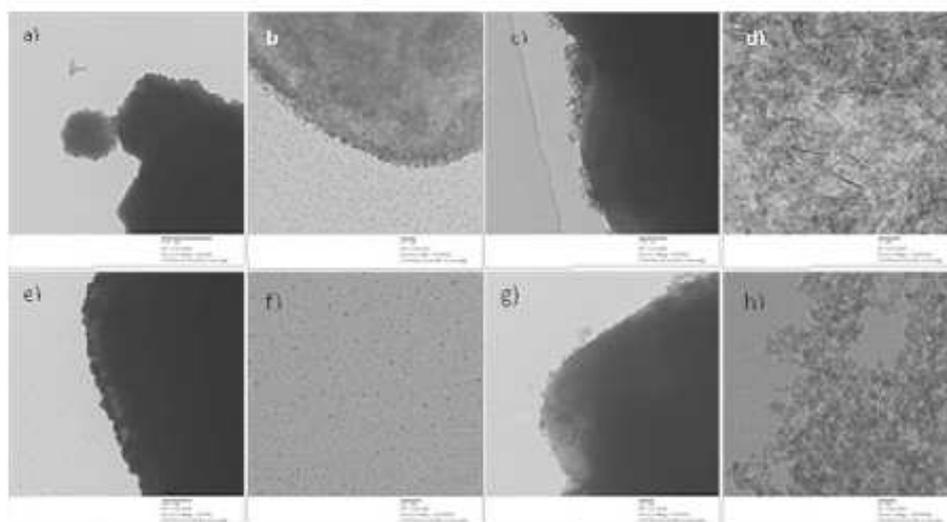


Fig. 5 TEM images of **a** CLT-Sn-1, **b** CLT-Sn-1-Sonicated; **c** CLT-Sn-Fe-1, **d** CLT-Sn-Fe-1-Sonicated; **e** CLT-SnPd-1, **f** CLT-SnPd-1-Sonicated, **g** CLT-SnPd-Fe-1, and **h** CLT-SnPd-Fe-1-Sonicated

the full SEM image at a 2000 \times magnification). The data obtained proved the presence of the Sn and/or Pd ions, depending on the activation method, and the Fe for the metalized samples, which evidence that the change of superficial rugosity may be caused by the deposition instead of erosion. In Fig. 4, EDS data are summarized as a relationship between the % of element. By analyzing the composition of the Zeolite activated and/or metalized provided by EDS, we found that the ratio between Al and Si percents is almost 1:1, as a consequence it can be assumed that the composition is always the same no matter what treatment is used or what quantity of the sample is analyzed; thus, considering the relationship of the % of element of the species present on the samples with the % of Si, we now observe a linear correlation between the HCl used in the activation process and the quantity of iron oxide

TEM observations of the samples were performed before and after being sonicated. In the images in Figure 5 it can be observed that the stannous, palladium, and iron oxides are deposited as nanoparticles with the well-defined shape.

It is also important to notice that the metalized sample with the Sn²⁺ activation exhibits a mixed morphology of nanorods and nanoparticles contrasting to those with the Sn-Pd activation, where only spherical nanoparticles are observed. Analyzing the particle size, it is found that the change of the HCl concentration not only control the amount of Sn²⁺, Pd, or Fe oxide that is deposited as it was seen by SEM/EDS, but also seems to direct the nanoparticles size from a range of 2–4 to 10–20 nm when higher and lower concentrations of HCl are used, respectively, during the Sn²⁺ activation. When the size of the nanoparticles for the Sn-Pd activation is analyzed (Fig. 6) ranges

