



“Estudio sistemático de parámetros en la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita y su implementación en un reactor electroquímico en flujo continuo”

Presenta: Gerardo Iván Lozano Gutiérrez

Director de Tesis: Dr. Norberto Casillas Santana

Codirector: Dra. Pilar Herrasti González

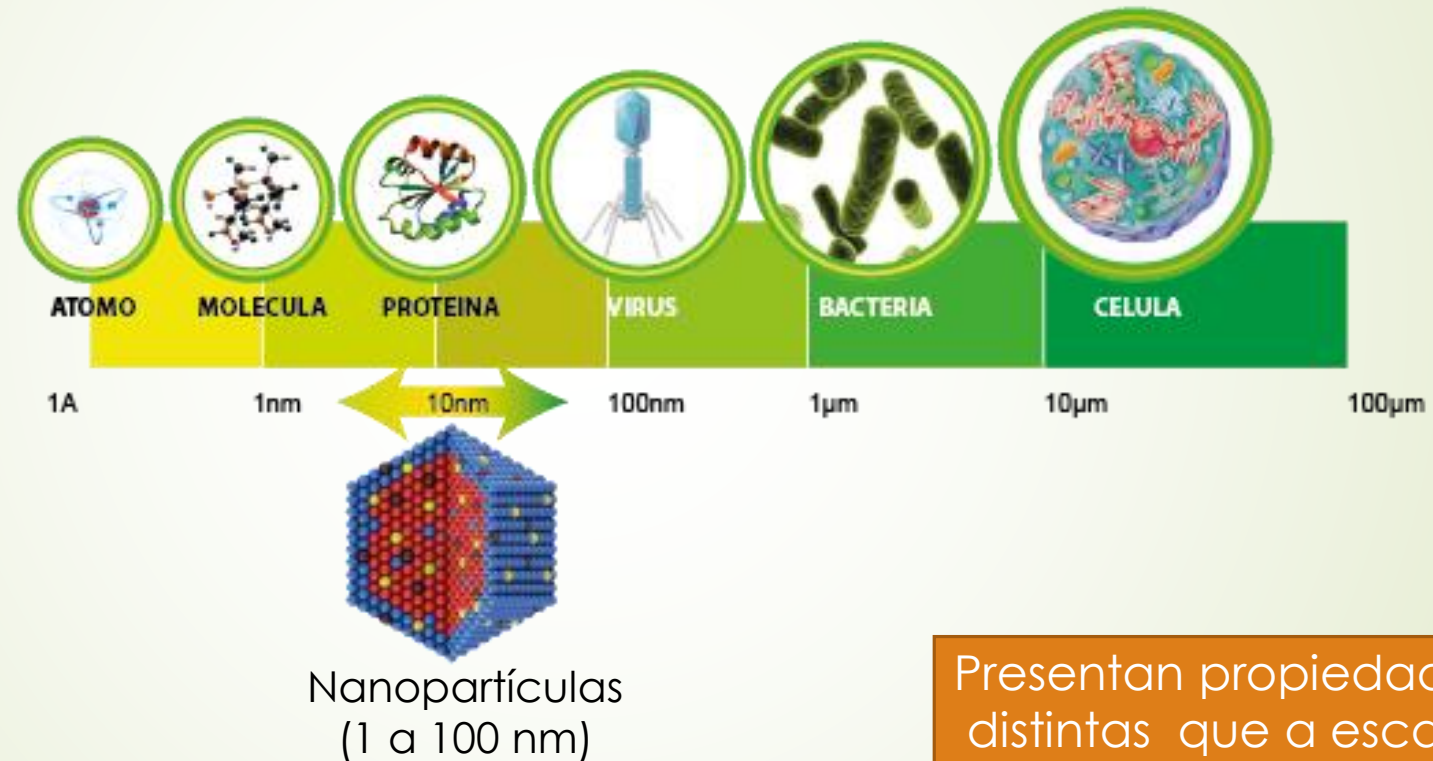


INTRODUCCIÓN



Nanotecnología

Estudio y desarrollo de materiales, dispositivos o sistemas a escala nanométrica



Presentan propiedades distintas que a escala convencional

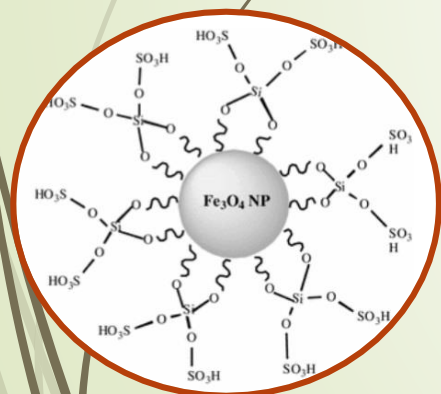
Nanopartículas magnéticas (NPMs)

Partículas a escala nanométrica que presentan una respuesta a un campo magnético.

Derivadas principalmente de Fe, Co y Ni.

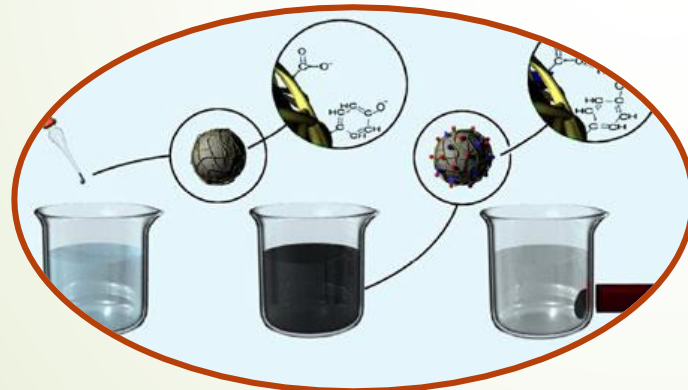
Estudiadas extensivamente por sus aplicaciones en diversos campos de la ciencia:

Catálisis



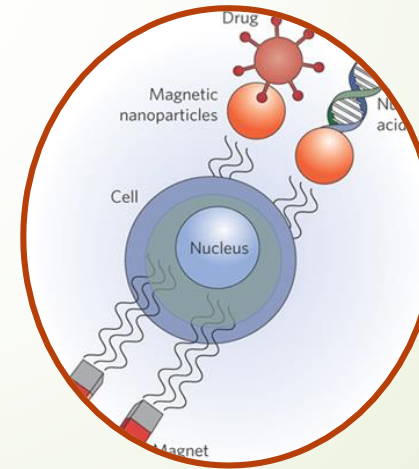
Fe₃O₄ como soporte de catalizadores

Remediación ambiental



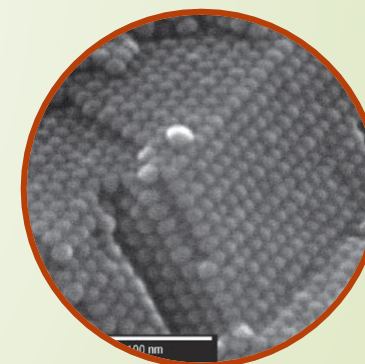
NPMs como agente de arrastre magnético de metales pesados

Medicina



NPMs como plataformas para diagnóstico y tratamiento

Informática

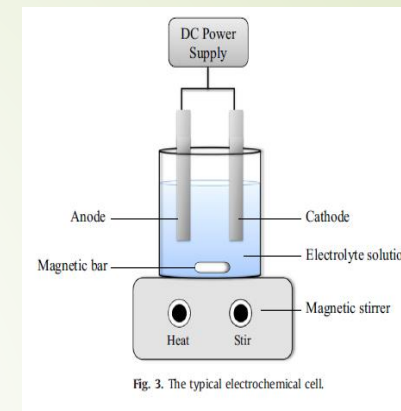
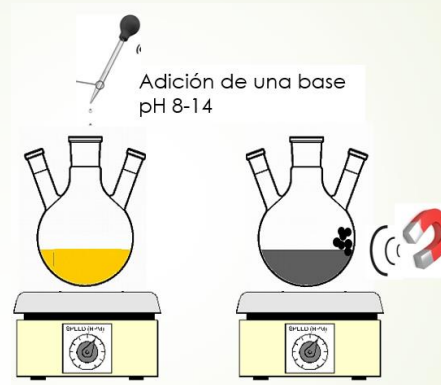


FeCo para circuitos eléctricos de alta frecuencia

Nanopartículas magnéticas (NPMs)

