

nanoestructuras metálicas

síntesis, caracterización y aplicaciones

nanoestructuras metálicas

síntesis, caracterización y aplicaciones

Gustavo López Téllez
Raúl Alberto Morales Luckie
Oscar Fernando Olea Mejía
Víctor Sánchez Mendieta
Jésica Trujillo Reyes
Víctor Varela Guerrero
Alfredo Rafael Vilchis Néstor



Universidad Autónoma del Estado de México



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · Caracas · México

© Gustavo López Téllez, Raúl Alberto Morales Luckie, Oscar Fernando Olea Mejía, Víctor Sánchez Mendieta, Jéssica Trujillo Reyes, Víctor Varela Guerrero, Alfredo Rafael Vilchis Néstor

Derechos reservados © 2013, Universidad Autónoma del Estado de México
Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados
Avenida Instituto Literario número 100 Oriente
C. P. 50000, Toluca de Lerdo
Estado de México – México

Esta edición:

© Reverté Ediciones, México D. F., 2013
ISBN: 978-607-7815-11-2

© Editorial Reverté, Barcelona, 2013
ISBN: 978-84-291-7972-9

DISEÑO DE LA CUBIERTA: David Kimura + Gabriela Varela
DISEÑO Y FORMACIÓN DE INTERIORES: Reverté-Aguilar, S. L.
CORRECCIÓN DE TEXTOS: Mariló Caballer Gil

Propiedad de:

REVERTÉ EDICIONES, S. A. DE C. V.
Río Pánuco, número 141. Col. Cuauhtémoc
Delegación Cuauhtémoc
C. P. 06500 México, D.F.
T: +(52) 55 5533-5658
F: +(52) 55 5514-6799
reverte@reverte.com.mx
www.reverte.com

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto 13-15, Local B
08029 Barcelona
España (*Spain*)
T: +(34) 93 419 33 36
F: +(34) 93 419 51 89
reverte@reverte.com
www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Impreso en España. *Printed in Spain*

ISBN: 978-607-7815-11-2
Depósito Legal: B. 13644-2013

Impresión de 1000 ejemplares

Impreso por Liberdúplex, S.L.U.
Barcelona – España

1398

Índice analítico

Prólogo	vii
Introducción	ix
Abreviaturas	xiii
Capítulo 1. Nanoestructuras metálicas	1
Capítulo 2. Síntesis de nanoestructuras por métodos físicos	17
2.1 Nanopartículas de plata soportadas en seda con propiedades antibacteriales para su uso como hilos de sutura	27
2.2 Materiales compuestos por una matriz polimérica con nanopartículas de plata como fuente dispersa: caracterización y propiedades tribológicas	37

Capítulo 3. Síntesis de nanoestructuras por métodos químicos	51
3.1 Síntesis y caracterización de nanocompositos de Fe-ácido polimetacrílico	59
3.2 Obtención de una nanoaleación estequiométrica de Fe-Cu	80
3.3 Remoción de colorantes de soluciones acuosas mediante nanopartículas metálicas (Fe, Cu, Ni) y un composito de caña de maíz y nanopartículas de Fe-Cu	95
3.4 Remoción de cromo (VI) de aguas contaminadas utilizando cáscara de naranja como soporte de nanopartículas de hierro y óxido de hierro (II)	119
Capítulo 4. Síntesis de nanoestructuras por métodos biológicos	145
4.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de metales nobles por biorreducción (sistema con <i>Opuntia ficus-indica</i>)	164
4.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de metales nobles por biorreducción (sistema con <i>Camellia sinensis</i>)	171
4.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de metales nobles por biorreducción (sistema con <i>Citrus paradisi</i>)	175
4.4 Preparación de nanocompositos por biorreducción	178
Conclusiones	189
Índice alfabético	195

Prólogo

La Nanotecnología es un área de la ciencia relativamente nueva. No obstante, una gran parte de la comunidad científica considera que es la base del desarrollo tecnológico de los próximos años. Dentro del campo de estudio de la nanotecnología encontramos las nanoestructuras metálicas. Estos nanomateriales presentan propiedades muy interesantes y diferentes a los materiales “en bulto” o a escala macroscópica; entre ellas, la conductividad eléctrica y las propiedades magnéticas, ópticas y de catálisis, propiedades que las hacen candidatas a innumerables aplicaciones en todos los campos de la tecnología.

Desafortunadamente, como suele suceder en muchos ámbitos de la ciencia y la tecnología, es la comunidad científica que estudia un área concreta quien conoce en exclusiva esa información. Por ello, nuestro grupo de investigación ha escrito este libro intentando cum-

plir dos objetivos principales: el primero, dar a conocer los últimos resultados de nuestras investigaciones con nanoestructuras metálicas y algunas de sus aplicaciones, dicha información va dirigida a la comunidad científica interesada en el área; el segundo objetivo es redactar un libro que sea útil para quienes estén interesados en esta ciencia aunque no tengan demasiada experiencia en el tema, para ello, cada capítulo cuenta con una parte introductoria en la que se presentan aspectos generales del tema que se trata. A su vez, se ha intentado emplear un lenguaje de fácil comprensión pero sin que se pierda la especificidad de cada tema.

Finalmente, los autores de este libro queremos agradecer a nuestra *alma mater*, la Universidad Autónoma del Estado de México, por el apoyo recibido para la publicación del mismo, esperando poder contribuir así al fortalecimiento del área científica.

Cuerpo Académico de Nanomateriales. Facultad de Química

Primavera del 2013

Introducción

El desarrollo de la tecnología siempre ha estado íntimamente relacionado con las necesidades del ser humano por controlar su entorno y los fenómenos naturales, esto con el objeto de lograr una mejor calidad de vida para las personas. Muchos de los descubrimientos científicos más importantes, como es el caso de las leyes de Newton o la teoría de la relatividad de Einstein, revolucionaron la tecnología dando paso a una nueva era, en la que todo se explica desde el principio fundamental de los átomos. Ello provocó que científicos como Richard Feynman, ganador del Premio Nobel de Física en 1965, empezaran a vislumbrar las posibilidades que presentaba la nanotecnología. Feynman mencionó que, al poder estudiar y entender el comportamiento de los átomos y las moléculas, se podrían interpretar de mejor manera los fenómenos en el universo, dando paso a la frase: “En el fondo hay espacio de sobra”.

Desde entonces hasta nuestros días, investigadores de todo el mundo han tratado de descifrar el universo nanométrico para explicar fenómenos en diferentes áreas; entre otras, la genética, la medicina, la química, la bioquímica y la ciencia de los materiales. Esta última llama la atención, ya que el estudio, el diseño, la creación, la síntesis, la manipulación y la aplicación de nuevos materiales han adquirido más relevancia en las últimas dos décadas, debido a que los materiales, cuando se encuentran a escala nanométrica modifican sus propiedades fisicoquímicas, aparte de que ofrecen diferentes ventajas en su aplicación.

Los nanomateriales han sido ampliamente estudiados en la industria privada y militar, especialmente en materiales cerámicos y polímeros, entre otros. Estos nanomateriales generalmente se clasifican en dos categorías: los fullerenos y las nanopartículas inorgánicas. Los fullerenos son una clase de alótropos de carbono, y estos incluyen a los nanotubos de carbono que despertaron un gran interés por sus propiedades eléctricas y por su potencial utilización en la medicina como fijadores de antibióticos en la estructura celular de algunas bacterias que presentaban resistencia a los mismos. En el caso de las nanopartículas inorgánicas, estas pueden ser sintetizadas utilizando metales semiconductores u óxidos. Este tipo de nanomateriales, especialmente las nanopartículas metálicas, resultan altamente interesantes para grupos de investigación de todo el mundo, por las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y químicas que aportan. Hoy en día existen diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas, estos pueden ser físicos, químicos y biológicos. Dentro de los métodos físicos, entre otros, se encuentran el aleado mecánico, el desbaste iónico, el método de Joule, el método de dispersión de átomos metálicos solvatados o la ablación láser. Todos estos métodos se explicarán con mayor detalle en el capítulo 2 de este libro; además a algunos de estos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas se les dio una aplicación (por ejemplo, las nanopartículas de plata pueden utilizarse como agentes antimicrobianos en hilos de sutura) e igualmente se estudiaron sus propiedades tribológicas. En cuanto a los métodos químicos, entre

Introducción

otros, se puede mencionar la microemulsión, la reducción química de sales metálicas, el método electroquímico o el método de sol-gel; métodos que se abordarán con mayor detalle en el capítulo 3; algunas de sus aplicaciones son en la remoción de colorantes textiles y en la reducción de Cr(VI) en medio acuoso. Finalmente, en el capítulo 4 se analizará ampliamente la síntesis de nanopartículas de metales nobles por biorreducción.

Abreviaturas

C_f	Concentración final de soluto
C_o	Concentración inicial de soluto
DRX, XRD	Difracción de rayos X
EDS	Análisis elemental por dispersión de energía de rayos X
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
ICP	Plasma inductivamente acoplado
MEB, SEM	Microscopia electrónica de barrido
MET, TEM	Microscopia electrónica de transmisión
nm	Nanómetro

NP	Nanopartícula
NP's	Nanopartículas
r²	Coefficiente de correlación
UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
$\lambda_{\text{máx}}$	Longitud de onda máxima de absorción

Capítulo 1

Nanoestructuras metálicas

La Nanotecnología ha tenido un desarrollo vertiginoso en los últimos años debido a que describe la creación y la explotación de materiales con características estructurales controladas, con al menos una dimensión en el rango nanométrico. La nanotecnología presenta un enorme potencial de aplicaciones en diferentes áreas científicas y tecnológicas; por ello, uno de sus objetivos es la obtención de nanopartículas de diversos elementos metálicos con formas y tamaños diferentes, puesto que presentan propiedades ópticas (Fendler y Hutter, 2004), electrónicas (Sudrik *et al.*, 2006), magnéticas (Sun *et al.*, 2000) y catalíticas (Sudrik *et al.*, 2006) únicas. Cabe resaltar que, al manipular las sustancias, las partículas y los compuestos en la escala nanométrica, sus propiedades físicas y químicas se alteran significativamente, lo que crea una perspectiva completamente nueva para el diseño de materiales novedosos.