Author's personal copy

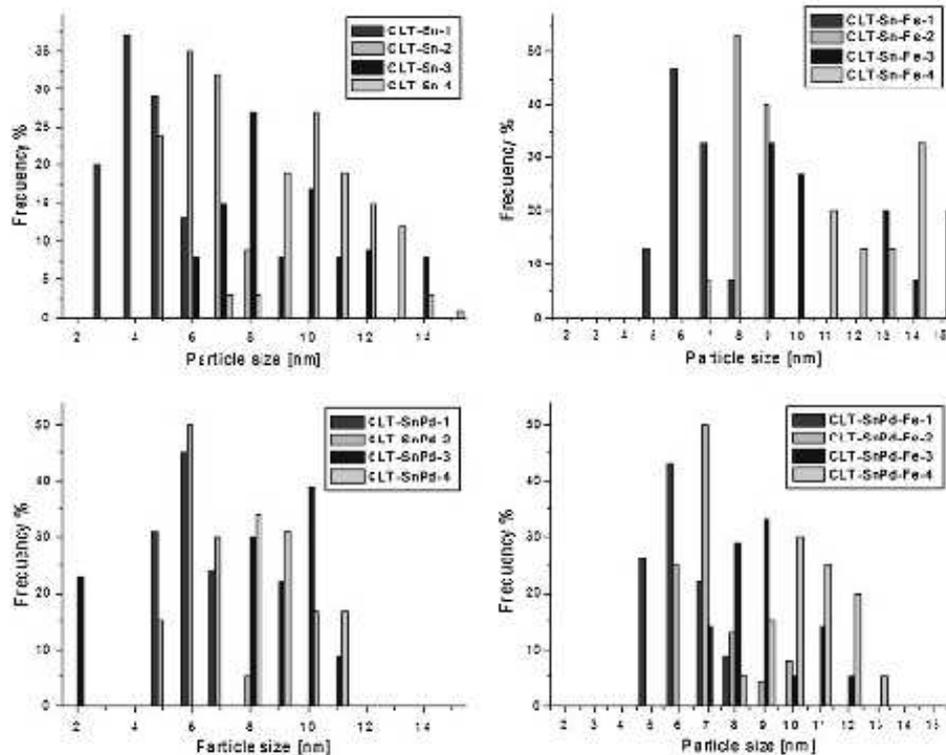


Fig. 6 Particle size analysis graphs of the activated and metalized samples

It seems that the use of Sn, in combination with HCl, as activator, offers a better control on the particle size of the activating particles when higher acid concentrations are used, and as a consequence, a control on the particle size of the metalized samples was observed. When using Sn as sensitizer and Pd as the activator for the metallization process, both, a control on the particles size and a control on the deposition rate can be achieved. So, it seems that no matter what amount of HCl is used in the activation process, the Pd and/or Fe₃O₄ nanoparticles size dispersion will be narrow.

33-0664) and the phase for the Sn-Pd activation produced Fe₃O₄-magnetite (ICDD# 190629).

These results can be explained based on the capacity of the stannous to be oxidized. By reducing the metal that it gets in contact with it, in this case, due to the lower reduction potential of Fe²⁺ compared with the Fe³⁺, the result of the interaction between the stannous and the ferrous ions results in a small quantity of Fe-Sn alloy deposition, leaving only the Fe³⁺ ions available for the coprecipitation and causing the formation of the hematite (Fe₂O₃) when using the Sn-Pd activation, the stannous

Author's personal copy

Fig. 7 Indexing example of the SAED from CLT-SnPd-Fe-1. *Table 1* Diffraction data: *a* Measured values of *d*-spacings in Å from the SAED ring pattern, *b* Standard Fe_3O_4

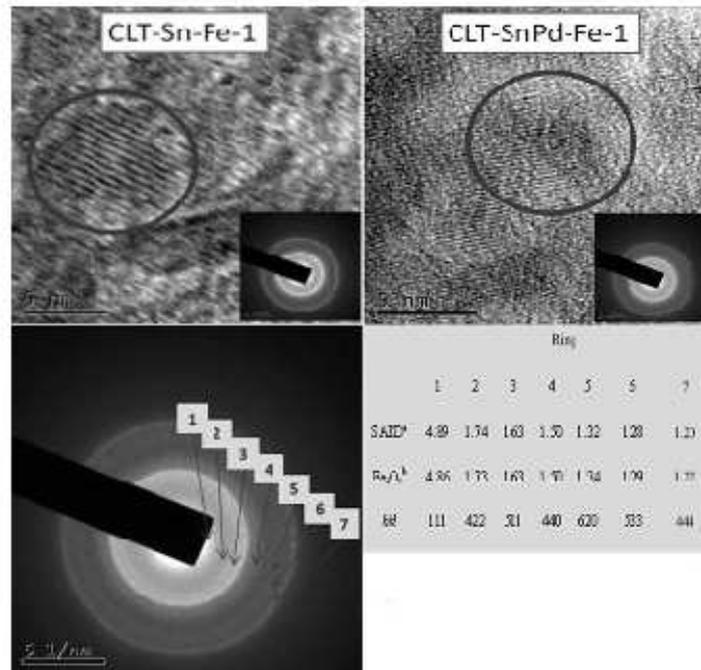
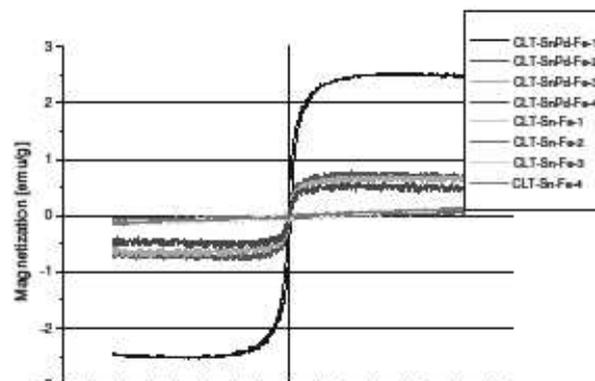


Fig. 8 Magnetization versus applied field curves showing the superparamagnetic effect of the supported magnetite and the diamagnetic effect of the supported hematite



Conclusions

Superparamagnetic and diamagnetic nanocomposites with magnetite and hematite nanoparticles, respectively, embedded on the surface of a synthetic sodium type zeolite have been produced employing a modified activated-coprecipitation method. First, Sn^{2+} species and Sn-Pd nanoparticles were formed on the zeolite surface and used as seeds for subsequent iron oxides formation and growth. Fe_2O_3 nanoparticles were formed in situ by reduction of Fe^{2+} with Sn^{2+} ions linked during activation step to the zeolite surface. Fe_3O_4 nanoparticles were obtained when Sn-Pd were used as activators. The obtained Fe oxides nanoparticles with sizes ranging from 2 to 20 nm are stable and evenly dispersed on the zeolite surface.