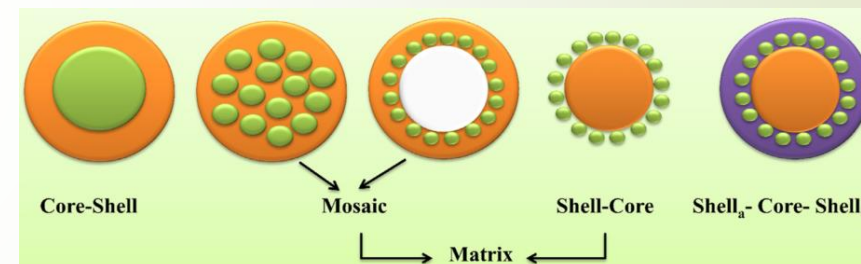
Síntesis de NPMs

- Coprecipitación
- Descomposición térmica
- Microemulsión
- Electroquímica



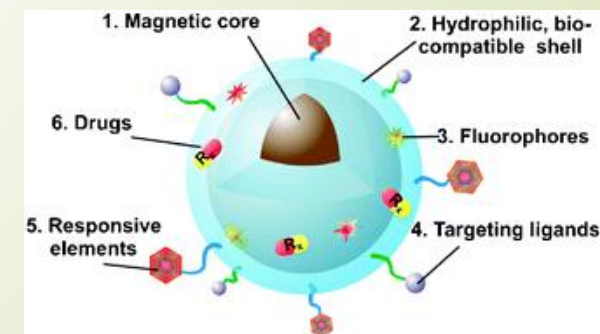
Recubrimiento

- Sílice
- Ácido cítrico
- Polímeros
- Ácido oleico
- Surfactantes

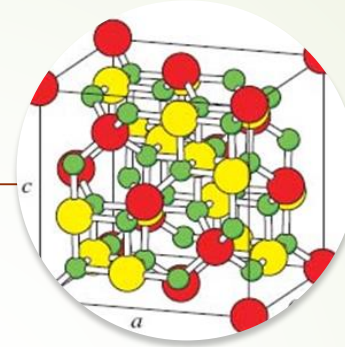
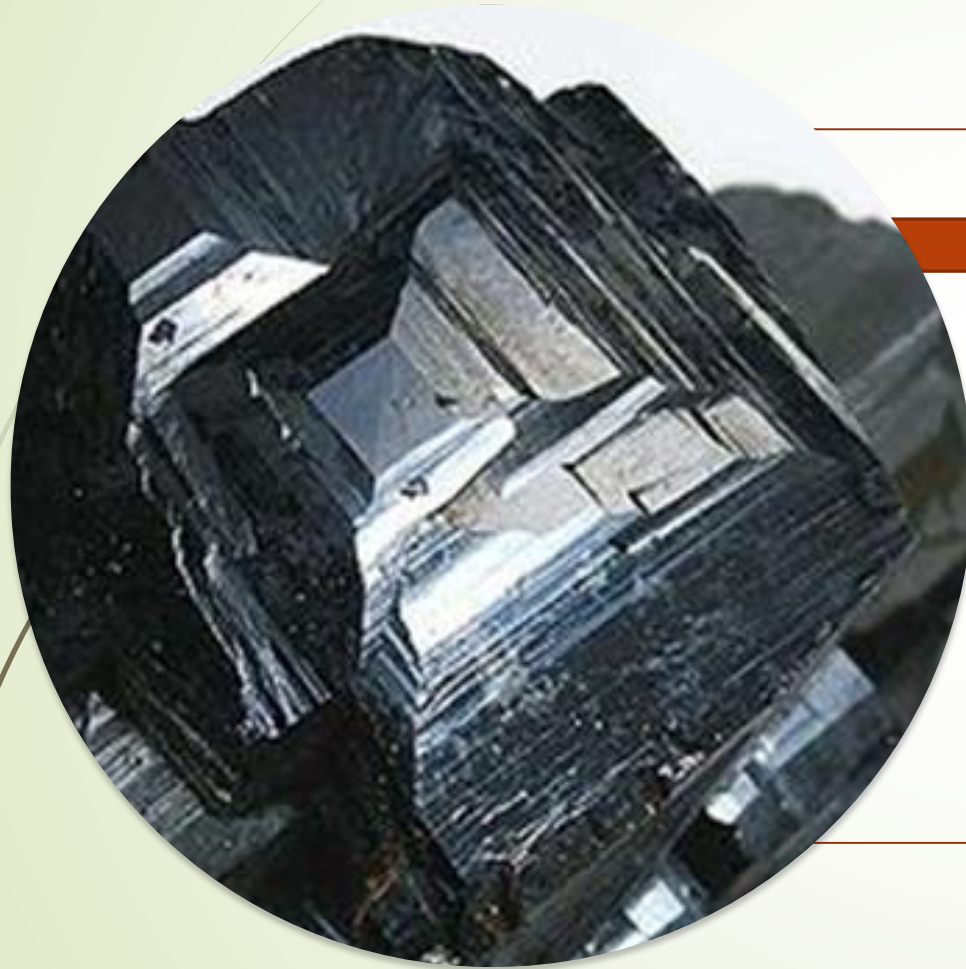


Funcionalización

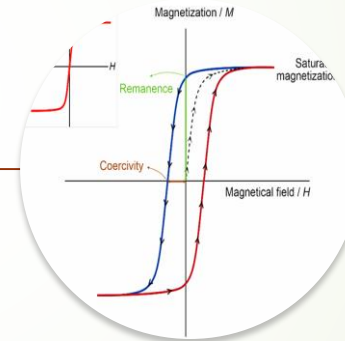
- Catalizadores
- Fármacos
- Ligandos
- Agentes de contraste



Magnetita (Fe_3O_4)



- Espinela inversa
- Contiene Fe^{2+} y Fe^{3+}



- Ferrimagnético
- Superparamagnético $D < 10 \text{ nm}$



- Biocompatible
- Baja toxicidad



Síntesis electroquímica



Síntesis electroquímica

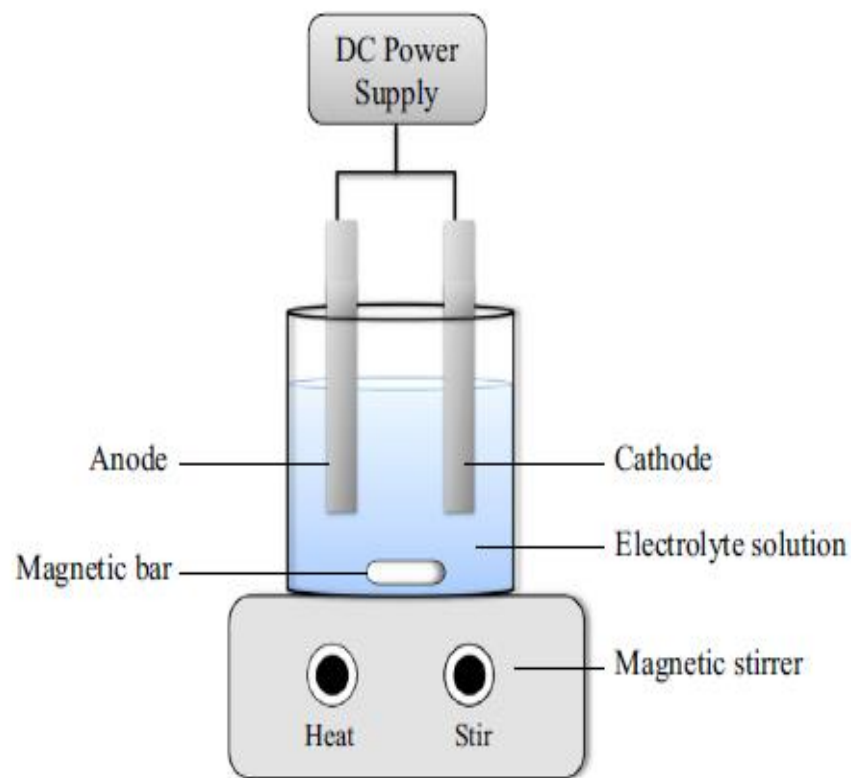
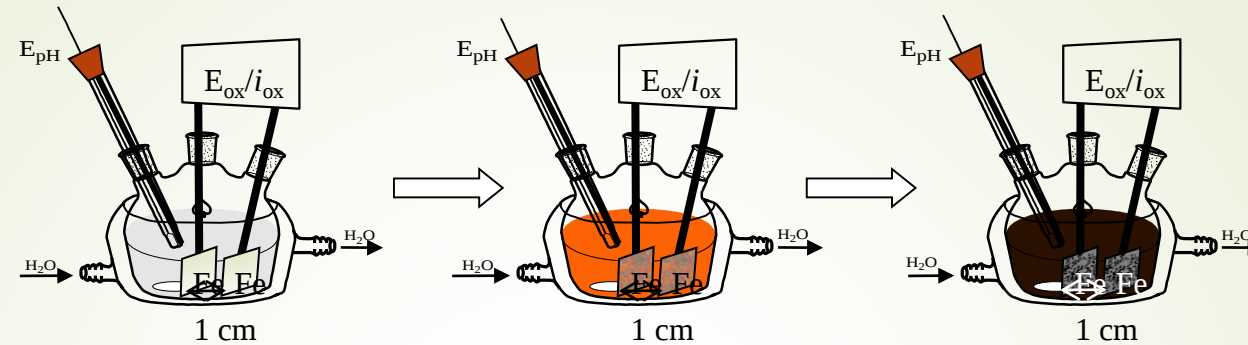


Fig. 3. The typical electrochemical cell.

- Especies reaccionantes obtenidas a partir de reacciones redox.
- Ánodo: Proporciona especie iónicas de Fe
- Cátodo: Equilibra reacciones de oxidación
- Electrolito: Transporte de carga
- Fuente de poder: Proporciona flujo de electrones

Mecanismos reportados



Description	Mechanism	Author
Iron hydroxide reduction on Cathode's surface	Anodic:	
	$1, 2, 4Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	
	$1, 2, 3, 4Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	
	$2H_2O \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$	
	Cathodic:	
	$2, 3, 42H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	1. T. Ying et al. (2002)
	$14H^+ + O_{2(g)} + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	2. L. Cabrera et al. (2008)
	$12H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$	3. M. Ibrahim et al. (2009)
	$3Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	4. A. Rodríguez et al. (2012)
	$3NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	
In solution:	$1, 2, 33Fe(OH)_{3(s)} + H^+ + e^- = Fe_3O_{4(s)} + 5H_2O$	
	$43\gamma - FeOOH + e^- \leftrightarrow Fe_3O_4(s) + H_2O + OH^-$	
	$1, 2, 3, 4Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_{3(s)}$	
	$1Fe(OH)_{3(s)} \leftrightarrow Fe_2O_{3(s)} + 3H_2O$	

Description	Mechanism	Author
Direct reaction between Fe^{2+} and Fe^{3+}	Anodic:	
	$1, 2Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	
	$1, 2Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	
	Cathodic:	
	$14H^+ + O_{2(g)} + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1. W. Ying et al. (2005)
	$22H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	2. H. Karami et al. (2012)
	In solution:	
	$1, 2Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \leftrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_2O$	
	$22Fe^{3+} + 60OH^- \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$	



PROYECTO A REALIZAR



Objetivos

Objetivo general

- Investigar las mejores condiciones de electrosíntesis de magnetita en una celda de tamaño convencional empleando electrodos de hierro de diferente composición. Una vez analizados todos los parámetros y esclarecido el mecanismo de formación de la magnetita se busca llevar a cabo un escalado de la celda a escala semipiloto empleando un reactor electroquímico en flujo, a la par con el análisis y caracterización las propiedades de las nanopartículas producidas empleando técnicas de análisis superficial XPS, Difracción de rayos- X, SEM y TEM, entre otras.