No obstante, en los últimos veinte años se ha incrementado el interés por la Nanoquímica, ciencia que se encarga de estudiar y generar nuevas rutas sintéticas para la producción de *building blocks* de diferente tamaño (dentro de la escala nanométrica) y para estudiar su forma, composición, superficie estructural, carga y funcionalidad, o para la construcción de procesos de autoensamblaje espontáneos dirigidos por patrones de superficie definidos química o litográficamente; estos pueden formar arquitecturas que actúan en una función inteligente y que auguran un uso particular (Wilson *et al.*, 2002). Para la formación de nanopartículas se puede utilizar el método de reducción de sales metálicas con un agente reductor sintético o con un biorreductor, otra alternativa es utilizar surfactantes para su formación. También existen técnicas físicas, como la ablación láser o el depósito por vapor reactivo, entre otras; todas estas técnicas se utilizan en un método general conocido como “bottom-up”, en el que las nanoestructuras se van formando átomo por átomo hasta llegar a materiales con dimensiones nanométricas (Kenneth, 2001). Otro método general es el conocido como “top-down”, donde materiales macroscópicos son fraccionados hasta llegar a la escala nanométrica; dentro de este grupo se encuentran el pulido mecánico y la molienda mecánica.

La nanoquímica en los nanomateriales

Las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras son muy diferentes de las moléculas y los materiales macroscópicos que tienen la misma composición química. Estas diferencias están relacionadas con la estructura espacial y las formas, con los cambios de fase, las energías, la estructura electrónica, la reactividad química y las propiedades catalíticas de sistemas grandes y finitos, y con sus arreglos.

Las nanoestructuras constituyen un puente entre las moléculas y los sistemas macroscópicos individuales; son una nueva clase de materiales en los que por lo menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. Las nanoestructuras individuales incluyen clusters, puntos cuánticos, nanocristales, nanoalambres y nanotubos; mientras que el conjunto de nanoestructuras involucra arreglos, ensamblajes y superredes de nanoestructuras individuales.

El control sobre el tamaño y la forma cuando son nanopartículas aisladas es interesante por su organización, especialmente aquellos que son capaces de autoensamblarse en arreglos bien ordenados. Estas organizaciones pueden exhibir propiedades muy diferentes de aquellas individuales. La tabla 1.1 enlista las dimensiones típicas de los nanomateriales.

Según el número de dimensiones que se encuentran en el régimen nanométrico, los nanomateriales pueden clasificarse en cuatro tipos básicos:

- a. Materiales de **dimensión cero** (0D), en donde las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico. A esta corresponden las nanopartículas < 10 nm, conocidas también como “puntos cuánticos”.
- b. De **una dimensión** (1D), teniendo una longitud variable, conservan una sola dimensión en el régimen de nanómetros, como es el caso de los nanoalambres y los nanotubos.



Tabla 1.1. Nanoestructuras y sus ensamblajes (Kenneth, 2001)

Nanoestructuras y sus combinaciones		
Nanoestructura	Tamaño	Material
Clusters, nanopartículas, puntos cuánticos	Radio 1-10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, materiales magnéticos
Otras nanopartículas	Radio 1-100 nm	Cerámicos, óxidos
Nanobiomateriales	Radio 5-10 nm	Membranas proteínicas
Nanocables	Diámetro 1-100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
Nanotubos	Diámetro 1-100 nm	Carbono, BN, GaN
Nanobiorrodillos	Diámetro 5 nm	ADN
Arreglos bidimensionales de nanopartículas	Área varios nm^2 - μm^2	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Superficies y películas delgadas	Espesor 1-100 nm	Aislantes, metales, semiconductores, ADN
Superredes tridimensionales de nanopartículas	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos

- c. De **dos dimensiones** (2D), con áreas de tamaño indefinido pero manteniendo su espesor < 100 nm, como en el caso de las películas delgadas.
- d. De **tres dimensiones** (3D), en la que los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas (Sun *et al.*, 2000).

Nanopartículas metálicas

Dentro de las nanoestructuras metálicas, las más comunes y más utilizadas hasta la fecha son las nanopartículas, debido a la relativa facilidad con la que se obtienen y a la posibilidad de controlar su tamaño y forma. Una nanopartícula está definida como la unidad más pequeña que aún puede comportarse como una unidad completa en términos de propiedades y transporte. Tiene, por lo menos, una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm. A medida que se aproximan al intervalo de 1 a 10 nm, los efectos de tamaño y superficie se hacen más evidentes. Esto tiene implicaciones que pueden manifestarse en sus propiedades magnéticas, en la conducción electrónica, en la temperatura de fusión o en la reactividad química, entre otras. Es posible controlar dichas propiedades selectivamente por la modificación de su tamaño, su morfología y su composición (Schybert, 2000; Xiong *et al.*, 2001).

Estas nuevas partículas tienen propiedades mejoradas o completamente diferentes de las de su materia de origen, lo que abre la posibilidad de diseñar sistemas con unas propiedades específicas. Muchas aplicaciones de las nanopartículas se están desarrollando actualmente en diversos campos del conocimiento: mejoramiento de imágenes, marcadores biológicos, biobactericidas, celdas solares, cristales fotónicos y otras.

El primer objeto en el que se utilizaron nanopartículas metálicas fue el *Lycurgus calice* del siglo xv, en Roma: contenía nanopartículas de oro (Lee y Stephens, 1976). Los pigmentos mayas que datan del siglo xi en las ruinas de Chichén Itzá, contienen nanopartículas de hierro y cromo (Yacaman *et al.*, 1996). A principios del siglo xvi fue conocido el obscurecimiento de compuestos de plata debido a la luz; sin embargo, no fue hasta el siglo xix cuando, con el trabajo de Fox-Talbot y Dagerre (Turner, 1987), se utilizó el haluro de plata en forma de nanopartículas en la fotoquímica y la fotografía. También se han empleado nanopartículas de oro en el moldeo del vidrio, más conocido como “ruby glass” (Searle, 1989).

En 1856, Michael Faraday postuló que el color del *ruby glass*, así como el de la solución acuosa del oro (mezclado con SO_3), se debía a las pequeñas partículas dispersadas en el sólido y la solución (Williams, 1971). George Gabriel Stokes estuvo en desacuerdo, argumentando que el oro se tornaba púrpura cuando se oxidaba. A pesar de esto, Faraday se hizo famoso por su método de descargas eléctricas para preparar las soluciones coloidales de oro (Faraday, 1857).

No obstante, el primer intento de cuantificar teóricamente la descripción de los colores de las nanopartículas metálicas se llevó a cabo en 1904 con el trabajo de Maxwell y Garnett (Maxwell-Garnett, 1904), quienes desarrollaron la expresión de “polarización para partículas esféricas” derivada de Rayleigh y Lorenz, la cual sirvió para definir las constantes ópticas. La teoría de Maxwell y Garnett se aplica solo para partículas cuyas dimensiones son despreciables en comparación con la longitud de onda de la luz incidente. Así, esta teoría atribuye el cambio de color al espaciado entre las partículas, y no a su tamaño.

Durante la primera mitad del xx, el interés científico por las nanopartículas metálicas no se limitó a sus propiedades ópticas, abarcó también el estudio de su estabilidad coloidal y su nucleación (Weiser, 1933). La aplicación de nanopartículas coloidales de plata fue objeto de una gran discusión, antes de los medicamentos con grupos sulfas en 1930. El uso de metales coloidales para fines histológicos como agentes de tinción empezó en 1960 y se expandió rápidamente con el uso del microscopio electrónico en el campo de la biología celular (Handley, 1989).

A finales de los años setenta, Goad y Moskovits demostraron que los colores observados en los poros de óxido de aluminio se debían a la resonancia de plasma de las partículas de metal que estaban depositadas en la película de este óxido. En 1980, Andersson, Hunderi y Granqvist discutieron sobre la aplicación de nanopartículas metálicas compuestas con alúmina anódica para formar películas y, utilizando la teoría de Maxwell-Garnett, predijeron el espectro de absorción y emisión de estas nanopartículas (Anderson *et al.*, 1980).

Igualmente, a principios de los años ochenta (Niklasson, 1988) se estudiaron las nanopartículas metálicas para su aplicación en celdas solares.

A mediados de los setenta y principios de los ochenta se descubrió el efecto de la dispersión Raman mejorada en superficies (SERS, por sus siglas en inglés), lo que significó un gran cambio en las propiedades físicas y ópticas de las nanopartículas metálicas (Kerker, 1990; Chang, 1982; Fleischmann *et al.*, 1974). El descubrimiento de la conexión entre las mejoras electromagnéticas y la resonancia de plasmones provocó un gran interés en investigadores teóricos y experimentales que se dedicaban a estudiar nanopartículas metálicas con diferentes geometrías, esto marcó el principio de importantes avances en sus propiedades ópticas (Moskovits, 1978).

Ya en la década de los años noventa, algunos de los avances en la síntesis de nanopartículas metálicas fueron inspirados por el fenómeno de la cuantización en el tamaño, principalmente para semiconductores (Henglein, 1988). Sus aplicaciones potenciales en fotocatalisis y en componentes electrónicos fue un detonante para que se desarrollaran nuevas tecnologías (Gratzel, 1983).

Aplicaciones de las nanopartículas metálicas

La aplicación de las propiedades de las nanopartículas metálicas puede clasificarse en dos categorías: las propiedades mejoradas y las propiedades únicas. El grupo de propiedades mejoradas abarca aquellas aplicaciones que ya han sido imaginadas pero que pueden beneficiarse del uso de nanocristales en términos del tamaño o el área superficial. Muchos de estos tipos de aplicaciones han encontrado un casi inmediato éxito comercial y han abierto la puerta a otros usos. El grupo de aplicaciones únicas es un conjunto más pequeño, pero con un mayor potencial. Las propiedades de las nanopartículas incluyen efectos de confinamiento cuántico, electrónicos, ópticos, de superparamagnetismo y superplasticidad, por citar algunos. Hasta la fecha, estos han creado buenas oportunidades comerciales, pero

su aceptación e interés siguen creciendo (Wilson *et al.*, 2002; Suslick *et al.*, 1996; Sun *et al.*, 2000).

Las aplicaciones actuales abarcan los siguientes campos, aunque no están limitadas a ellos:

- ▷ **Materiales aislantes térmicos.** Los materiales sintetizados por la técnica de sol-gel resultan ser aerogeles. Como estos son porosos y el aire está atrapado en sus intersticios, se pueden usar para el aislamiento de habitaciones; de esta manera se reduce drásticamente tanto el calentamiento como el enfriamiento, por lo que disminuye el consumo de energía, y simultáneamente la contaminación ambiental.
- ▷ **Máquinas herramienta.** Las herramientas de corte son mucho más duras, resistentes al desgaste y a la erosión y tienen un mayor periodo de vida útil.
- ▷ **Materiales cerámicos.** Algunos cerámicos pueden ser presionados y sinterizados en varias formas a temperaturas significativamente más bajas para producir objetos sólidos más flexibles; algo que sería muy difícil, si no imposible, en los mismos cerámicos convencionales, aún a temperaturas altas.
- ▷ **Óptico y electrónico.** La resolución de un televisor o un monitor depende en gran medida del tamaño del píxel. Compuestos esencialmente por materiales llamados “fósforos”, los píxeles brillan cuando chocan con un torrente de electrones en el interior de un tubo de rayos catódicos. La resolución mejora cuando los píxeles, o los fósforos, son más pequeños (Yokota *et al.*, 2007).
- ▷ **Imanes de alto potencial.** La fuerza de un imán aumenta con el incremento del área superficial por unidad de volumen. Sus aplicaciones típicas involucran alternadores para automóviles, instrumentos analíticos ultrasensibles, motores de barcos, etc.
- ▷ **Térmica.** Los motores automotrices desperdician parte de la energía térmica generada por la máquina. Para evitar tal derroche, los

cilindros de las máquinas (sus revestimientos) son recubiertos con cerámicos nanocristalinos, de manera que conservan el calor con más eficacia y como resultado se obtiene una combustión más completa y eficiente.