Acknowledgments The authors are grateful to the Autonomous University of the State of Mexico (UAEM) for the financial support through the research project 3246/2012CHT. We thank the CID-KUO for the facilities to fulfill this work. We thank Dr. José Ismael Betancourt Reyes for his help with VSM experiments.

References

Abe H, Govindachetty S, Xu Y, Sekido N, Yamabe-Mitarai Y, Shimoda M (2010) Synthesis and catalytic performance of intermetallic nanoparticles. *Mater* 49:314–316 ISSN: 1340-2625

Chen D, Chen P, Huang XC (2009) Synthesis and application of magnetic magnetite nanoparticles. *N Chemical Mater* 37(49):10–12 ISSN: 1006-3536

Chomoucka J, Drbholavova J, Huska D, Adam V, Kizak R, Hubalek (2010) Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering. *J Pharmacol Res* 62:144–149. doi:10.1016/j.jphrs.2010.01.014

Christmann K, Schwede S, Schubert S, Kudermtsch W (2010) Model studies on CO oxidation catalyst systems: titania and gold nanoparticles. *Chem Phys Chem* 11:1344–1363. doi:10.1002/cphc.200900769

Colston SL, O'Connor D, Barnes P, Mayes EL, Mann S, Eriemuth H, Ehrfeld W (2000) Functional micro-concrete: the incorporation of zeolites and inorganic nano-particles into cement micro-structures. *J Mater Sci Lett* 19:1085–1088. doi:10.1023/A:1006767809807

Hao R, Xing R, Xu Z, Hou Y, Gao S, Sun S (2010) Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. *Adv Mater* 22:2729–2742. doi:10.1002/adma.201000260

Hu J, Chen GH, Lo-Irene MC (2005a) Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by magnetite nanoparticles. *Water Res* 39:4528–4536. doi:10.1016/j.watres.2005.05.051

Hu J, Lo-Irene MC, Chen GH (2005b) Fast removal and recovery of Cr(VI) using surface-modified jacobsite (MnFe_2O_4) nanoparticles. *Langmuir* 21:11173–11179. doi:10.1021/la051076h

Iwasaki T (2010) Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles using mechanochemical effect. *Kagaku to Kogyo Chem Chem Ind* 61:521–525. ISSN: 0451-2014

Jeyadevan B (2010) Present status and prospects of magnetite nanoparticles-based hyperthermia. *J Ceram Soc Jpn* 118:391–401. doi.org/10.2109/jcersj2.118.391

Kobayashi Y, Salgueirito-Maceira V, Liz-Marzán LM (2001) Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating. *Chem Mater* 13:1630–1633. doi:10.1021/cm001240g

Krishnan KM (2010) Biomedical nanomagnetism: a spin through possibilities in imaging, diagnostics, and therapy. *IEEE Trans Magn* 46:2523–2558. doi:10.1109/TMAG.2010.2046907

Maeda K, Domen K, Shokubai (2010) Development of core/shell-structured noble-metal/Cr2O3 nanoparticles as effective promoters for overall water splitting by particulate photocatalysts. *Shokubai* 52:160–165 ISSN: 0559-8958

Mahmoudi M, Simchi A, Imani M (2010) Recent advances in surface engineering of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *J Inorg Chem Soc* 7:51–527. doi:10.1007/BF03246181

Pestryakov AN, Petranovskii VP, Kryazhov A, Ozhereliev O, Pfander N, Knop-Gericke A (2004) Study of copper nanoparticles formation on supports of different nature by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. *Chem Phys Lett* 385:173–176. doi:10.1016/j.cplett.2003.12.077

Petranovskii V, Gurin V, Bogdanchikova N, Hernandez M-A, Avalos M (2002) A selectivity of zeolite matrices in the Cu(II) reduction process. *Stud Surf Sci Catal* 141:561–568. doi.org/10.1016/S0167-2991(02)80590-0

Shekhawat GS, Arya V (2008) Nanomedicine: emergence a new era in biomedical sciences. *NanoTrends* 5:9–20 ISSN 0973-418X

Shen YF, Tang J, Nie ZH, Wang YD, Ren Y, Zuo L (2009a) Tailoring size and structural distortion of Fe_3O_4 nanoparticles for the purification of contaminated water. *Bioresour Technol* 100:4139–4146. doi:10.1016/j.biortech.2009.04.004

Shen YF, Tang J, Nie ZH, Wang YD, Ren Y, Zuo L (2009b) Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for wastewater purification. *Sep Purif Technol*

Capítulo 4. Discusión de resultados

Como se ha podido apreciar y comprobar durante el análisis de los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales metalizados y haciendo referencia la base teórica planteada en la sección 2.1 pagina 30 de esta tesis, podemos afirmar que existe una tendencia negativa entre la cantidad de HCl utilizado en la activación de la zeolita y la cantidad de material depositado (activantes y óxidos metálicos) sobre el mismo.