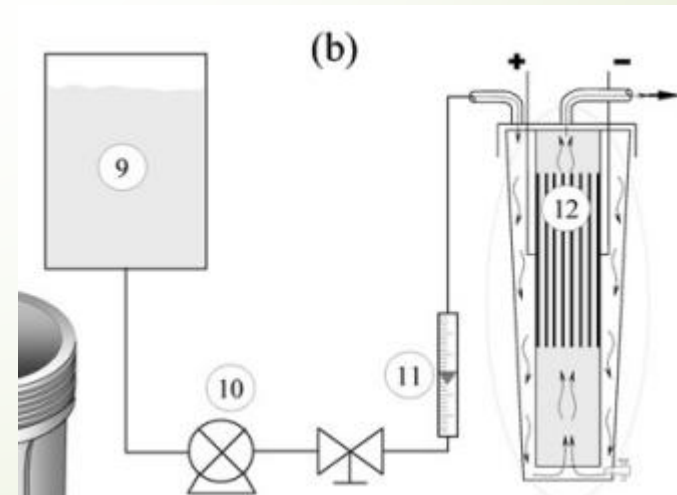
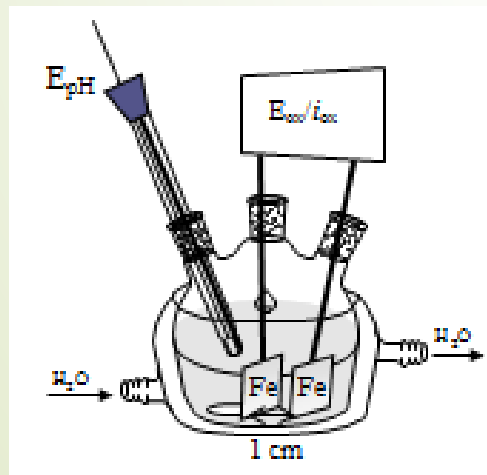
Metodología y plan de trabajo

Objetivos específicos

- Electrosíntesis de magnetita variando los parámetros de síntesis
- Caracterización de los materiales obtenidos
- Estudio del mecanismo de electrosíntesis
- Escalado del proceso de electrosíntesis

Estudio de parámetros de síntesis

Síntesis en flujo continuo





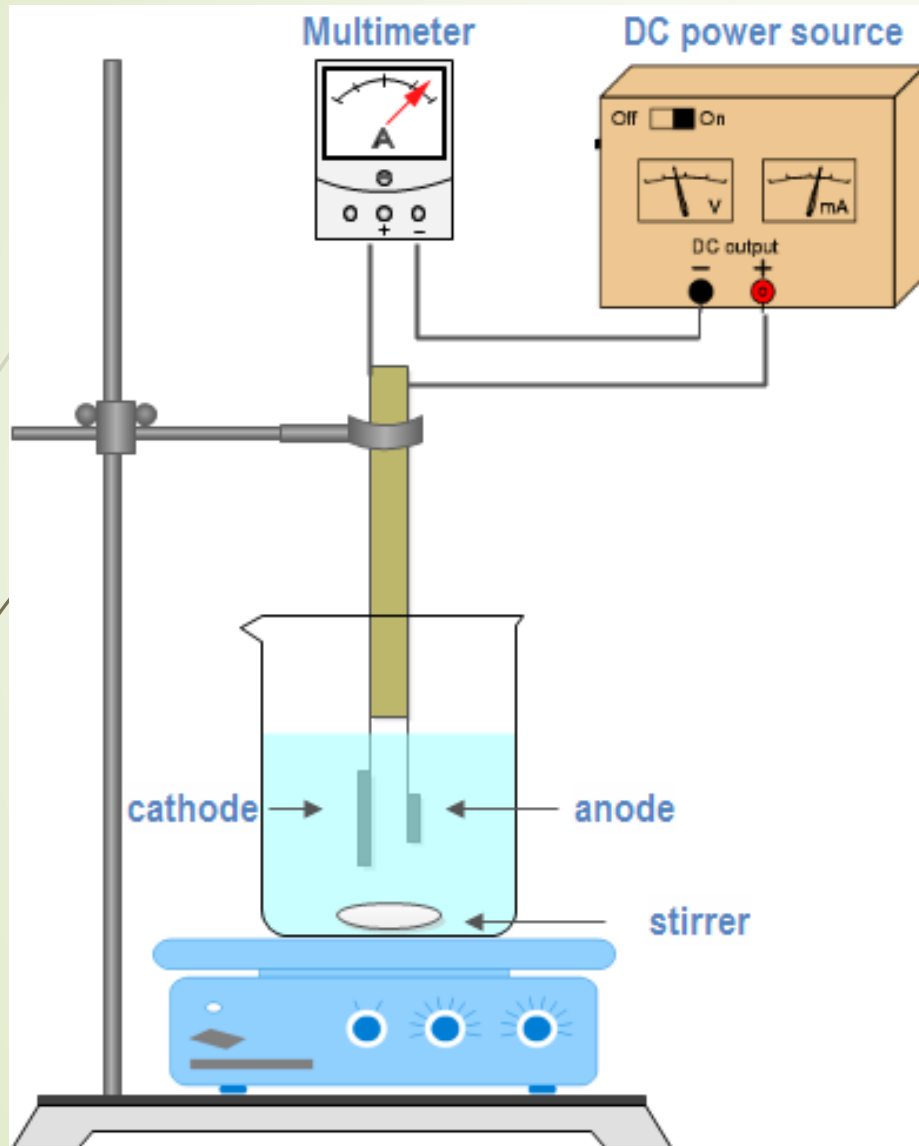
AVANCES

1. Estudio de parámetros de síntesis

- 2. Estudio del mecanismo de síntesis
- 3. Síntesis en flujo continuo



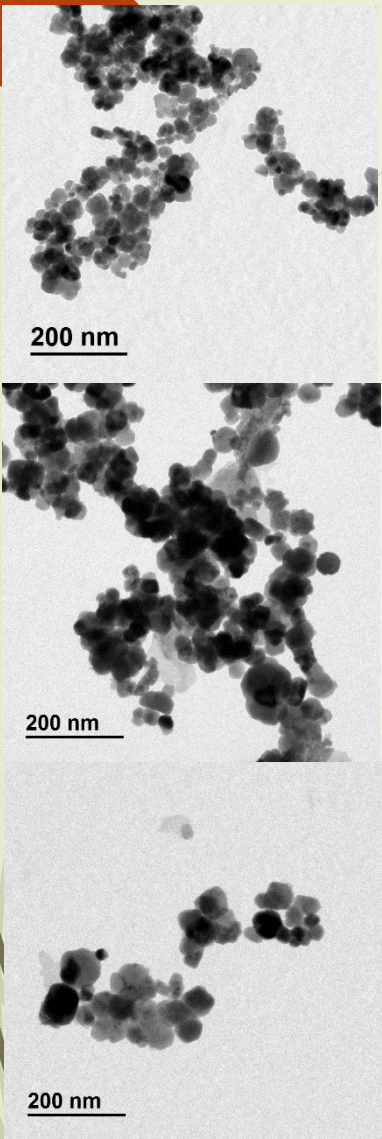
1. Estudio de parámetros de síntesis



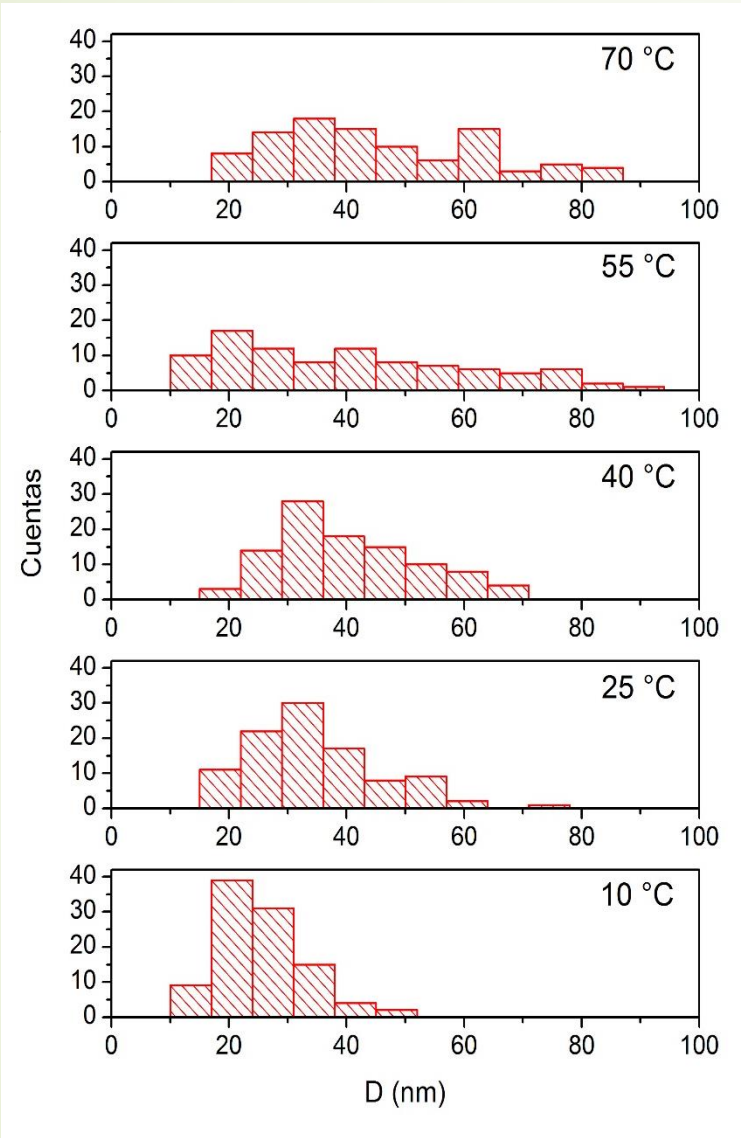
Esquema de síntesis

- Corriente directa aplicada de forma continua durante la síntesis.
- Agitación magnética constante.
- Separación fija de 1 cm.
- Electrolito soporte 0.04 M Bromuro de tetrabutilamonio