- ▷ **Aeronaves.** Los componentes hechos de nanomateriales son más fuertes y pueden operar a temperaturas más altas, lo cual significa que las aeronaves volarán más rápido y de forma más eficaz usando la misma cantidad de combustible.
- ▷ **Fármacos.** Es posible producir nuevos medicamentos en estado sólido al generarlos en forma de nanopartículas, cuyas altas áreas superficiales permiten que se solubilizan en la corriente sanguínea donde micro o macropartículas no pueden. Ya que más de un 50 % de nuevas formulaciones de medicamentos no se llevan al mercado a causa de problemas de solubilidad, esta simple transformación en forma nanométrica abre nuevas posibilidades de síntesis de medicamentos.
- ▷ **Magnético.** Los campos del audio y el videograbado dependen de las propiedades magnéticas y ópticas de finas partículas. Avances más profundos se realizarán con menores tamaños de partícula y con el control de la coercitividad magnética y de la absorción óptica, de manera que medios de más alta densidad de almacenamiento serían posibles (Hisada *et al.*, 2011).
- ▷ **Refrigeración magnética.** Sobre la aplicación de un campo magnético, la entropía de una especie magnética cambia y, si se mantienen condiciones adiabáticas, la aplicación del campo resulta en un cambio de temperatura. Este ΔT es el efecto magnetocalórico, y la base de refrigeradores de nanopartículas magnéticas sin necesidad de fluidos de refrigeración proporcionaría enormes beneficios para la sociedad y el ambiente.
- ▷ **Metales.** Cuando los metales nanoparticulados son comprimidos contra objetos sólidos, exhiben una dureza superficial inusual, algunas veces tan alta como cinco veces la del metal másico-volumétrico normal (Luvchik *et al.*, 2008).

- ▷ **Celdas solares.** Las nanopartículas semiconductoras con brechas de energía dependientes del tamaño son importantes en el diseño de celdas solares más eficientes, sobre todo para producción de electricidad e hidrógeno (electrólisis del agua) (Lu *et al.*, 2011).
- ▷ **Fotoquímica.** La fotoexcitación de finas partículas de semiconductores conduce a los pares electrón-hueco, que son útiles para la oxidación y la reducción de contaminantes en un medio acuoso.
- ▷ **Catalítico.** La creciente proporción de átomos superficiales con la disminución del tamaño de partícula, comparada con los metales en bulto, hace que las pequeñas partículas metálicas se conviertan en catalizadores altamente reactivos (González *et al.*, 2011).
- ▷ **Polímeros mejorados.** Cuando se adicionan nanopulvos a matrices poliméricas hay un efecto de fortalecimiento tal que la resistencia del nanocomposito es altamente incrementada. Pueden crearse materiales más fuertes, ligeros, resistentes al desgaste, recubrimientos más duros, plásticos retardantes al fuego, etc. (Park *et al.*, 2011).
- ▷ **Pinturas autolimpiables.** Cuando las pinturas son dopadas con nanopartículas absorbentes de luz, se produce un mecanismo de fotooxidación de materiales orgánicos adheridos a la pintura.
- ▷ **Industria automotriz.** En este ámbito, la nanotecnología se emplea para reforzar los parachoques, debido a su potencial para incrementar la resistencia y la capacidad de absorción de los materiales, y también para mejorar las propiedades adhesivas de la pintura.
- ▷ **Sector textil.** La nanotecnología añade a los tejidos propiedades “inteligentes”: existen proyectos de productos textiles con funcionalidades electrónicas, tales como sensores que supervisen el comportamiento corporal, mecanismos de autorreparación, etc.
- ▷ **Sector energético.** La nanotecnología es clave en la fabricación de nuevos tipos de baterías con una duración mucho más prolongada, en la fotosíntesis artificial para la generación de energía limpia o en

el ahorro energético que supone el uso de materiales más ligeros y de circuitos más pequeños.

- ▷ **Industria cosmética.** Se realizan aplicaciones contra las arrugas basadas en liposomas que transmiten los fármacos a través de la piel, o incluso polvos de maquillaje que son nanopartículas que modifican el reflejo de la luz, para impedir que se aprecie la profundidad de las arrugas.

Según un informe (Prasshant *et al.*, 2008) de un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto, en Canadá, las diez aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología son:

- ▷ Almacenamiento, producción y conversión de energía.
- ▷ Producción agrícola.
- ▷ Tratamiento y remediación de aguas.
- ▷ Diagnóstico y control de enfermedades.
- ▷ Sistemas de administración de fármacos.
- ▷ Procesamiento de alimentos.
- ▷ Remediación de la contaminación atmosférica.
- ▷ Construcción.
- ▷ Monitorización de la salud.
- ▷ Detección y control de plagas.
- ▷ Informática.

Con estos antecedentes se hace patente la importancia de las nanopartículas metálicas y su participación en el impulso y el desarrollo de la tecnología actual. De modo que, en los capítulos siguientes, se plasman diferentes métodos para su síntesis, así como algunas de las aplicaciones más recientes que ha llevado a cabo el Cuerpo Académico de Nanomateriales de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.

Bibliografía

- ANDERSSON, A., O. H., GRANQVIST, C. G. (1980). Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *J. Appl. Phys.* 51,754.
- CHANG, R. K. (1982). *Surface Enhanced Raman Scattering*. Ed. Plenum Press, New York.
- FARADAY, M. (1857). *Experimental Relations of gold (and Other Metals) to Light*, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 147, 1857.
- FENDLER, E. H. y HUTTER, E. (2004). *Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance*. *Adv. Mater*, 16, 1685.
- FLEISCHMANN, M., P. J. H., MCQUILLAN, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* 26, 163-166.
- GONZÁLEZ, I., DE JESÚS, J., CAÑIZALES, E. (2011). Bamboo-shaped carbon nanotubes generated by methane thermal decomposition using Ni nanoparticles synthesized in water-oil emulsions. *Micron*, 42 (8), 819-825.
- GRATZEL, M. (1983). *Energy resources through photochemistry and catalysis*. Academic Press, New York.
- HANDLEY, D. A. (1989). *Colloidal Gold. Principles methods and Applications*. Academic Press, San Diego.
- HENGLEIN, A. (1988). Small- particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews*, 89, (8), 1861-1873.
- HISADA, D., FUJIWARA, Y., SATO, H., JIMBO, M., KOBAYASHI, T., HATA, K. (2001). Structure and magnetic properties of FeCo nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 (24), 3184-3188.
- JOSE-YACAMAN, M., L. R., ARENAS, J., PUCHE, M. C. S. (1996). *Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material*. *Science*, 273, 223-230.
- KENNETH, K. (2001). *Nanoscale materials in chemistry*. Ed. Wiley-Interscience, New York.
- KERKER, M. (1990). *Selected Papers on Surface-Enhanced Raman Scattering, Dellingham: SPIE Optical Engineering press*, Bellingham, WA.
- LEE, L., G. S., STEPHENS, F. (1976). *Stained Glass*. Ed. Wiley-VCH, New York.
- LU, L. L., LI, R. J., PENG, T. Y., FAN, K., DAI, K. (2001). Effects of rare earth ion modifications on the photo electrochemical properties of ZnO-based dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy*, 36 (12), 3386-3393.

- LUVCHIK, E., CALDERON-MORENO, J. M., VEGLIO, N., TAMARIT, J. L. I., GEDANKEN, A. (2008). Trapping metallic liquid mercury in a carbon shell by the decomposition of dimethyl mercury. *Advanced Materials*, 20 (5).
- MAXWELL-GARNETT, J. C. (1904). *Model for the investigated samples of optical properties in the particles size and the light diffraction*. Philos. Trans. R. Soc. London A 203:385.
- MOSKOVITS, M. (1978). Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals. *J. Chem. Phys.*, 69, 4159.
- NIKLISSON, G. A. (1988). CoAl₂O₃ Selective absorbing films: structure and effective medium theory for the optical properties. *Solar Energy Mater*, 17, 217-226.
- PARK, S. H., LEE, S. G., KIM, S. H. (2011). Thermal Decomposition Behavior of Carbon Nanotube Reinforced Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (3), 2060-2070.
- PRASHANT M., NISHAK, R., SUDESH KUMAR Y. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 507-517.
- SCHYBERT, U., H., N. (2000). *Synthesis of inorganic materials*. Wiley-VCH Austria.
- SEARLE, A. B. (1989). Metal Nano Particles Synthesis Characterization and Applications, Colloidal Gold, San Diego. *Academic Press* (vol. 1).
- SUDRIK, S. G., N. K. C., CHAVAN, V. B., CHAVAN, S. P. (2006). Silver nanocluster Redox-Couple-Promoted Nanoclassical Electron Transfer: An Efficient Electrochemical Wolff Rearrangement of α -Diazoketones. *Chem. Eur. J.*, 12, 859-864.
- SUN, S., MURRAY, C. B., WELLER, D. (2000). Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Super lattices. *Science*, 28 (5460), 1989-1992.
- SUSLICK, K. S., M. F., HYEON, T. (1996). Sonochemical Synthesis of Iron Colloids. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (47), 11960-11961.
- TURNER, P. (1987). *History of Photography*. Ed. Exeter.
- WEISER, H. B. (1933). *Inorganic Colloid Chemistry*. Wiley (vol. 1), New York.
- WILLIAMS, L. P. (1971). The selected correspondence of Michael Faraday. *London: Cambridge University Press* (vol. 2).
- WILSON, M. K., KANNANGARA, SMITH, GEOFF, SIMMONS, MICHALLE, RAGUSE, BRUKHARD (2002). *Nanotechnology basic science and emerging technologies*. Ed. Chapman and Hall/CRC, Washington, D.C.