Al modificar la cantidad de HCl usado en la activación no solo se cambia el pH del medio sino que también se crea un efecto de ion común de cloruros disueltos, esto no solo ayuda a la solubilidad del SnCl_2 sino que también forma diferentes especies en el medio por interacción del exceso de cloruros con el Sn^{+2} que se encuentra disuelto en el baño; si recordamos, en el Capítulo 3 se muestra en la Figura 9 (pág. 26) como el estaño funciona como metal de activación para el proceso catalítico de Electroless Plating Method, ahora bien con la base teórica hemos podido explicar el fenómeno de activación y sensitización de la zeolita al seguir el mecanismo normal de la EPM; pero este también servirá para explicar la síntesis de los óxidos magnéticos y no magnéticos.

En un primer momento la experimentación se planteo para obtener el oxido mixto magnético en forma de nanopartículas sobre el sustrato inherentemente de la activación que se usase; sin embargo, esto solo fue posible con la sensitización de la zeolita y no así para la activación con Sn^{+2} ya que en su lugar se obtuvo el oxido simple no magnético. Para explicar por qué sucedió esto, el mecanismo de Activación-metalización es de gran ayuda.

Siendo que el Sn^{+2} es capaz de autooxidarse, al poner en contacto el sustrato activado con la mezcla de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} en solución, es de

esperarse que uno de ellos pueda ser reducido por el activante; si analizamos los potenciales de reducción de cada uno de estos iones, al ser mas bajo el del Fe^{+2} este se tuvo que haber reducido y siendo que este se encuentra en menor proporción molar deja al Fe^{+3} como la única especie capaz de ser oxidada por la base cuando la coprecipitación e lleva acabo; Por otra parte, cuando se sensitiza el sustrato la capacidad de auto oxidación del Sn^{+2} se ve bloqueada ya que se uso para reducir al Pd dejando ahora a ambas especies Fe^{+2} y Fe^{+3} disponibles para oxidarse en la coprecipitación y así formar el oxido magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Conclusiones.

1. Por medio de la técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación es posible obtener depósitos tanto de Hematita como Magnetita sobre clinoptilolita usando como activantes: Sn^{+2} en una mezcla de SnCl_2/HCl y Sn-Pd al sensitizar con Na_2PdCl_4 .
2. La depositación de óxidos de hierro se realiza en forma de nanopartículas sin importar la relación de SnCl_2/HCl que se emplee, esto debido a que la Zeolita tiene zonas de activación predilectas donde el Sn^{+2} se depositara selectivamente, evitando así que se genere un continuo para la obtención de una película delgada de activación de Sn^{+2} y/o Sn-Pd.
3. Modificando la cantidad de HCl usado en la activación del nanosustrato es posible obtener depósitos de tamaño controlado y distribución homogénea de nanopartículas de óxidos de hierro en el rango de los 2-4nm para la concentración más alta de HCl y de 10-20nm para la más baja, notando que entre más se baje la cantidad de HCl el control disminuye pero no se pierde ya que aunque la

dispersión es más grande, se mantiene la distribución normal de los tamaños.

4. Dependiendo del tipo de activación, Sn⁺² o Sn-Pd, es posible controlar no solo el tamaño si no el tipo de óxido a formarse siendo paramagnético para el primero y superparamagnético para el segundo

Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación: Síntesis y Caracterización