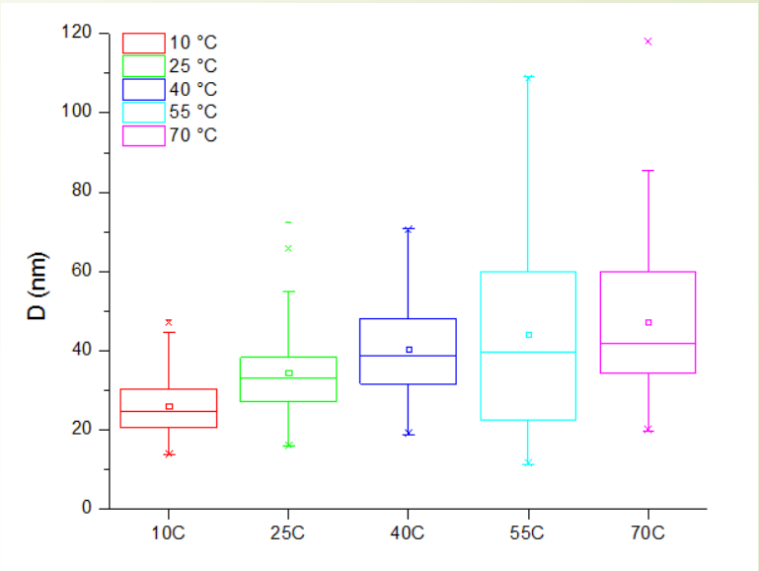
1. Estudio de parámetros de síntesis: Temperatura (TEM)



TEM de síntesis a 10, 25 y 40°C



Distribución de tamaños

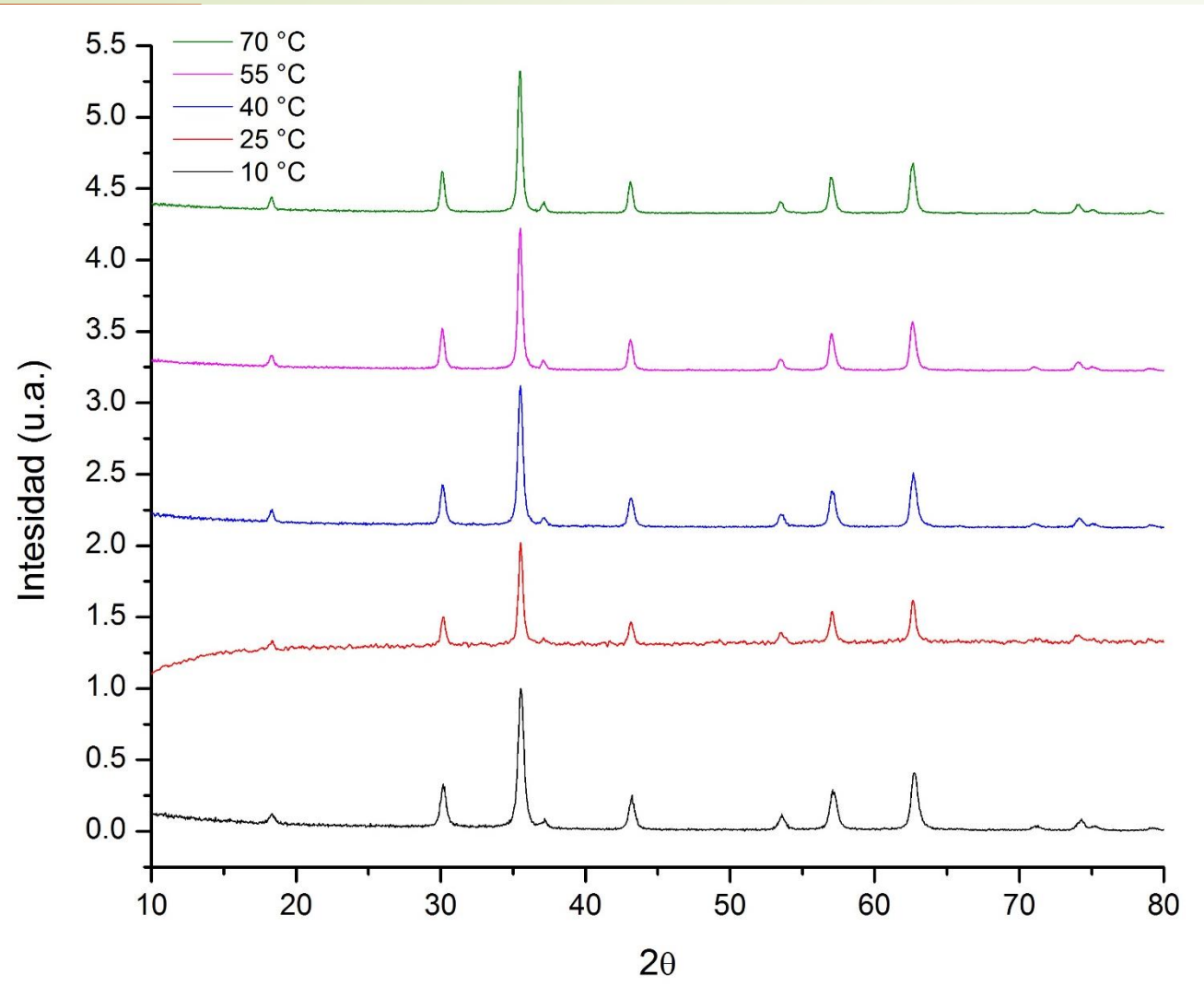


Diagramas de caja

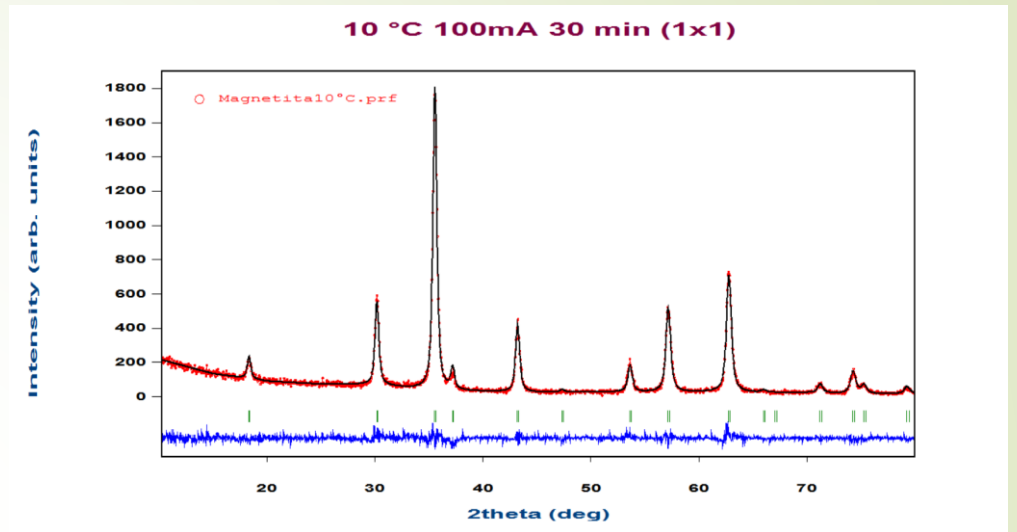
Temperatura (°C)	Diámetro medio (nm)	Desviación estándar (nm)
10	25.95	7.67
25	34.53	10.76
40	40.39	11.79
55	44.09	25.04
70	47.30	19.85

Parámetros estadísticos

1. Estudio de parámetros de síntesis: Temperatura (XRD)



Difractogramas síntesis con temperatura



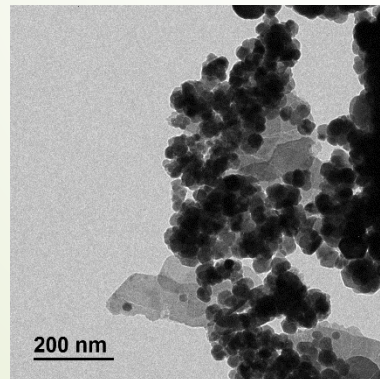
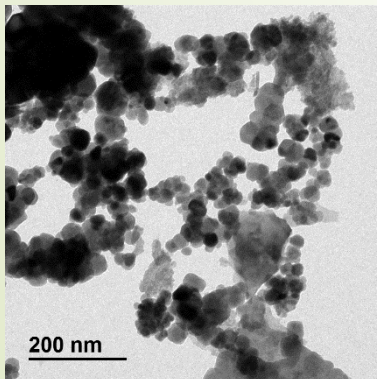
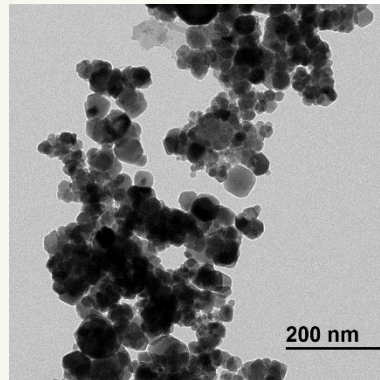
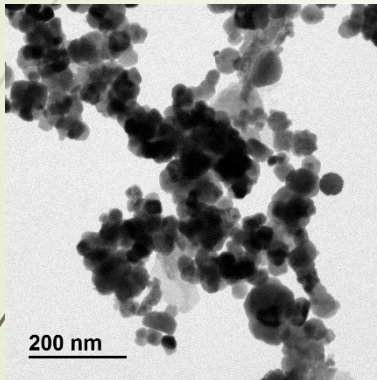
Refinamiento Rietveld síntesis a 10 °C