Capítulo 1. Nanoestructuras metálicas

- XIONG, G. M., ZHENHONG, XU, MING, CUI, SHUFAN (2001). Preparation and Magnetic Properties of CoCrFeO_4 . *Chemistry of materials*, 13 (6), 1943-1945.
- YOKOTA, Y., UENO, K., MIZEIKIS, V., JUODKAZIS, S., SASAKI, K., MISAWA, H. (2007). Optical characterization of plasmonic metallic nanostructures fabricated by high-resolution lithography. *Journal of Nanophotonics* 1, DOI:10.1117/1.2832749.

Capítulo 2

Síntesis de nanoestructuras por métodos físicos

En las últimas décadas se han desarrollado un gran número de métodos para la preparación de nanopartículas. Generalmente, existen dos rutas para la preparación de nanopartículas metálicas:

1. Por una parte, los métodos que reducen partículas macroscópicas a tamaño nanométrico, generalmente definidos con el término en inglés “top-down”, que hace referencia al inicio desde un tamaño grande para llegar a uno pequeño. Esta ruta no es demasiado satisfactoria para la preparación de partículas homogéneas en forma y tamaño; aparte de que los tamaños de partícula muy pequeños (menores a 10 nm) son especialmente difíciles de obtener.
2. Por otra parte, existen procedimientos que son mucho más satisfactorios para generar partículas uniformes, frecuentemente de distintos tamaños, formas y estructuras, generalmente definidos con el término en inglés “bottom-up”, que hace referencia al proceso inverso del antes mencionado. Estos métodos se inician con átomos que se agregan en una solución o en fase gaseosa para formar partículas de tamaño nanométrico.

Existen básicamente tres amplias áreas de métodos sintéticos para obtener materiales nanoestructurados: métodos físicos, métodos químicos y métodos biológicos.

Los métodos físicos se caracterizan por ser procesos en los que no hay transformaciones químicas, normalmente se comienza con el material del cual se quieren obtener las nanopartículas.

Los métodos químicos conllevan reacciones químicas, generalmente de reducción de iones metálicos para la formación de nanopartículas metálicas o de polimerización de óxidos metálicos para obtener nanopartículas de óxidos metálicos, como es el caso del método de sol-gel.

Los métodos biológicos son aquellos que emplean algunos organismos vivos, como los hongos o incluso las lombrices de tierra.

Entre la amplia variedad de métodos físicos existentes, este capítulo tratará sobre los más comunes y empleados actualmente, aun-

que está claro que continuamente se desarrollan nuevos métodos de obtención de nanopartículas metálicas.

Aleado mecánico

Este proceso involucra la deformación, la fractura y la soldadura de partículas finas que están sujetas a una molienda constante. Por este método es posible obtener nanopartículas de un elemento (normalmente, metálico), aunque su uso más interesante es el de la creación de aleaciones metálicas de tamaños nanométricos que por métodos convencionales de fundición serían imposibles de obtener.

La formación de nanopartículas de aleaciones metálicas se lleva a cabo mediante el uso de una fuerza mecánica externa. Así, la combinación de dos o más metales a nivel atómico en estado sólido se realiza por la acción de fuerzas de compresión que actúan en los granos de los elementos que se van a mezclar. De esta manera, existe difusión intermetálica a nivel atómico “en frío”, cuya energía de activación es proporcionada mecánicamente durante la molienda (Guerrero, 1999).

Para el aleado mecánico, en la práctica, se requiere un molino de alta energía. Este molino puede ser un molino horizontal de bolas o un molino atricionador, etc. El medio de molienda se elige según el tipo de material que se vaya a utilizar. Es común utilizar bolas de acero al carbón o de acero inoxidable para muestras de una dureza relativamente baja, pero para muestras de mayor dureza es necesario emplear bolas más duras, como el nitruro de carbono.

Algunas ventajas importantes de este método son:

- ▷ Se obtienen aleaciones a nivel atómico debido a la difusión en frío.
- ▷ Se obtienen materiales con baja contaminación.
- ▷ Se trata de procesos en frío que no requieren un calentamiento para materiales de alto punto de fusión.

Algunas desventajas del método son:

- ▷ Se produce algo de contaminación proveniente del medio de molienda.
- ▷ Hay un control limitado en la forma, el tamaño y la dispersión de las partículas.
- ▷ Es necesario controlar la atmósfera de trabajo en caso de que las nanopartículas de interés se oxiden fácilmente (esto sucede con muchos metales).

Desbaste iónico

Existen varias modalidades de este método de producción de nanopartículas, pero todas comparten el mismo fundamento. Se comienza con un material sólido (blanco o *target*), el cual es bombardeado por un haz de iones dentro de una cámara de vacío. Los iones cuentan con la suficiente energía cinética para desprender los átomos de la superficie del material bombardeado, los mismos que viajan en fase gas (Torres *et al.*, 2008).

Los átomos desprendidos viajan a través de la cámara de vacío, donde interaccionan unos con otros para formar agregados de átomos (en un principio, los mismos que van creciendo por nucleación) con otros átomos cercanos hasta convertirse en nanopartículas estables.

El método más común de desbaste iónico consiste en dejar que las nanopartículas formadas se depositen en toda la cámara de vacío y después se remueven con algún disolvente.

Un método alternativo consiste en que, en la misma cámara de vacío donde se hace el desbaste iónico, se adiciona un flujo constante de gas que arrastra el material removido hacia una segunda cámara de vacío mayor por diferencial de presión. En el camino, el material se agrega en nanopartículas, cuyas características se pueden regular en función de los parámetros experimentales (presión, tem-

peratura de la cámara, voltaje de alimentación, etc.). A su vez, las nanopartículas van cargadas eléctricamente, por el mismo proceso de fabricación, de modo que pueden ser dirigidas por campos eléctricos y enfocadas hasta el sustrato donde serán depositadas. Este método es útil cuando el sustrato sirve como matriz en la que se van insertando las nanopartículas y así se va formando un material compuesto. También sirve para realizar un posterior recubrimiento de las partículas que las proteja del ambiente cuando sean expuestas a la atmósfera.

Este método presenta varias desventajas importantes que lo hacen poco atractivo, sobre todo para su uso comercial. Destacan las siguientes:

- ▷ La cantidad de material convertido en nanopartículas es mínimo.
- ▷ Es difícil recuperar las nanopartículas depositadas en la cámara de vacío o en los sustratos.
- ▷ Al trabajar con alto vacío son imprescindibles costosos equipos, como cámaras y bombas de vacío, además de todos los accesorios que ello involucra (sellos, tubería especializada, etc.).

Método de Joule, calentamiento-condensación en gas inerte

Un material precursor, ya sea un metal o un compuesto, cuya presión de vapor es alta, es evaporado por un calentamiento mediante resistencias en un crisol a una temperatura de evaporación que corresponde a la presión en la cámara, donde un gas inerte se mantiene a baja presión, usualmente por debajo de 1 atm. Los átomos evaporados experimentan un rápido enfriamiento a través de colisiones con el gas inerte, lo cual inicia un alto grado de supersaturación, cuyo resultado es la nucleación. La razón para usar una relativamente alta presión de un gas inerte es que las frecuentes colisiones con los átomos del gas disminuyen la difusión de los átomos

lejos de la región de fuente. Si la difusión no se limita lo suficiente, la supersaturación no se lleva a cabo y los átomos o clusters pequeños solo quedan depositados sobre la superficie colectora.

La formación de pequeños clusters de tamaños equitativos por nucleación homogénea se produce cerca de la fuente de vaporización. Más lejos de la fuente, los clusters crecen principalmente por condensación cluster-cluster para dar nanopartículas con una distribución de tamaño más amplia. La convección del flujo de gas inerte entre la región caliente y la superficie fría lleva a las nanopartículas al colector frío, donde son recaudadas. La convección se puede combinar con un flujo dirigido de gas inerte. Al final del proceso, las partículas se raspan desde el colector frío y se vierten a través de un embudo.

Las ventajas que ofrece este método son:

- ▷ No se generan subproductos en el proceso.
- ▷ Se puede obtener una cantidad considerable de nanopartículas.

Existen también desventajas considerables, entre las que se encuentran:

- ▷ Se requiere un control muy preciso del flujo de gas inerte.
- ▷ Al emplearse sistemas de vacío, la operación suele resultar costosa.
- ▷ Solo se pueden evaporar materiales con alta presión de vapor.
- ▷ La colección de las nanopartículas no es fácil, ya que estas tienden a sinterizar en frío por su tamaño pudiendo generarse micropartículas.

En el caso de nanopartículas metálicas es necesario un cuidado extra para su almacenamiento y manejo, para evitar la oxidación a la hora de exponerlas al ambiente.

Método de dispersión de átomos metálicos solvatados

En este método, el metal es vaporizado y codepositado en un disolvente orgánico congelado a la temperatura del nitrógeno líquido, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. De esta manera, los átomos o los pequeños clusters metálicos quedan atrapados en una matriz orgánica sólida y se evita su nucleación y aglomeración hacia el metal en bulto. Tras un calentamiento a temperatura ambiente, se producen partículas ultrafinas y altamente reactivas.

Generalmente, un lento calentamiento de la matriz o el uso de disolventes más polares deriva en partículas más pequeñas, cuyo tamaño y distribución es usualmente menor que el obtenido por las técnicas de condensación en gas inerte.

Entre las ventajas de este método se pueden mencionar las siguientes:

- ▷ No existen subproductos ni impurezas.
- ▷ Al calentar el solvente se obtiene una solución de nanopartículas que se puede exponer al ambiente sin que ocurra la oxidación de las partículas.
- ▷ Se pueden formar soluciones de cualquier solvente.

Este método también presenta algunas desventajas, entre las que se encuentran:

- ▷ Se requieren cuidados inherentes a las bajas temperaturas que se emplean.
- ▷ El costo de operación puede ser alto y siempre hace falta un suministro de nitrógeno líquido para solventes con bajo punto de fusión.

Ablación láser

Esta técnica consiste en hacer incidir un láser de alta potencia de manera pulsada sobre la superficie de un blanco sólido. Si la energía del pulso láser y el grado de focalización son los adecuados, la densidad de energía (energía por unidad de área) depositada sobre el blanco puede ser la suficiente para elevar su temperatura varios miles de grados centígrados y evaporar el material del blanco hasta llevarlo al estado de plasma. Dicho plasma se propaga en dirección perpendicular a la superficie del blanco. Una aplicación común es la formación de películas delgadas cuando el plasma viaja hasta un sustrato y se deposita continuamente pulso por pulso (Nolte *et al.*, 1997).