1. Mozgawa, W., Vibrational spectroscopy of zeolites. *Rozpr. Monogr.* **2007**, 166, 1-120.
2. Makhmudov, F. T., Study of equilibrium of some transition and heavy metal ions in modified natural zeolites. *Azerb. Khim. Zh.* **2005**, (3), 170-175.
3. Mozgawa, W.; Fojud, Z.; Handke, M.; Jurga, S., MAS NMR and FTIR spectra of framework aluminosilicates. *J. Mol. Struct.* **2002**, 614, (1-3), 281-287.
4. Lee, D. H.; Kim, S. J.; Moon, H., Preparation of a clinoptilolite-type Korean natural zeolite. *Korean J. Chem. Eng.* **1999**, 16, (4), 525-531.
5. Gomonaj, V.; Szekeresh, K.; Gomonaj, P.; Golub, N., Ion-exchange properties of Transcarpathian natural zeolites. *Adsorpt. Sci. Technol.* **1999**, 17, (5), 409-415.
6. Li, M.; Jiang, Y.; Meng, G., Study on chemical modifications and heavy metal cation exchanges of Baimiaozi natural clinoptilolite. Part I: the chemical modifications and Cu²⁺ cation exchange. *Neimenggu Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **1996**, 27, (4), 524-528.
7. Afzali, M.; Darijani, N.; Amiri, A., Studies on the potential of natural zeolites and modified natural zeolites towards the removal of heavy metals from smoke cigarette. *Asian J. Chem.* **2007**, 19, (3), 1723-1727.
8. Mozgawa, W., The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. *J. Mol. Struct.* **2000**, 555, 299-304.
9. Polyak, K.; Maixner, J.; Hlavay, J., Surface properties of a new-type manganese dioxide adsorbent prepared on a solid support, I. *Magy. Kem. Foly.* **1992**, 98, (4), 127-32.
10. Polyak, K.; Maixner, J.; Hlavay, J., Surface properties of a new-type manganese dioxide adsorbent prepared on a solid support - II. *Magy. Kem. Foly.* **1992**, 98, (4), 133-9.
11. Chelyshev, N. F.; Berenshtein, B. G.; Martynova, N. S., Comparison of different cationic forms of clinoptilolite. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1975**, 11, (4), 704-8.
12. Mozgawa, W.; Krol, M.; Pichor, W., Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 168, (2-3), 1482-1489.
13. Hannachi, Y.; Shapovalov, N. A.; Hannachi, A., The efficiency of clinoptilolite for heavy metals adsorption from industrial wastewater. *Environ. Sci.: Indian J.* **2009**, 4, (3), 120-125.
14. Doula, M. K., Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Res.* **2009**, 43, (15), 3659-3672.
15. Scheel, M., Improvement of the retention capacity for heavy metals and arsenic of landfill liners by zeolite- and bentonite-enhanced mineral mixtures. *Freiberg. Forschungsh. C* **2007**, C513, i-xv,1-182.
16. Oter, O.; Akcay, H., Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II). *Water Environ. Res.* **2007**, 79, (3), 329-335.
17. Damian, F.; Damian, G., Detoxification of heavy metal contaminated soils. *Am. J. Environ. Sci.* **2007**, 3, (4), 193-198.
18. Sprynskyy, M.; Buszewski, B.; Terzyk, A. P.; Namiesnik, J., Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 304, (1), 21-28.
19. Inglezakis, V. J.; Zorpas, A. A.; Loizidou, M. D.; Grigoropoulou, H. P., The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, 46, (3), 202-207.
20. Rozic, M.; Bolanca, Z.; Cerjan-Stefanovic, C., Natural zeolites and the possibility of their application in the pollutant control in graphic industry. *Kem. Ind.* **2004**, 53, (10), 449-458.

Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación: Síntesis y Caracterización

21. Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 280, (2), 309-314.
22. Vaca Mier, M.; Lopez Callejas, R.; Gehr, R.; Jimenez Cisneros, B. E.; Alvarez, P. J. J., Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Water Res.* **2000**, 35, (2), 373-378.
23. Cerjan-Stefanovic, S.; Curkovic, L.; Filipan, T., Metal ion exchange by natural zeolites. *Croat. Chem. Acta* **1996**, 69, (1), 281-90.
24. Panasyugin, A. S.; Komarov, V. S.; Rat'ko, A. I.; Trofimenko, N. E.; Masherova, N. P., Ion exchange properties of clinoptilolite modified by metal ferrocyanides. *Vestsi Akad. Navuk Belarusi, Ser. Khim. Navuk* **1993**, (2), 30-4.
25. Chelishchev, N. F.; Martynova, N. S.; Fakina, L. K.; Berenshtein, B. G., Ion exchange of heavy metals on clinoptilolite. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, 217, (5), 1140-1 [(Phys chem)].
26. Mihaly-Cozmuta, L.; Visan, T.; Mihaly-Cozmuta, A., Energetic aspects of adsorption of heavy metals by natural zeolites. Effect of the pH of the medium on the adsorption of copper. *Rev. Chim. (Bucharest, Rom.)* **2006**, 57, (11), 1130-1134.
27. Ghasemi-Mobtaker, H.; Kazemian, H.; Zeinali-Danaloo, M. A. A.; Malekinejad, A.; Pakzad, S. M. R., Sorption of some heavy metal cations using A and P zeolites synthesized from Iranian natural clinoptilolite and investigation of ionic interference effects on sorption. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran* **2006**, 25, (2), 87-95.
28. Cincotti, A.; Mamelì, A.; Locci, A. M.; Orru, R.; Cao, G., Heavy Metals Uptake by Sardinian Natural Zeolites: Experiment and Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, (3), 1074-1084.
29. Petrus, R.; Warchol, J. K., Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems. *Water Res.* **2005**, 39, (5), 819-830.
30. Inglezakis, V. J.; Loizidou, M. D.; Grigoropoulou, H. P., Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. *Water Res.* **2002**, 36, (11), 2784-2792.
31. Farzaneh, F.; Shivapour, Z.; Talebi, N. K.; Mashhoor, J. S., Study on sorption of some toxic and heavy ions in dilute solutions by clinoptilolite. *J. Sci., Islamic Repub. Iran* **2001**, 12, (3), 223-231.
32. Faghihian, H.; Kazemian, H., Effect of different parameters on the uptake of Pb²⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ in natural clinoptilolite. *Asian Chem. Lett.* **1999**, 3, (4), 279-283.
33. Colella, C., Environmental applications of natural zeolitic materials based on their ion exchange properties. *NATO Sci. Ser., Ser. E* **1999**, 362, (Natural Microporous Materials in Environmental Technology), 207-224.
34. Estupinan, A.; Sarmienio, D.; Belalcazar de Galvis, A. M., Removal of copper and nickel by cation exchange with a natural zeolite. *Rev. Colomb. Quim.* **1998**, 27, (1), 31-39.
35. Ouki, S. K.; Kavannagh, M., Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Manage. Res.* **1997**, 15, (4), 383-394.
36. Li, M.; Wang, H.; Bao, F.; Xin, M., Study on the chemical modifications and heavy metal-cation exchanges of Baimiaozi natural clinoptilolite III, effects of chemical modifications on their physical-chemical properties. *Neimenggu Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **1996**, 27, (6), 790-796.
37. Horvathova, E.; Kachanak, S., Removal of heavy metals from waters by natural clinoptilolite and semiquantitative determination of the selectivity order of metal cations. *Vodni Hospod.: B* **1987**, 37, (1), 8-12.

Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación: Síntesis y Caracterización

38. S., K.; L., C.; K., N.; K., T.; T., I., Heterogeneous decomposition of CHF₂OCH₂CF₃ and CHF₂OCH₂C₂F₅ over various standard aluminosilica clay minerals in air at 313K. *Environmental Science and Technology* **2002**, 36, 3118.
39. S.N., H.; H.C., L., Cosmetic composition for preventing the skin aging and whitening the skin, containing natural mixture having plentiful inorganic substance including selenium. . *Industrial report, Korea Research Institute of Chemical Technology* **2003**.
40. T.J., R.; J.K., X., The catalytic cracking activity of the kaolin-group minerals. *Minerals Letters* **2004**, 57, 297.
41. agarwala, R. C.; agarwala, V., Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana* **2003**, 28, 475.
42. Shinagawa, T.; Izaki, M., Chemical deposition of magnetic semiconductor oxide films. *Hyomen Gijutsu* 61, (6), 416-419.
43. Iwasaki, T., Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles using mechanochemical effect. *Kagaku Kogyo* 61, (7), 521-525.
44. Hanemann, T.; Szabo, D. V., Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials* 3, 3468-3517.
45. Huang, X.; Zhang, H.; Liang, L.; Tan, B., Preparation of nanoparticles with multi-functional water-soluble polymer ligands. *Huaxue Jinzhan* 22, (5), 953-961.
46. Chen, D.; Chen, P., Synthesis and application of magnetic magnetite nanoparticles. *Huagong Xinxing Cailiao* **2009**, 37, (7), 10-12, 49.
47. Hao, R.; Xing, R.; Xu, Z.; Hou, Y.; Gao, S.; Sun, S., Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 22, (25), 2729-2742.
48. A., M.; F., R., Process for intercalating natural or synthetic clays with block or comb copolymers. *Industrial report, Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.* **2004**.
49. A.F, G., Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite. *Physics and Chemistry of Minerals* **2001**, 28, 719.
50. J., S.; I., I.; WakabayashiH.; K., O.; M., K.; A., U., Thin injection molded articles of polyphenylene oxide blends containing organic clay. *U.S. Patent Application* **2004**.
51. R., K.; E.B., D., Catalitic activity of carbonaceous deposits in zeolite from halloysite in alcohol conversions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65, 459.
52. Y., L.; R., P.; B., G.; I., I., Thin film nanofabrication via layer-by-layer adsorption of tubule halloysite, spherical silica, proteins and polycation *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 198, 375.
53. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials*. Editorial Imperial College Press USA, 2004; p 1-7.
54. Brechignac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M., *Nanomaterials and Nanochemistry*. Editorial Springer: Londres, 2008; p 3-17.
55. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials*. Editorial Imperial College Press USA, 2004; p 51-52.
56. Edelstein, A. S.; Cammarata, R. C., *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. CRC Press: USA, 1998; p 8-15.
57. Luigi, N. N., *Metal-Polymer Nanocomposites*. Editorial John Wiley and Sons: USA, 2005; p 1-15.
58. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials*. Editorial Imperial College Press USA, 2004; p 173-178.

Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación: Síntesis y Caracterización

59. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials*. Editorial Imperial College Press USA, 2004; p 110-111.
60. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials*. Editorial Imperial College Press USA, 2004; p 232-237.
61. Askeland, D. R., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales- 4B*. Cengage Learning Editores: Mexico, 2005; p 721-725.
62. Vang, R. T.; Wendt, S.; Besenbacher, F., Nanocatalysis. *Oxford Handb. Nanosci. Technol.* 3, 416-473.
63. Stakheev, A. Y.; Mashkovskii, I. S.; Baeva, G. N.; Telegina, N. S., Specific features of the catalytic behavior of supported palladium nanoparticles in heterogeneous catalytic reactions. *Russ. J. Gen. Chem.* 80, (3), 618-629.
64. Saha, M. S.; Kundu, A., Functionalizing carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells electrode. *J. Power Sources* 195, (19), 6255-6261.
65. Polshettiwar, V.; Varma, R. S., Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chem.* 12, (5), 743-754.
66. Pillai, S.; Green, M. A., Plasmonics for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94, (9), 1481-1486.
67. Narayanan, R., Recent advances in noble metal nanocatalysts for Suzuki and Heck cross-coupling reactions. *Molecules* 15, 2124-2138.
68. Marambio-Jones, C.; Hoek, E. M. V., A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J. Nanopart. Res.* 12, (5), 1531-1551.
69. Maeda, K.; Domen, K., Development of core/shell-structured noble-metal/Cr2O3 nanoparticles as effective promoters for overall water splitting by particulate photocatalysts. *Shokubai* 52, (3), 160-165.
70. Klajn, R.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A., Nanoparticles functionalized with reversible molecular and supramolecular switches. *Chem. Soc. Rev.* 39, (6), 2203-2237.
71. Jarzyna, P. A.; Gianella, A.; Skajaa, T.; Knudsen, G.; Deddens, L. H.; Cormode, D. P.; Fayad, Z. A.; Mulder, W. J. M., Multifunctional imaging nanoproboscopes. *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* 2, (2), 138-150.
72. Hesterberg, T. W.; Long, C. M.; Lapin, C. A.; Hamade, A. K.; Valberg, P. A., Diesel exhaust particulate (DEP) and nanoparticle exposures: What do DEP human clinical studies tell us about potential human health hazards of nanoparticles? *Inhalation Toxicol.* 22, (8), 679-694.
73. Carmona-Ribeiro, A. M., Biomimetic nanoparticles: preparation, characterization and biomedical applications. *Int. J. Nanomed.* 5, 249-259.
74. Chen, Y.; Chen, B., Application and advancement of magnetic iron-oxide nanoparticles in tumor-targeted therapy. *Aizheng* 29, (1), 125-128.
75. Li, H.; Wang, D.; Gu, J., Application of superparamagnetic nanoparticles for cancer treatment. *Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu Yu Linchuang Kangfu* 2009, 13, (51), 10133-10136.
76. Yeh, C.-S.; Cheng, F.-Y., The applications of magnetic nanomaterials in biomedicine. *Huaxue* 68, (1), 1-9.
77. Zhu, Y.; Stubbs, L. P.; Ho, F.; Liu, R.; Ship, C. P.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S., Magnetic Nanocomposites: a New Perspective in Catalysis. *ChemCatChem* 2, (4), 365-374.
78. Suzdalev, I. P., Magnetic phase transitions in nanoclusters and nanostructures. *Russ. J. Gen. Chem.* 80, (3), 576-590.

Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación: Síntesis y Caracterización

79. Moerup, S.; Frandsen, C.; Hansen, M. F., Magnetic properties of nanoparticles. *Oxford Handb. Nanosci. Technol.* 2, 713-744.
80. Shylesh, S.; Schuenemann, V.; Thiel, W. R., Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, (20), 3428-3459.
81. Papaefthymiou, G. C., Nanoparticle magnetism. *Nano Today* 2009, 4, (5), 438-447.
82. Chuev, M. A.; Hesse, J., Non-equilibrium magnetism of single-domain particles for characterization of magnetic nanomaterials. *Magn. Prop. Solids* 2009, 1-104.
83. Senna, M., A Rational linkage between powder technology and nano-biotechnology. *Funtai Kogaku Kaishi* 47, (3), 138-147.
84. Mahmoudi, M.; Simchi, A.; Imani, M., Recent advances in surface engineering of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *J. Iran. Chem. Soc.* 7, (Suppl.), S1-S27.
85. Yang, X.; Wang, X.; Tang, J., Toxicology research progress in magnetic nanoparticles. *Guoji Bingli Kexue Yu Linchuang Zazhi* 2009, 29, (5), 407-411.
86. Rohani, S., Applications of the crystallization process in the pharmaceutical industry. *Front. Chem. Eng. China* 4, (1), 2-9.
87. Krishnan, K. M., Biomedical nanomagnetism: a spin through possibilities in imaging, diagnostic, and therapy. *IEEE Trans. Magn.* 46, (7), 2523-2558.
88. Liu, T.-Y.; Hu, S.-H.; Liu, D.-M.; Chen, S.-Y.; Chen, I. W., Biomedical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses. *Nano Today* 2009, 4, (1), 52-65.
89. Strijkers, G. J.; van Tilborg, G. A. F.; Geelen, T.; Reutelingsperger, C. P. M.; Nicolay, K., Current applications of nanotechnology for magnetic resonance imaging of apoptosis. *Methods Mol. Biol. (Totowa, NJ, U. S.)* 624, (Cancer Nanotechnology), 325-342.
90. Xiang, S. D.; Selomulya, C.; Ho, J.; Apostolopoulos, V.; Plebanski, M., Delivery of DNA vaccines: an overview on the use of biodegradable polymeric and magnetic nanoparticles. *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* 2, (3), 205-218.
91. Isobe, T., Development of nanoparticles with bi-functions of fluorescence and magnetic resonance for multi modal imaging. *Reza Kenkyu* 38, (6), 440-446.
92. Thanh, N. T. K.; Green, L. A. W., Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications. *Nano Today* 5, (3), 213-230.
93. Satarkar, N. S.; Biswal, D.; Hilt, J. Z., Hydrogel nanocomposites: a review of applications as remote controlled biomaterials. *Soft Matter* 6, (11), 2364-2371.
94. Kim, T. K.; Eberwine, J. H., Mammalian cell transfection: the present and the future. *Anal. Bioanal. Chem.* 397, (8), 3173-3178.
95. Lee, J. H.; Yigit, M. V.; Mazumdar, D.; Lu, Y., Molecular diagnostic and drug delivery agents based on aptamer-nanomaterial conjugates. *Adv. Drug Delivery Rev.* 62, (6), 592-605.
96. Seale-Goldsmith, M.-M.; Leary, J. F., Nanobiosystems. *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* 2009, 1, (5), 553-567.
97. Shekhawat, G. S.; Arya, V., Nanomedicines: emergence a new era in biomedical sciences. *NanoTrends* 2008, 5, (1-3), 9-20.
98. Tran, P.; Webster, T. J., Nanotechnologies for cancer diagnostics and treatment. *Nanotechnology*, 107-150.
99. Jeyadevan, B., Present status and prospects of magnetite nanoparticles-based hyperthermia. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 118, (June), 391-401.
100. Zhang, C.; Liu, T.; Gao, J.; Su, Y.; Shi, C., Recent development and application of magnetic nanoparticles for cell labeling and imaging. *Mini-Rev. Med. Chem.* 10, (3), 194-203.