Temperatura (°C)	Tamaño de cristal (nm)
10	20.88
25	24.18
40	32.21
55	47.26
70	31.12

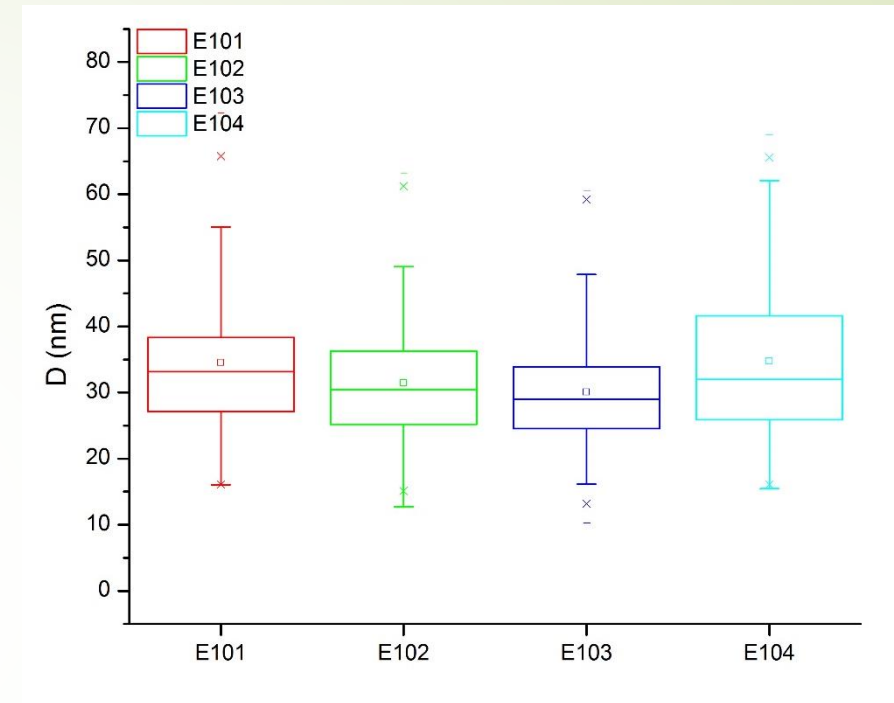
Tamaño de cristal

1. Estudio de parámetros de síntesis: Tamaño de síntesis(TEM)

Experimento	Área ánodo (cm ²)	Área cátodo (cm ²)	Corriente (mA)	Volumen (mL)
E101	2	4	100	100
E102	4	8	200	200
E103	8	16	400	400
E104	16	32	800	800



TEM de síntesis con diferentes dimensiones de electrodos

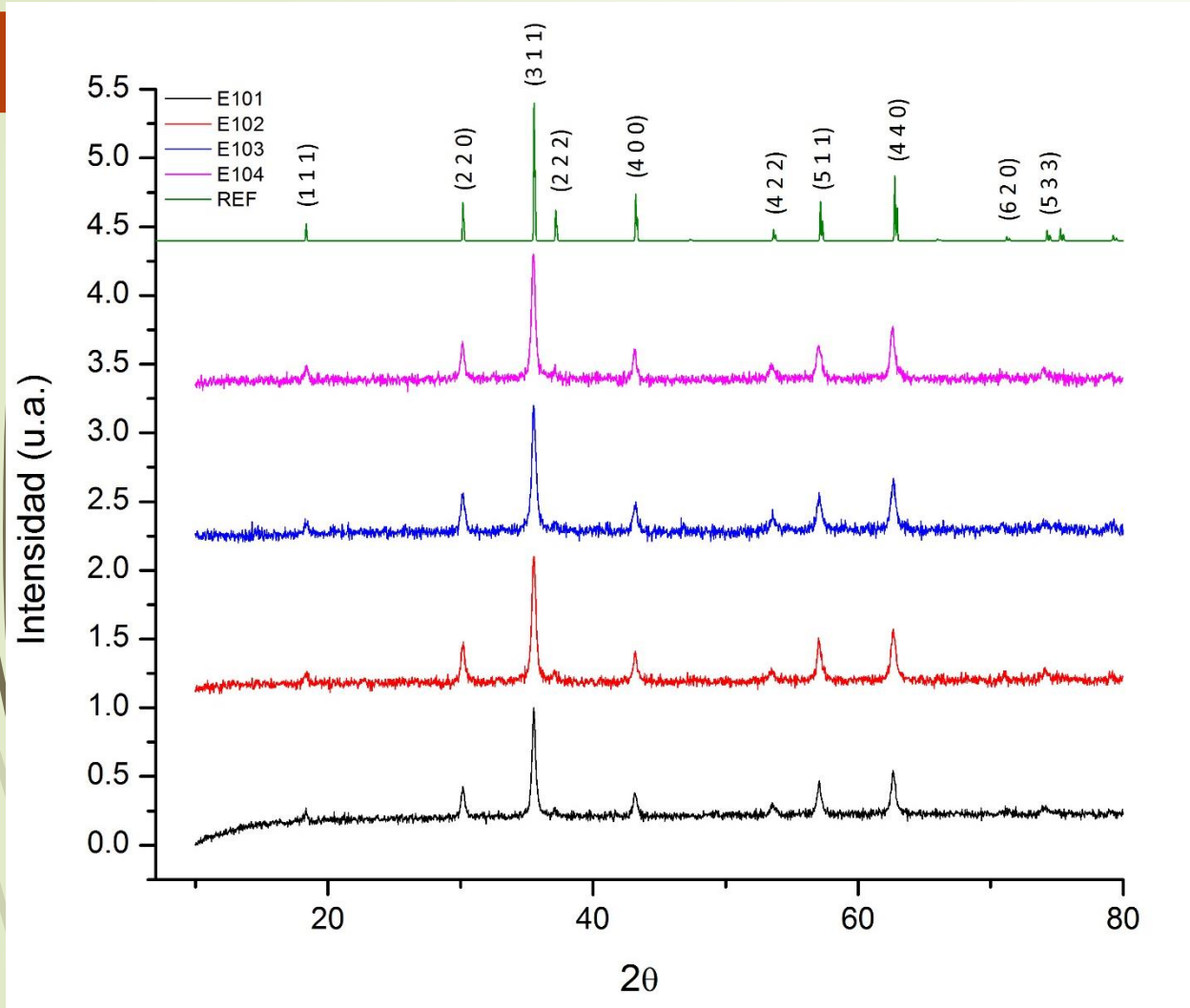


Diagramas de caja

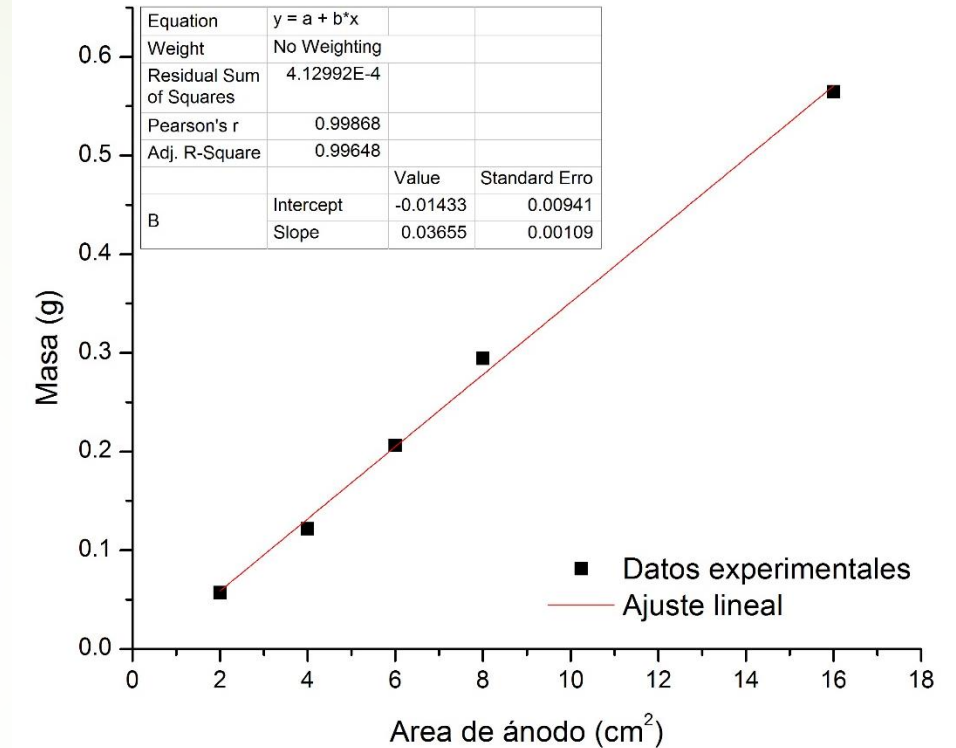
Exp	D medio (nm)	σ (nm)
E101	34.54	10.51
E102	31.44	9.06
E103	30.08	8.60
E104	34.75	11.78