Una variación de esta técnica es colocar el blanco dentro de un líquido, de manera que el plasma generado se condense inmediatamente en el líquido en forma de nanopartículas (figura 2.1). De esta forma se obtienen directamente nanopartículas en un medio líquido, dispersas en todo el medio y libres de subproductos, por lo que se evita la oxidación en caso de metales altamente oxidables, como el

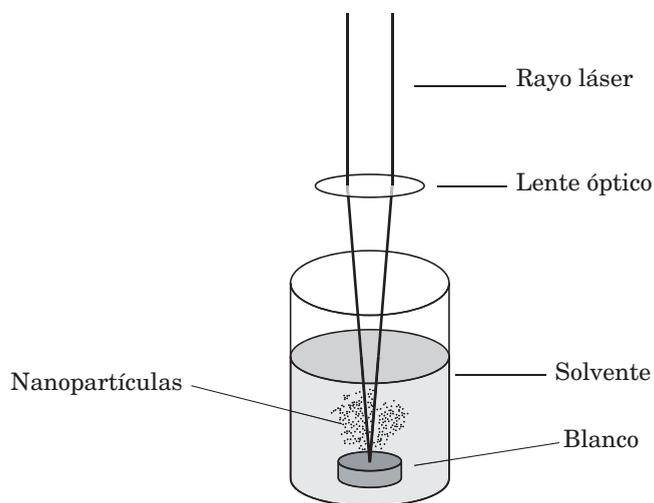


Figura 2.1. Ablación láser en un medio líquido

hierro. Una característica que debe tener el líquido empleado es la transparencia a la longitud de onda del láser usada, condición que cumplen muchos líquidos, como el agua o el etanol, que son además disolventes amigables con el ambiente. Este método se ha aplicado para obtener nanopartículas de oro y plata, que son muy comunes y útiles por sus características ópticas, antibacterianas y catalíticas (Tarasenko *et al.*, 2006; Jiménez *et al.*, 2007).

El método de ablación láser en un medio líquido presenta grandes ventajas respecto a otros métodos, entre las cuales destacan las siguientes:

- ▷ Al pasar de un material sólido directamente a las nanopartículas, estas se obtienen libres de contaminantes o de subproductos químicos.
- ▷ Se puede ablacionar una gran cantidad de sólidos.
- ▷ Se puede emplear una amplia gama de líquidos, dependiendo del uso que se quiera dar a las nanopartículas (catálisis, óptica, etc.).
- ▷ El proceso completo se lleva a cabo a presión y a temperatura ambiente, por lo que el costo de operación es muy bajo.
- ▷ Las nanopartículas formadas no requieren agentes superficiales pasivantes, ya que el medio líquido las protege de la oxidación.
- ▷ En muchas ocasiones las “soluciones” de nanopartículas son estables y pueden durar durante semanas o meses sin ningún agente antes de que se formen aglomerados y precipiten.

Por el contrario, algunas desventajas que presenta este método son:

- ▷ Se requiere una inversión inicial considerable para la adquisición del láser y de los componentes ópticos necesarios aunque, una vez adquiridos, los costos de operación son mínimos.

- ▷ La cantidad de nanopartículas generadas depende del tiempo de ablación, por lo que para obtener las cantidades requeridas se pueden realizar experimentos con tiempos largos.

A continuación se presentan resultados recientes de investigaciones que realiza el Cuerpo Académico de Nanomateriales de la Universidad Autónoma del Estado de México. Se discuten algunas aplicaciones en el área biomédica con composites que tienen propiedades antibacterianas, así como el área de la tribología, involucrando la obtención de nanopartículas metálicas por el método de ablación láser en un medio líquido y su aplicación en sistemas tanto naturales como sintéticos.

2.1 Nanopartículas de plata soportadas en seda con propiedades antibacterianas para su uso como hilos de sutura

Introducción

Algunas de las propiedades de las nanopartículas se aprovechan en el área biomédica para aplicaciones muy específicas. Por ejemplo, las nanopartículas de óxido de hierro se utilizan para mejorar imágenes de resonancia magnética nuclear (RMN) de tumores de cáncer (Lee *et al.*, 2006). Se unen las nanopartículas al tumor con un péptido, y las propiedades magnéticas de estas hacen que la resolución magnética de la resonancia mejore, así como la calidad de las imágenes obtenidas. A su vez, las nanopartículas magnéticas se pueden introducir directamente en la sangre para remover células cancerígenas antes de que se implanten en alguna parte del cuerpo y se formen nuevos tumores.

Las nanopartículas de oro se emplean para una gran variedad de aplicaciones biomédicas. Se pueden adherir a tumores malignos y se calientan localmente con un láser infrarrojo a altas temperatu-

ras para eliminar el tumor. Este efecto de absorción de luz también sirve para calentar y abrir microcápsulas poliméricas con un medicamento en su interior; es decir, se pueden dirigir y administrar medicamentos en zonas muy específicas del cuerpo. Sirven también como agente de teñido de tejidos, ya sea para microscopia electrónica de transmisión (MET) o para obtener imágenes de rayos X con un mejor contraste de áreas de interés específicas (Huang *et al.*, 2007).

Aunque las nanopartículas de plata tienen muchas aplicaciones, en el área biomédica se emplean muy comúnmente debido a sus propiedades antibacterianas y antihongos (Kim *et al.*, 2007), también se usan como agentes antiolor. Es precisamente en esta área donde los integrantes del Cuerpo Académico de Nanomateriales de la Universidad Autónoma del Estado de México hemos trabajado para contribuir en el desarrollo tecnológico de materiales con nanopartículas de plata para aplicaciones biomédicas. Algunos resultados relevantes y recientes se presentan en la siguiente sección.

Los hilos de sutura se usan para unir heridas o cortes hechos a tejidos vivos y así favorecer su cicatrización. Existen muchos tipos de hilos de sutura, y se pueden clasificar en absorbibles y no absorbibles. Los absorbibles no requieren ser removidos, ya que se absorben en el organismo con el paso del tiempo, mientras que es necesario retirar los no absorbibles una vez que la herida haya cicatrizado. Los hilos de sutura se pueden clasificar de otra forma: los monofilamento y los multifilamento.

El hilo de seda entra en la clasificación de los hilos de sutura no absorbibles y de multifilamento. Es el hilo preferido por los cirujanos debido a que posee una fuerza mecánica adecuada, además de que es más fácil manipularlo y hacer el nudo, a diferencia de los hilos de monofilamento que poseen “memoria”, lo que les lleva a conservar la forma que traen en el envase y ello dificulta su manipulación.

Una desventaja del hilo de seda (así como de los demás hilos de multifilamento) es que presentan el riesgo de arrastrar material entre las fibras. Este arrastre de material podría en un momento

dado generar alguna infección en el área de sutura si se hubieran depositado agentes patógenos en dichos huecos. Esta desventaja es la que se pretende combatir al soportar nanopartículas de plata en el hilo de sutura ya que, como se ha mencionado, dichas partículas presentan propiedades antibacterianas.

La dispersión de las nanopartículas, en general, es un problema difícil de librar, ya que estas tienden a aglomerarse inmediatamente si se encuentran secas y al aire libre. Por eso empleamos la técnica de ablación láser para su producción y estabilización en un medio líquido. Una vez formadas y dispersas, estas nanopartículas de plata se soportan de manera uniforme a lo largo de la superficie del hilo de seda.

Materiales y métodos

Ablación láser

El equipo de láser pulsado que se utilizó fue un Continuum con una energía de salida de 25 mJ por pulso. La longitud de onda fue de 532 nm. Los pulsos por segundo fueron 5, 10 y 15 Hz. El tiempo de ablación se varió desde 5 hasta 15 minutos. El medio líquido fue agua destilada y etanol puro. El blanco de plata (99.99 % de pureza de J. K. Lesker) se colocó en un dispositivo giratorio para evitar la ablación en un solo punto.

Impregnación de las nanopartículas en la seda

Se sumergió el hilo de seda en la solución de nanopartículas de plata durante 5 días a condiciones ambiente antes de su caracterización. Se emplearon tres métodos de impregnación: el primero consistió en introducir el hilo de seda al mismo tiempo que se efectuaba la ablación, el segundo fue sumergir la seda después de la ablación y, finalmente, el tercer método consistió en sumergir previamente el hilo en una solución de decanotiol y luego se sumergió a la solución

de nanopartículas. La intención de impregnar el hilo con decanotiol es la de funcionalizar la superficie de la seda con sitios que tengan átomos de azufre disponibles, donde las nanopartículas de plata sean “ancladas” más fuertemente en el hilo.

Caracterización de las nanopartículas y del hilo de seda

Las nanopartículas fueron caracterizadas por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET), con un microscopio marca JEOL modelo JSM 2100 a 200 kV de voltaje de aceleración. Una gota de la solución de nanopartículas fue depositada y evaporada en rejillas de MET de cobre recubiertas de carbón.

También se empleó la espectroscopia de UV-Vis para estudiar la señal del plasmón superficial característica de las nanopartículas de plata con un espectrofotómetro UV-Vis marca Varian en un rango de longitudes de onda de 300 a 800 nm.

El hilo de seda se observó antes y después de la impregnación con nanopartículas en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-6510LV a 20 kV de voltaje de aceleración. Las muestras de seda impregnada y no impregnada fueron recubiertas con una capa de oro por desbaste iónico para evitar la carga eléctrica de las muestras durante el análisis por MEB.

La seda impregnada se estudió por espectroscopia de dispersión de energía (EDS), que está acoplada al microscopio electrónico de barrido. Con esta técnica se comprobó la presencia de plata en la superficie de la seda. Además, se realizó un mapeo elemental de la plata para determinar la posición de este metal en el hilo de seda.