Nanopartículas de Hierro con Tamaño Controlado Depositadas sobre Clinoptilolita por la Técnica de Electroless Plating Method-Coprecipitación: Síntesis y Caracterización

101. Kemp, M. M.; Linhardt, R. J., Heparin-based nanoparticles. *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* 2, (1), 77-87.
102. Gomez-Hens, A.; Fernandez-Romero, J. M.; Aguilar-Caballos, M. P., High throughput bioassays using nanoparticles. *Comb. Chem. High Throughput Screening* 13, (4), 309-317.
103. Lin, M. M.; Kim, H.-H.; Kim, H.; Muhammed, M.; Kim, D. K., Iron oxide-based nanomagnets in nanomedicine: fabrication and applications. *Nano Rev.* 1, No pp given.
104. Puri, A.; Loomis, K.; Smith, B.; Lee, J.-H.; Yavlovich, A.; Heldman, E.; Blumenthal, R., Lipid-based nanoparticles as pharmaceutical drug carriers: from concepts to clinic. *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* 2009, 26, (6), 523-580.
105. Dave, S. R.; Gao, X., Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology. *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* 2009, 1, (6), 583-609.
106. Roux, S.; Faure, A.-C.; Mandon, C.; Dufort, S.; Riviere, C.; Bridot, J.-L.; Mutelet, B.; Marquette, C. A.; Josserand, V.; Le Duc, G.; Le Pape, A.; Billotey, C.; Janier, M.; Coll, J.-L.; Perriat, P.; Tillement, O., Multifunctional gadolinium oxide nanoparticles: towards image-guided therapy. *Imaging Med.* 2, (2), 211-223.
107. Suh, W. H.; Suh, Y.-H.; Stucky, G. D., Multifunctional nanosystems at the interface of physical and life sciences. *Nano Today* 2009, 4, (1), 27-36.
108. Yeh, J. I.; Shi, H., Nanoelectrodes for biological measurements. *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* 2, (2), 176-188.
109. Ravizzini, G.; Turkbey, B.; Barrett, T.; Kobayashi, H.; Choyke, P. L., Nanoparticles in sentinel lymph node mapping. *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* 2009, 1, (6), 610-623.
110. Giouroudi, I.; Kosel, J., Recent progress in biomedical applications of magnetic nanoparticles. *Recent Pat. Nanotechnol.* 4, (2), 111-118.
111. Jin, L., Research and clinical application of nano-drug carriers. *Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu Yu Linchuang Kangfu* 14, (8), 1429-1432.
112. Zalfen, I. M.; Freichels, H.; Alaimo, D.; Jerome, C., Smart hydrogels in drug delivery - developments and trends. *Handb. Hydrogels* 2009, 141-177.
113. Tracton, A. A.; Satas, D., *Coatings Technology Handbook*. Marcel Dekker: USA, 2001; p 23-7.
114. Kobayashi, Y.; Salgueiriño-Maceira, V.; M., L.; Marzán, L., Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres by Pretreatment Steps in Electroless Plating. *Chem Mater* 2001, 13, (5), 1630-1633.
115. Faraji, M.; Yamini, Y.; Rezaee, M., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications. *Journal of the Iranian Chemical Society* 2010, 7, (1), 1-37.