Parámetros estadísticos

1. Estudio de parámetros de síntesis: Tamaño de síntesis (XRD)



Difractogramas síntesis con diferentes tamaños de síntesis



Cantidad de material recuperada

Experimento	Tamaño de cristal (nm)
E101	24.14
E102	21.79
E103	23.30
E104	24.72

Tamaño de cristal



AVANCES

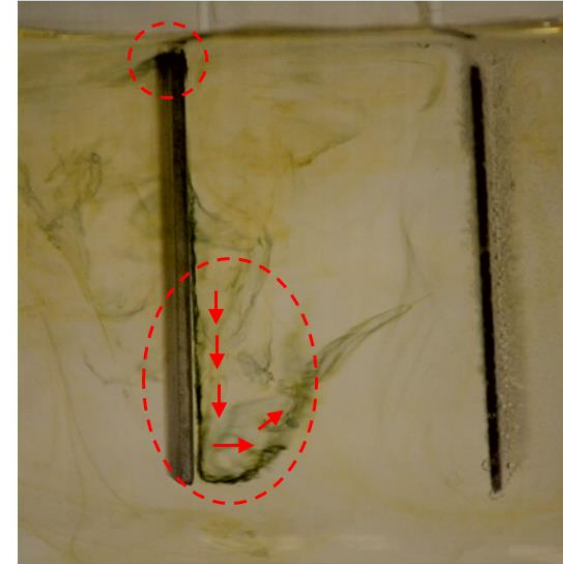
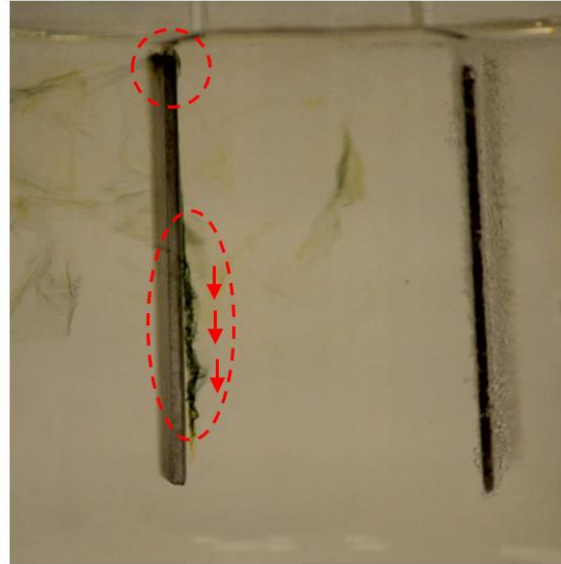
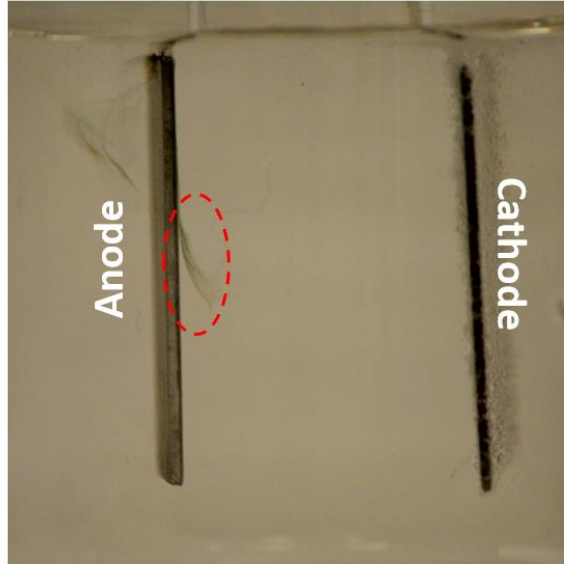
1. Estudio de parámetros de síntesis

2. Estudio del mecanismo de síntesis

3. Síntesis en flujo continuo

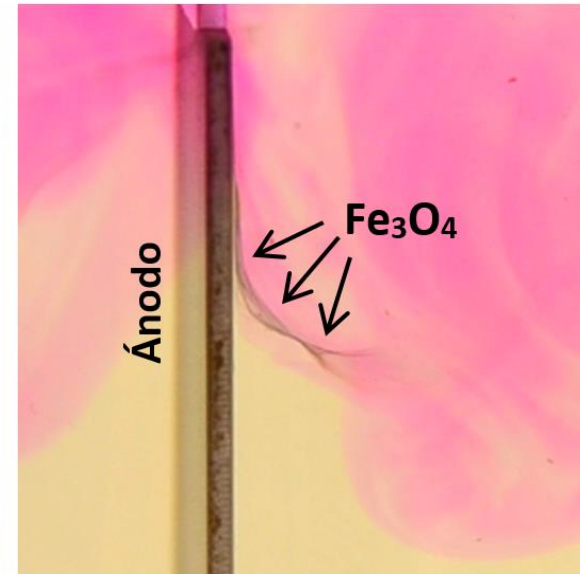
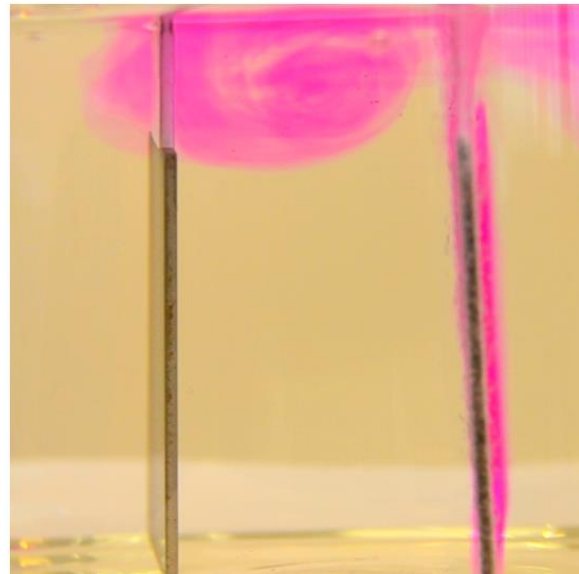
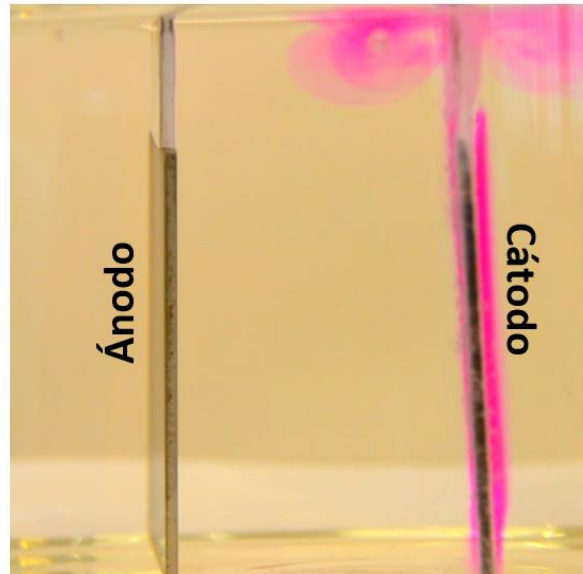