Resultados

En la figura 2.2 se muestra una micrografía típica de las nanopartículas obtenidas por ablación láser. Se observa que dichas partículas son esféricas y se encuentran dispersas sin presentar aglomeración entre ellas. La forma esférica era previsible, ya que no se había

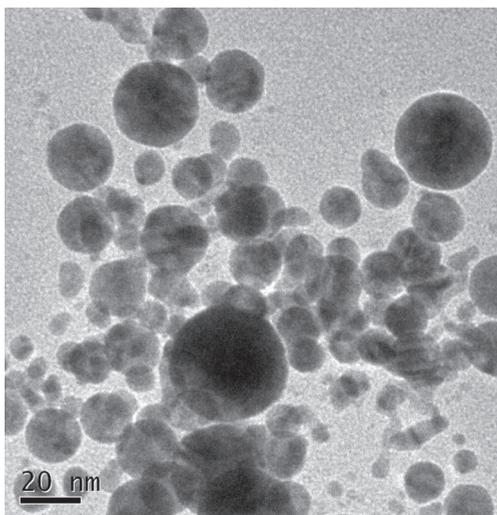
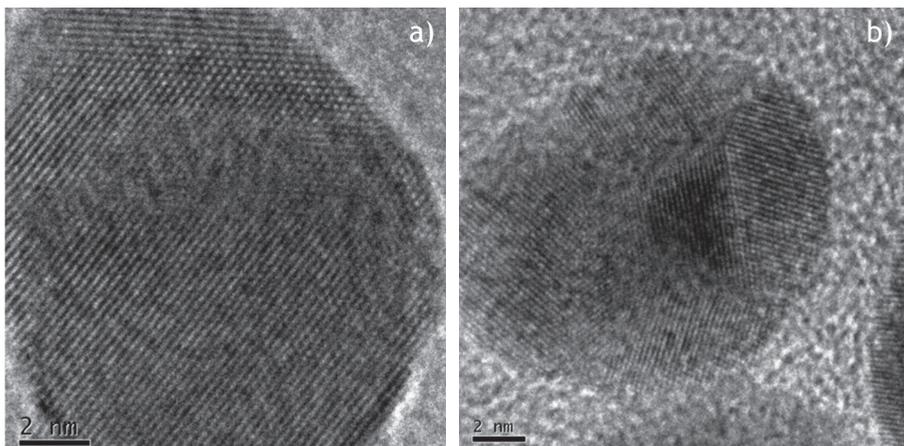


Figura 2.2. Nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser en un medio líquido

adicionado ningún tipo de agente modificador, de forma que pueden ser surfactantes. Por lo que la nucleación y el crecimiento de partículas se da de forma natural en esferas, que es la forma que tiene menor energía superficial y la más estable.

Las nanopartículas más pequeñas son en su mayoría monocristalinas, como lo revela la figura 2.3, que muestra micrografías de alta resolución de MET. Se pueden observar en la figura 2.3a las columnas de átomos bien ordenadas a lo largo de toda la nanopartícula. Por el contrario, las nanopartículas más grandes (mayores a 20 nm) tienden a ser policristalinas, y esto puede ser el resultado de que su nucleación y su crecimiento ocurren a expensas de otras nanopartículas más pequeñas (figura 2.3b).

En este estudio también se modificaron algunos parámetros de la ablación láser y se evaluó el efecto que tienen en la morfología final de las nanopartículas de plata. La figura 2.4 muestra las imágenes de nanopartículas de plata obtenidas en agua cuando se varía la frecuencia de pulsos del láser (5, 10 y 15 Hz), así como de los respectivos histogramas de distribución de tamaños. Se observa que,



► **Figura 2.3.** a) Partícula monocristalina y b) partícula policristalina

tanto la forma como el tamaño promedio, permanecen sin cambios apreciables. Esto se entiende si se tiene en cuenta que el proceso de ablación sucede en tiempos muy pequeños, del orden de nanosegundos. Debido a la alta inestabilidad del plasma en el medio líquido también se espera que la formación de las nanopartículas se ejecute en un tiempo mucho menor al tiempo que hay entre pulso y pulso, que es del orden de décimas de segundo.

También se varió el tiempo de ablación. En la figura 2.5 se observan las micrografías para los tiempos de 5, 10 y 15 minutos de ablación en etanol, así como sus respectivos histogramas de distribución de tamaño. Tal como se expone, no hay una diferencia apreciable en el tamaño ni en las formas de las nanopartículas. Lo que sí se apreció es que el color de la solución de las nanopartículas es más intenso a mayores tiempos. Esto es entendible ya que, como se ha mencionado, la generación de partículas por ablación láser en líquidos depende del tiempo: a mayores tiempos se espera una mayor producción de nanopartículas.

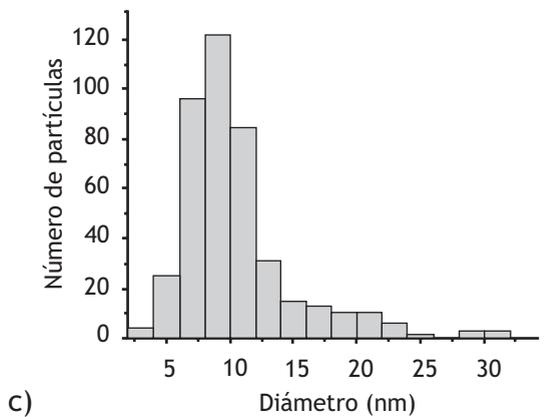
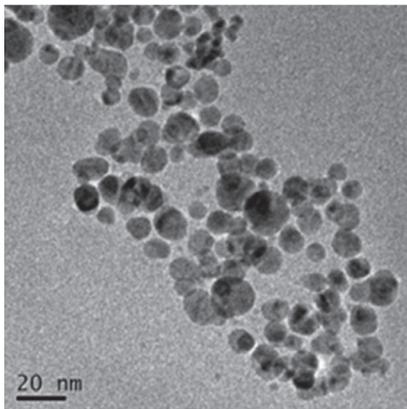
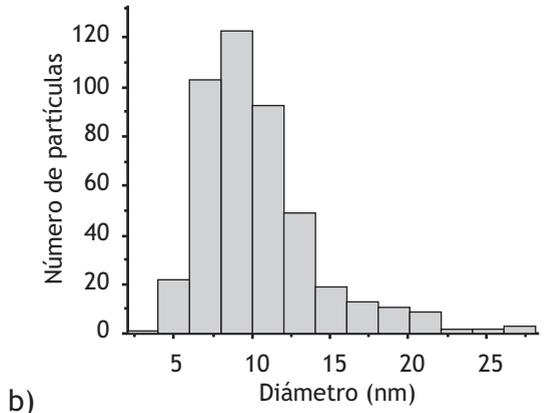
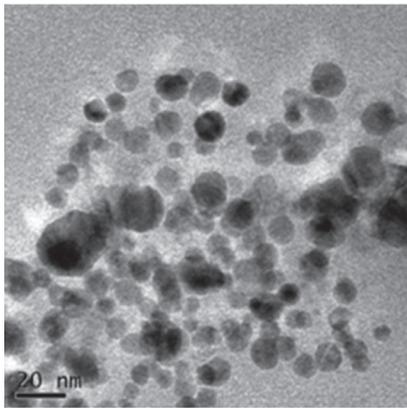
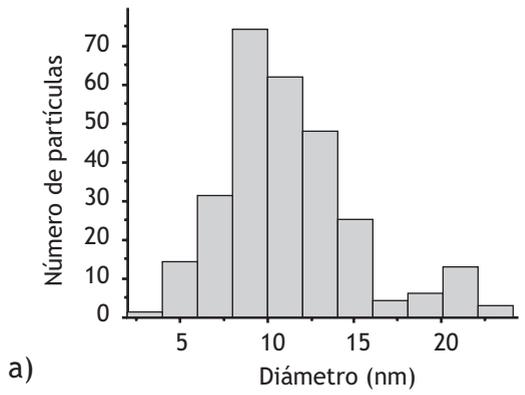
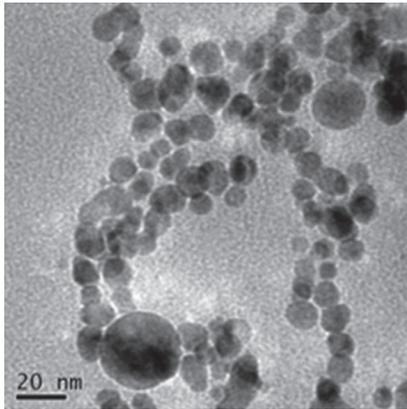
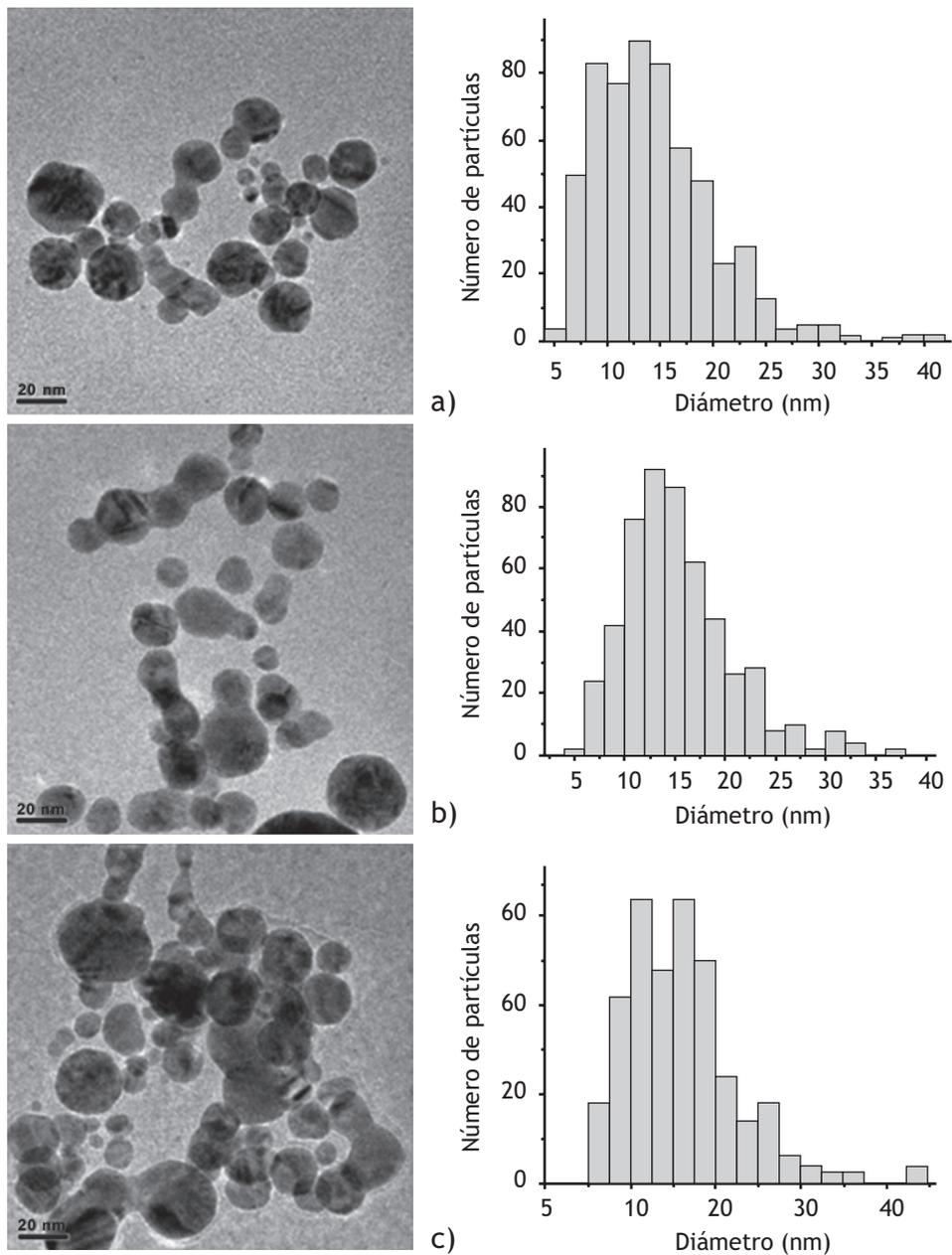