2. Estudio del mecanismo de reacción: Capturas de video



- Separación 2 cm
- $I = 50 \text{ mA/cm}^2$
- $\text{NaCl } 1 \text{ g/L}$

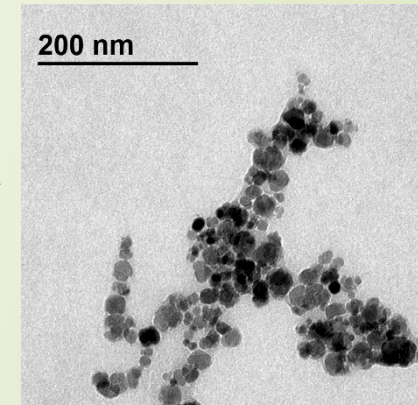
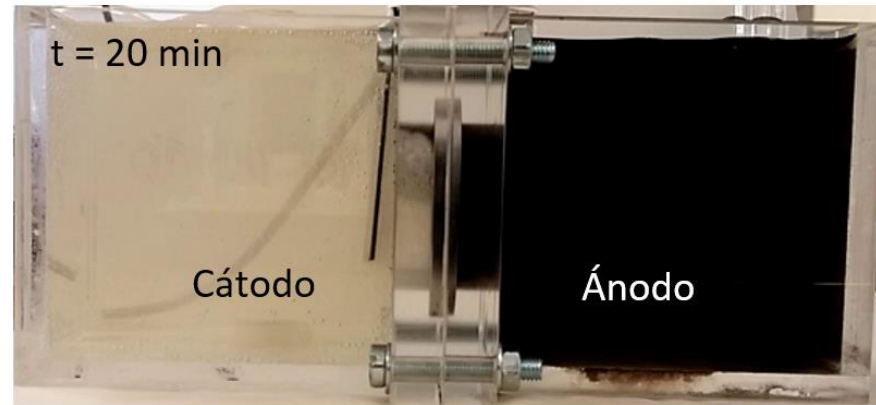
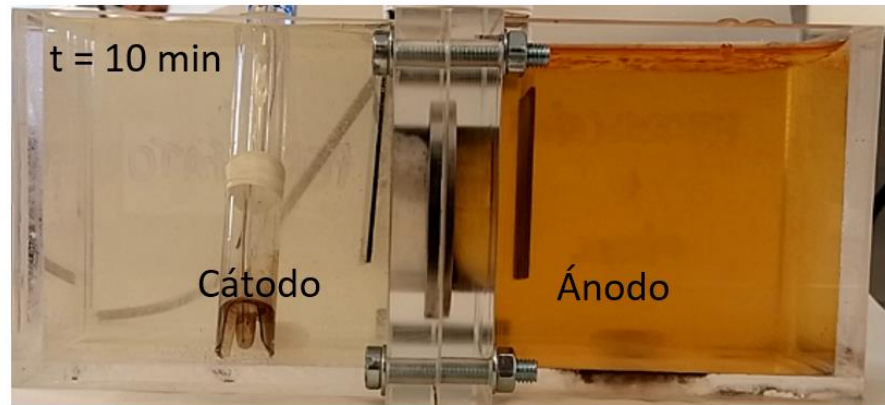
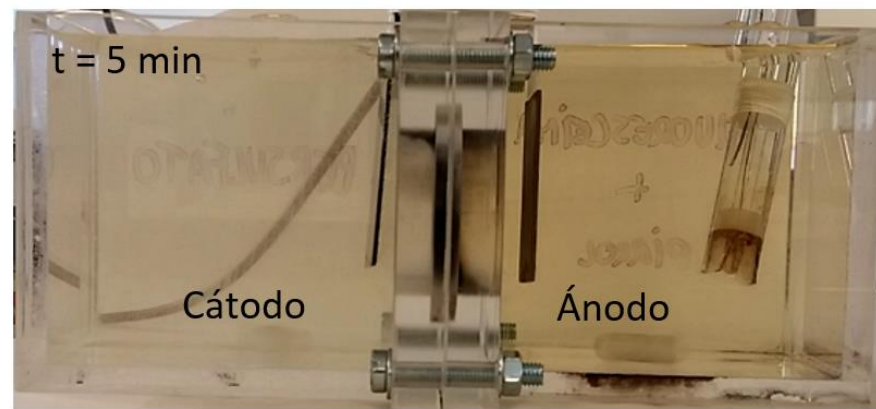
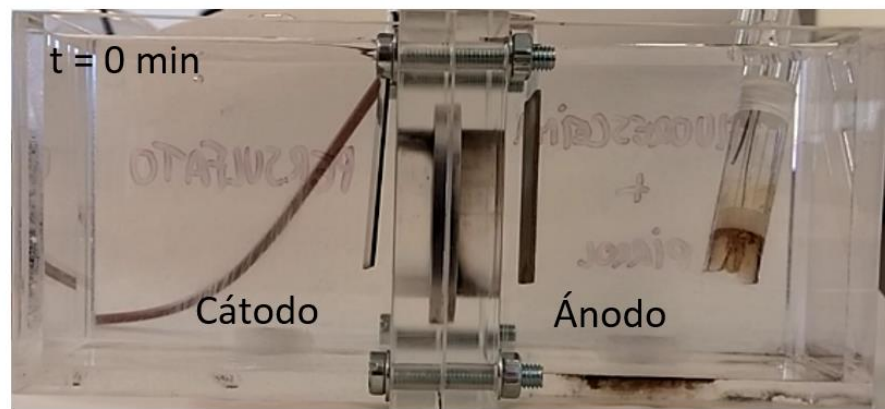
La formación de magnetita sucede en las inmediaciones del ánodo



Cuando el frente de pH básico generado por el cátodo alcanza el ánodo, se observa la precipitación de Fe_3O_4

2. Estudio del mecanismo de reacción: Síntesis con membrana de Nafion

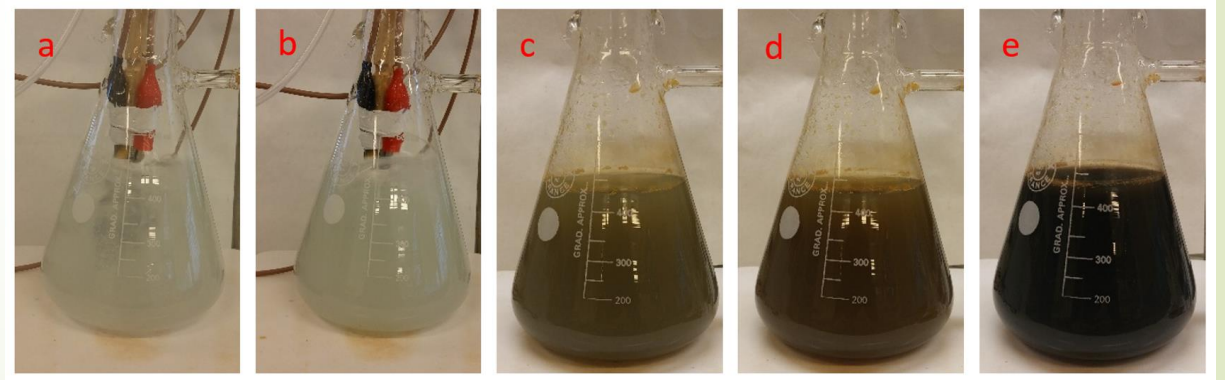
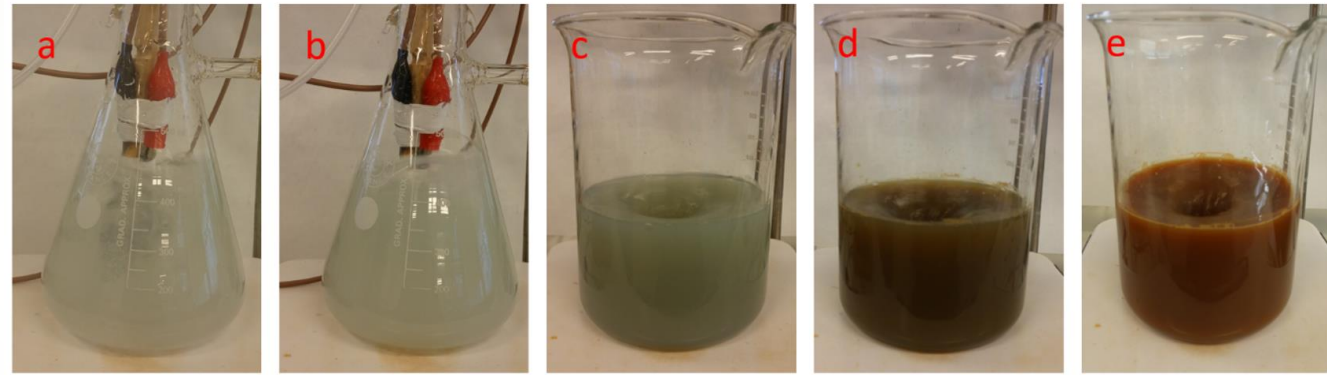
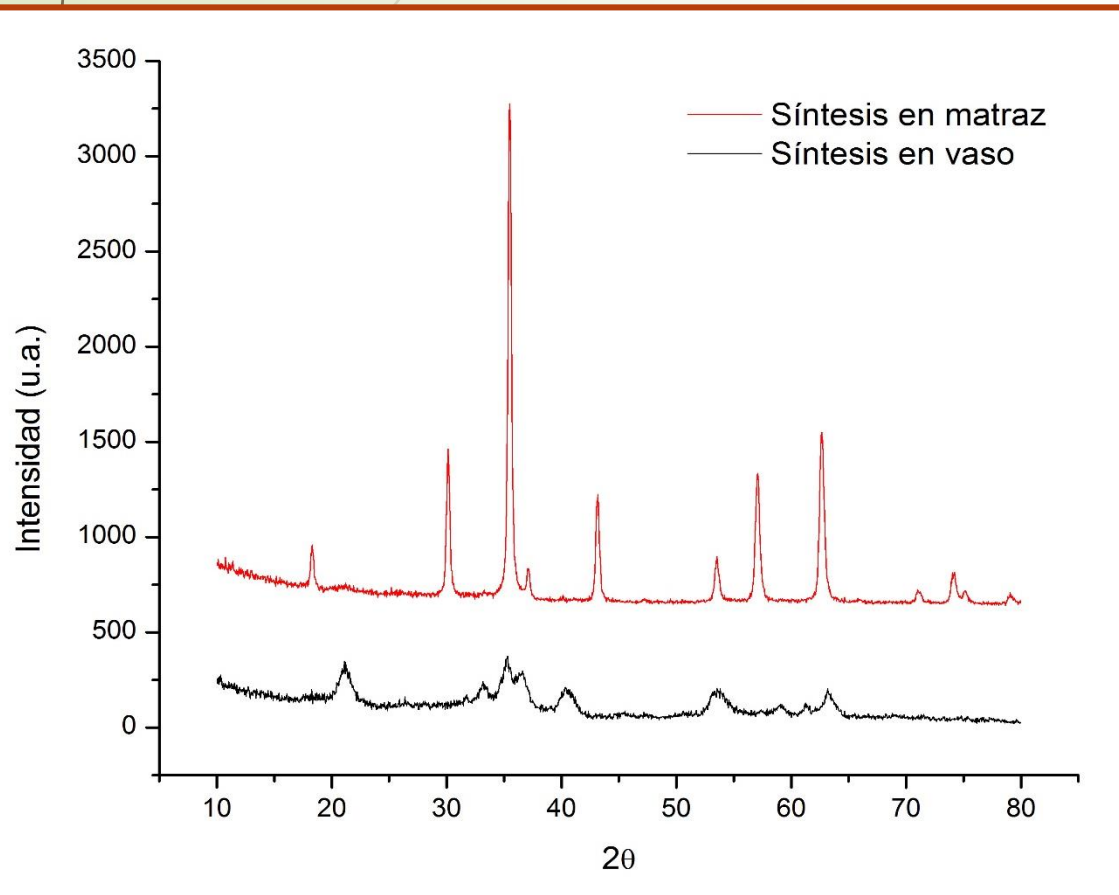
- La síntesis se realizó empleando una membrana anionica de Nafion con agitación constante en cada compartimiento.



La formación de magnetita se lleva a cabo en el compartimiento del ánodo.

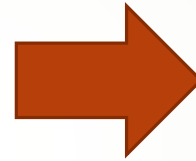
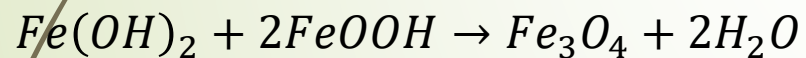
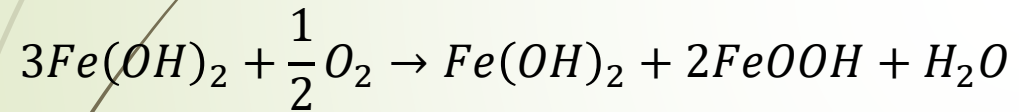
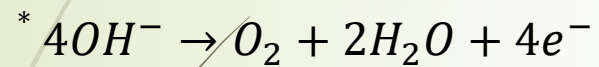
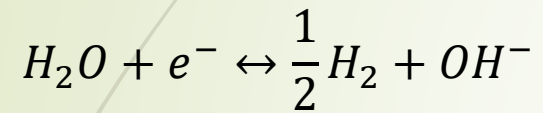
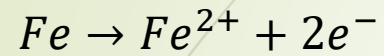
2. Estudio del mecanismo de reacción: Efecto del O_2

- Síntesis por 30 minutos en ausencia de O_2 y posterior agitación con exposición a la atmósfera en diferentes recipientes.



El acceso del O_2 a la solución resultante es determinante en el resultado final de la síntesis.

Probable mecanismo



F. Fajaro et al. (2012)



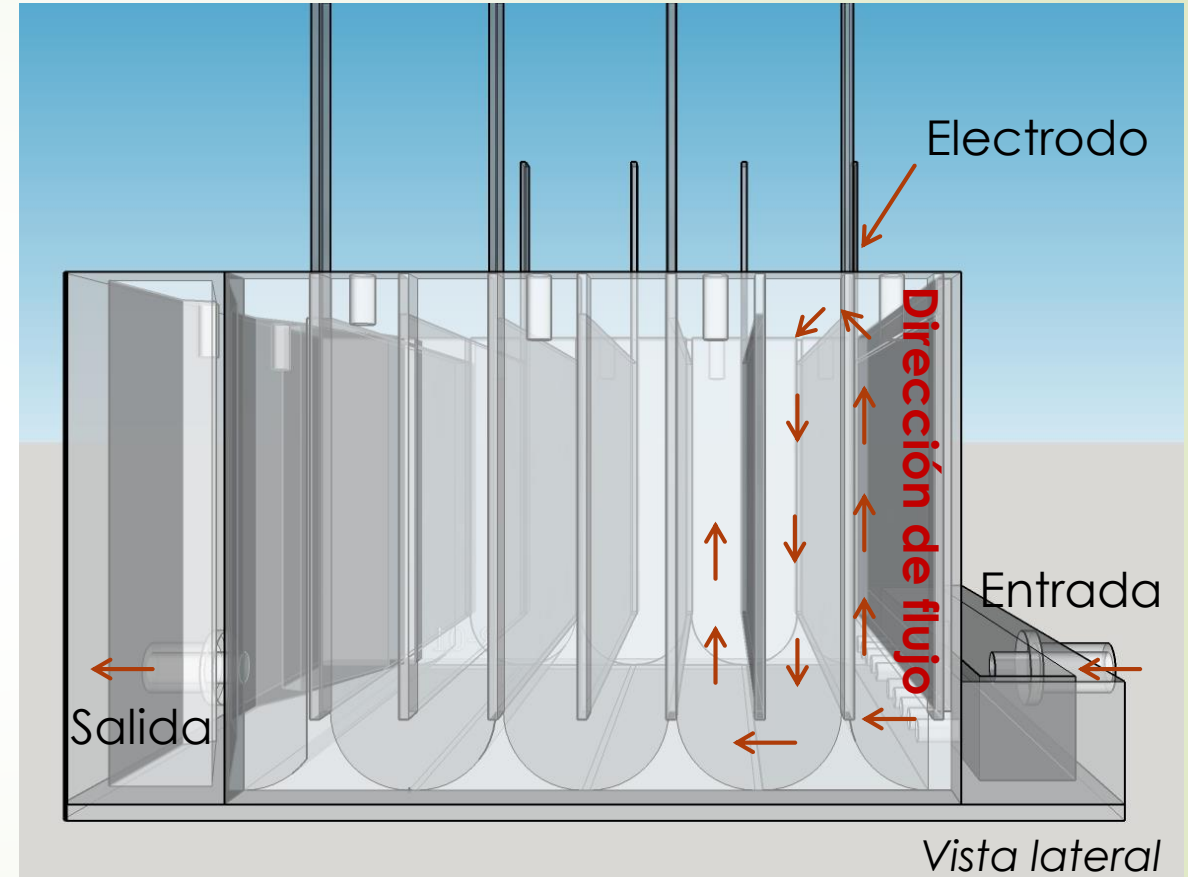
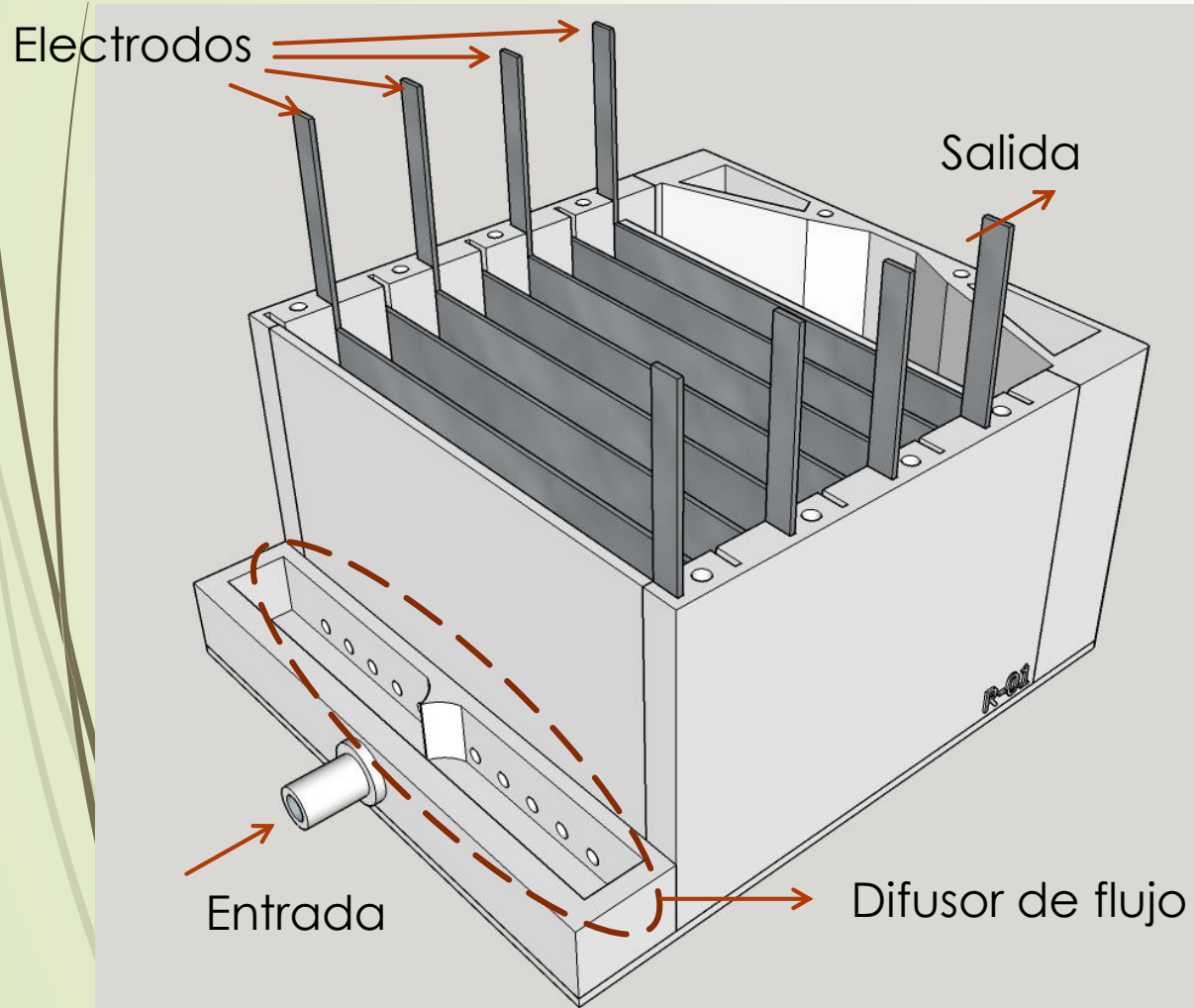
AVANCES

1. Estudio de parámetros de síntesis
2. Estudio del mecanismo de síntesis

3. Síntesis en flujo continuo



Síntesis electroquímica de Fe_3O_4 en continuo



$$V = 458.73 \text{ mL}$$

$$\dot{V} = 29.5 \text{ mL/min}$$

$$t_{res} = 15.55 \text{ min}$$

Trabajo en curso y por realizar

- Estudio del efecto de parámetros en la síntesis en flujo
 - Corriente
 - Flujo
- Estudio del efecto del oxígeno en la síntesis batch (mecanismo)
 - Uso del controlador de flujo de O₂
- Modelado
- Absorción de rayos-X (Sincrotrón)
- Mössbauer
- Rietveld
- Curvas de magnetización



GRACIAS POR SU ATENCIÓN