Figura 2.4. Nanopartículas de plata en agua a diferentes tiempos de ablación. a) 5 min, b) 10 minutos y c) 15 minutos

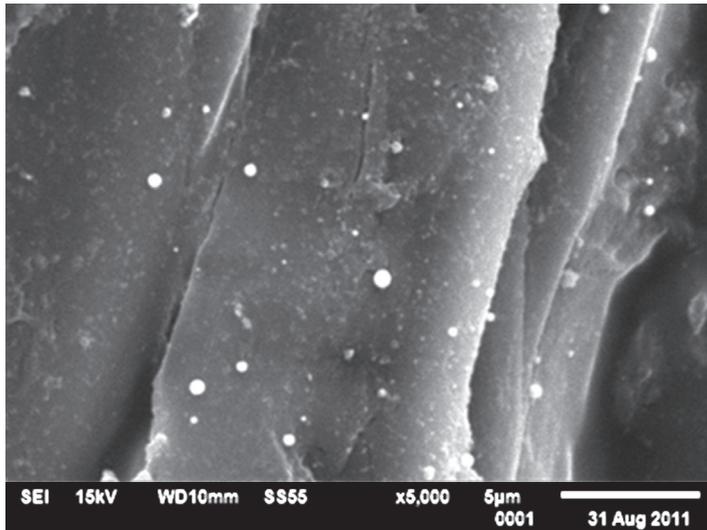


► **Figura 2.5.** Nanopartículas de plata en etanol a diferentes repeticiones de pulso láser: a) 5 Hz, b) 10 Hz y c) 15 Hz

Por lo que respecta a los diferentes tipos de disolventes utilizados, al comparar las figuras 2.4 y 2.5 se puede apreciar un cambio en el tamaño promedio de las nanopartículas de plata. En el agua el tamaño va de 3 a 25 nm aproximadamente, mientras que para el etanol el tamaño varía de 6 a 35 nm, con una dispersión menos estrecha. La forma de las partículas también se ve afectada por el cambio del medio líquido ya que, como se observa en el caso del etanol, las nanopartículas tienden a formar estructuras alargadas cuando se juntan una partícula con otra en forma de cadena, mientras que en el caso del agua las nanopartículas son más esféricas. Lo anterior nos indica que el solvente empleado juega un papel más importante que los parámetros de ablación en el tamaño de las nanopartículas. Los mecanismos responsables de estos cambios de tamaño y forma aún no están claros en este punto de la investigación, por lo que es necesario profundizar en este aspecto.

Una vez que se obtuvieron las nanopartículas, el siguiente paso fue tratar de soportarlas en el hilo de seda. La figura 2.6 muestra una micrografía de la seda impregnada con nanopartículas con etanol como solvente. Las partículas presentan muy buena dispersión a lo largo de toda la superficie de las fibras. Cabe mencionar que las partículas que se observan en la micrografía son mayores a 100 nm. Debido a la resolución del microscopio electrónico de barrido no es posible distinguir las partículas menores a este tamaño. Es muy importante hacer notar que la relación de estas partículas de gran tamaño respecto a las pequeñas de alrededor de 20 nm es de cerca de 1 por cada 500, por lo que incluso se despreciaron en los histogramas de tamaños de las figuras 2.4 y 2.5.

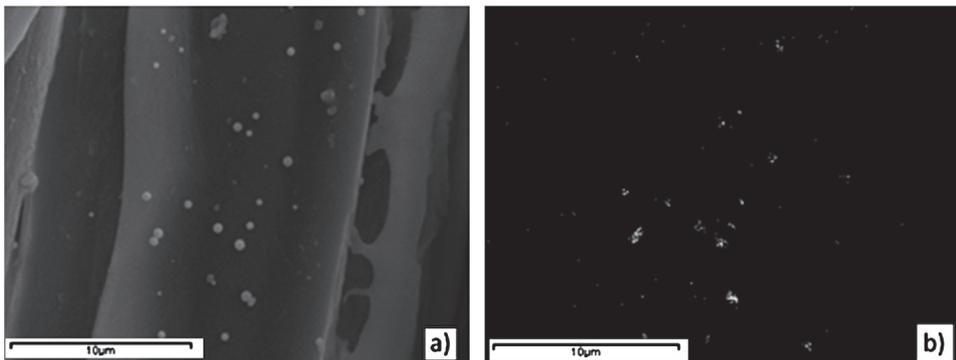
Para comprobar que las partículas presentes en las micrografías de MEB eran de plata se realizó un mapeo químico elemental para la plata en un área de las fibras. La figura 2.7 muestra este mapeo, en el lado izquierdo se ve la imagen de dónde se realizó el análisis, mientras que en el lado derecho se ve el mapeo elemental, donde las áreas blancas revelan la presencia de la plata en esa zona. Como



► **Figura 2.6.** Nanopartículas de plata soportadas en hilo de seda

queda expuesto, las zonas blancas del mapeo concuerdan con la posición de las partículas en la imagen de MEB.

En el caso del agua como solvente no fue posible observar nanopartículas soportadas en la seda. Esto se debe a que la seda no es compatible con el agua, al grado que no se humecta su superficie;



► **Figura 2.7.** Mapeo químico por EDS de plata en el hilo de seda con nanopartículas de plata. a) Imagen de MEB y b) imagen del mapeo de plata

de hecho, las fibras flotan en el agua sin mojarse. Debido a ello, las nanopartículas no se adhieren a la superficie de la seda.

Conclusiones

La técnica de ablación láser en un medio líquido es útil para obtener nanopartículas de plata en etanol y en agua. Dichas partículas tienen tamaños entre 6 y 30 nm, según del disolvente que se emplee; su forma también depende del disolvente, y se encontró que son más esféricas cuando se utiliza etanol, mientras que para el agua tienen cierta tendencia a formar cadenas. Los parámetros de ablación, como el tiempo de ablación y la frecuencia de repetición de pulso, al parecer no tienen un efecto importante en el tamaño y la forma de las nanopartículas generadas.

Es posible soportar las nanopartículas de plata en la superficie de los hilos de seda, aunque esto también depende del tipo de disolvente. Si el disolvente es compatible con la seda, como es el caso del etanol, las partículas se adhieren a su superficie de manera homogénea. Por otro lado, si el disolvente no es compatible con la seda, como en el caso del agua, las fibras no se mojan, por lo que las nanopartículas no se adhieren a ellas.

2.2 Materiales compuestos por una matriz polimérica con nanopartículas de plata como fase dispersa: caracterización y propiedades tribológicas

Introducción

El término “Tribología” no es muy conocido entre la comunidad científica pero no por eso deja de ser de suma importancia tecnológica en muchos ámbitos; es conveniente describir brevemente qué es esta área del conocimiento y cuáles son sus objetos de estudio.

En general, la Tribología puede definirse como “la ciencia o disciplina que estudia las superficies y su interacción cuando estas están en contacto y en movimiento unas con otras”. Aunque el término “tribología” fue acuñado por Jost en 1966, a lo largo de la historia se ha lidiado con fenómenos tribológicos desde hace miles de años. Por ejemplo, los egipcios utilizaban agua entre los troncos donde transportaban los grandes bloques para construir sus pirámides. Con este simple hecho, la fricción entre el suelo y los troncos disminuía a la mitad, por lo que se requería la mitad de los hombres que habrían sido necesarios si los troncos estuvieran secos. Uno se puede imaginar fácilmente el ahorro de recursos humanos y materiales que esto representaba. La fricción entre dos cuerpos que se mueven no es el único objeto de estudio de la Tribología, otro muy importante es el desgaste que existe cuando las superficies interactúan una con otra. El desgaste se define como “el material que se pierde por la acción de las fuerzas tanto de torsión, cizalla, tensión y compresión durante el movimiento de una superficie respecto a otra” (Bushan, 2002; Williams, 2005).

La fricción es en muchas ocasiones perjudicial, ya que va acompañada de una generación de calor entre las superficies, algo que puede conducir a la falla de los materiales en cuestión. Debido a esto, hay una rama de la Tribología que se encarga de estudiar el uso de lubricantes para disminuir la fricción entre las superficies. No obstante, en muchos otros casos una gran fricción es lo que se requiere, tal es el caso de las llantas de un automóvil: mientras mayor sea la fricción entre la llanta y el pavimento, menor será la probabilidad de deslizamiento del automóvil.

El desgaste es casi siempre indeseable, ya que normalmente se busca que los materiales duren más sin que pierdan masa durante su funcionamiento. Un caso donde se precisa mayor desgaste es en las herramientas de corte de metales, donde es deseable eliminar la mayor cantidad de material posible con una sola herramienta.

De acuerdo con lo anterior, el que se requiera una alta o baja fricción, al igual que un alto o bajo desgaste, depende de la aplicación

tecnológica que se busque. Por ello, es de suma importancia controlar esos parámetros y es la tarea principal de quienes se dedican a la Tribología.

La tribología en materiales poliméricos no se ha desarrollado lo suficiente, y serán necesarios muchos estudios para entender los fenómenos involucrados y para generar avances tecnológicos en esta área. En materiales metálicos y cerámicos basta con incorporar un lubricante líquido a las superficies móviles para disminuir la fricción entre ellas hasta una décima parte o menos. En el caso de los polímeros, esta tarea no es tan sencilla, ya que los polímeros tienden a absorber los líquidos e hincharse, lo cual no es deseable en el desempeño de los componentes móviles. Por otra parte, existen polímeros que tienen un valor de fricción muy bajo, como lo es el teflón, que incluso se utiliza como lubricante sólido. El problema con el teflón (así como el de los polímeros en general) es que resulta muy poco resistente al desgaste, debido a que presenta unas propiedades mecánicas muy inferiores respecto a los metales o los cerámicos. Esto disminuye su tiempo de vida útil, por lo que su uso en partes móviles es limitado. Por otra parte, en las últimas décadas ha habido una tendencia continua a sustituir materiales metálicos por materiales plásticos, ya que éstos tienen menor costo, son más ligeros y su procesamiento es sustancialmente más sencillo.

Por lo dicho anteriormente, el reto en la tribología de materiales poliméricos radica en poder crear materiales resistentes al desgaste y en que se tenga la posibilidad de cambiar la fricción de estos de acuerdo con la aplicación que se les quiera dar (Arribas *et al.*, 2009; Olea-Mejía *et al.*, 2010).

Una aproximación a este problema es crear materiales poliméricos compuestos con una fase dispersa en ellos. Esto se ha realizado durante mucho tiempo y con una gran variedad de materiales como fase dispersa. En las últimas décadas y con el avance de la nanotecnología, las fases dispersas de tamaño nanométrico se han empleado cada vez con más frecuencia. Se ha utilizado una gran variedad de materiales, como nanotubos de carbono, grafeno, nanoarcillas y

nanopartículas. No obstante, la mayoría de los estudios con estos sistemas están enfocados a mejorar propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Muy pocos son los grupos de investigación que estudian estos materiales para obtener posibles aplicaciones tribológicas.

En este estudio se emplearon nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser para incorporarlas como fase dispersa en una matriz de poliestireno y así estudiar las propiedades tribológicas (fricción y desgaste) de los compositos obtenidos.

Materiales y métodos

Ablación láser

Se utilizó un láser de tipo Nd:YAG con una duración de pulso de 28 ns y una longitud de onda de 1064 nm. El blanco fue plata (99.99 % de pureza de J. K. Lesker). La fluencia del láser sobre la superficie de la plata fue aproximadamente de 12 J/cm². El tiempo de ablación fue de 5 y 10 minutos para obtener diferentes cantidades de nanopartículas y así lograr diferentes concentraciones en nuestros compositos. El blanco fue pesado con un error de ± 0.0001 g antes y después de cada experimento para estimar la masa de nanopartículas obtenidas. El medio líquido fue tetrahidrofurano (THF), donde el poliestireno es soluble.

Preparación de los compositos

El poliestireno fue solubilizado en las soluciones de nanopartículas por agitación. Posteriormente, el solvente fue evaporado al vacío. Las concentraciones aproximadas de los compositos fueron de 0.05 y 0.1 % en peso. Finalmente, los especímenes se obtuvieron por moldeo mediante un compresor a 120 °C con una presión de 5 kg/cm².

Caracterización de las nanopartículas de plata

Las nanopartículas fueron caracterizadas por medio de microscopia electrónica de transmisión (MET), con un microscopio marca JEOL modelo JSM 2100 a 200 kV de voltaje de aceleración. Una gota de la solución de nanopartículas se depositó y evaporó en rejillas de MET de cobre recubiertas de carbón.

También se empleó la espectroscopia de UV-Vis para estudiar la señal del plasmón superficial característica de las nanopartículas de plata con un espectrofotómetro UV-Vis marca Varian en un rango de longitudes de onda de 300 a 800 nm.

La fricción dinámica se midió con un tribómetro de tipo *pin-on-disc* marca Nanovea de Microphotronics. El balín del pin fue de nitruro de silicio para asegurar que solo el polímero se desgastara (el nitruro de silicio tiene una dureza mucho mayor al poliestireno). Las condiciones experimentales fueron las siguientes: diámetro del balín, 3.12 mm; radio de la marca de desgaste, 2 mm; velocidad rotacional del disco, 200 rpm; número total de revoluciones, 2000; fuerza perpendicular aplicada, 5N y 10N. Se realizaron cinco repeticiones para cada experimento y para asegurar así la repetitividad de los mismos, los resultados mostrados son los promedios obtenidos de las cinco mediciones.

La resistencia al desgaste se evaluó como en trabajos previos, por medio del volumen de desgaste perdido, según la norma ASTM G99 con la ecuación:

$$v = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad (1)$$

donde R es el radio de la marca de desgaste, d es el ancho de la marca de desgaste y r es el radio del balín.

Resultados

La figura 2.8 muestra el espectro de absorción de la solución de partículas en THF. Se observa la banda de absorción característica de las nanopartículas de plata con su máximo en 410 nm. Esta señal proviene de la interacción de la luz a esa longitud de onda con el plasmón superficial característico de las nanopartículas metálicas, el cual sólo se presenta en partículas de tamaño nanométrico por efectos de confinamiento cuántico.

En la figura 2.9 se presenta una micrografía de las nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser para un tiempo de 3 minutos de ablación. El tamaño promedio y la forma de las nanopartículas no cambiaron significativamente a diferentes tiempos de ablación, solo la coloración de la solución de partículas fue más intensa a tiempos mayores y el tamaño promedio fue de 22 nm.

Una vez obtenidas las nanopartículas en el THF se dispersan en el poliestireno y se obtienen los especímenes para las pruebas tribológicas. La figura 2.10 muestra las marcas de desgaste del polies-

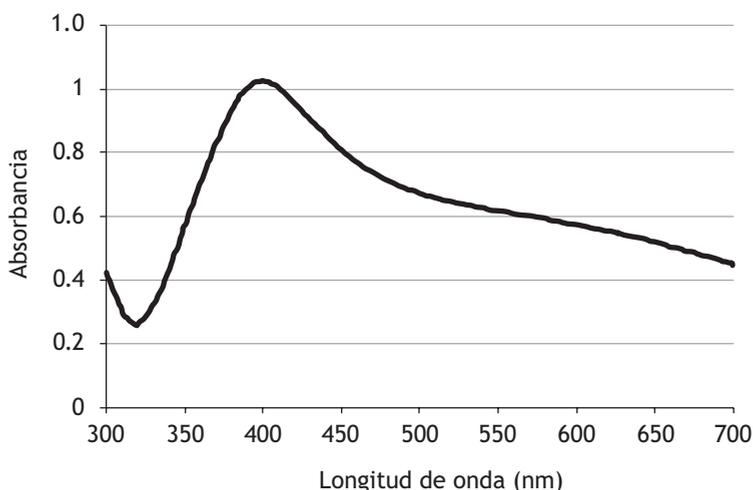
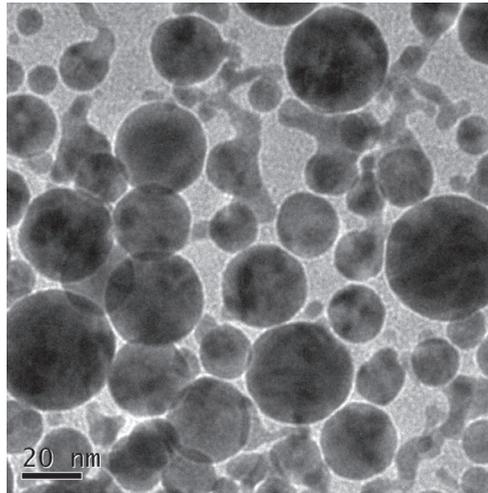
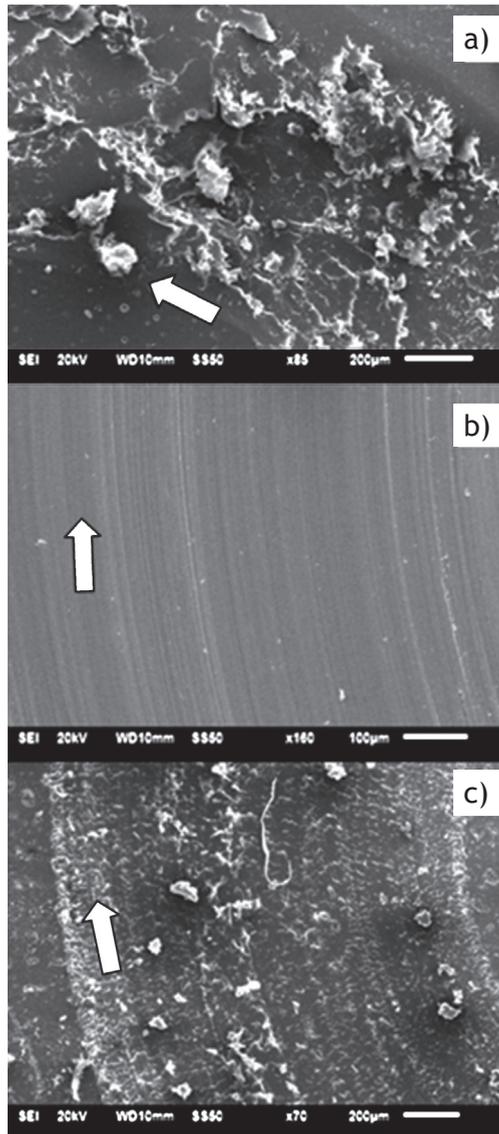


Figura 2.8. Espectro absorción de nanopartículas de plata



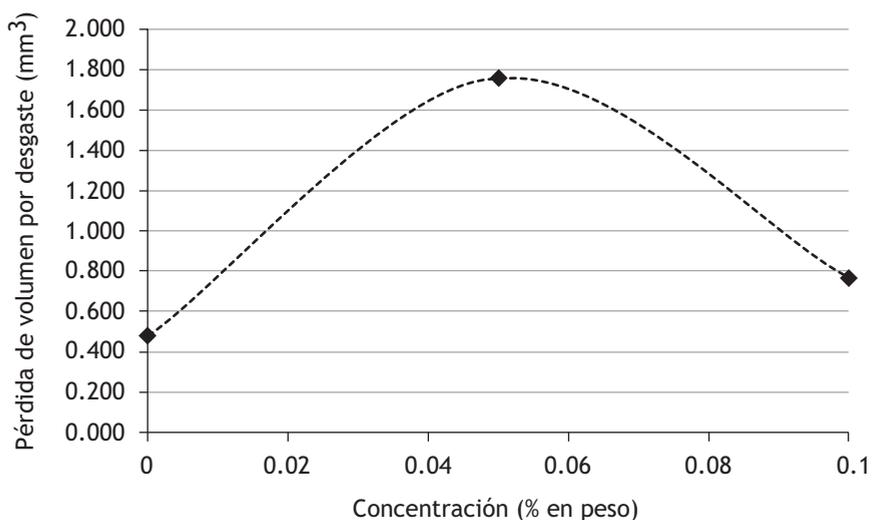
► **Figura 2.9.** Nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser

tireno puro, así como de los nanocompositos. Se observa que el poliestireno puro (figura 2.10a) se desgasta principalmente por un mecanismo de adhesión y deformación, el cual se caracteriza por el desplazamiento de material hacia las orillas de la marca, así como de las “olas” dentro de la misma. En el caso de una concentración de 0.05 % en peso (figura 2.10b) el mecanismo cambia por completo al modo de abrasión, el cual se caracteriza por la formación de rieles en la dirección del balín. Estos rieles se generan por la acción del material removido cuando queda atrapado entre el balín y la superficie del composito actuando como bolas de abrasión. Finalmente, cuando la concentración es más alta (figura 2.10c), el mecanismo de abrasión vuelve a cambiar: ahora es una combinación de adhesión con abrasión, por lo que se observan vestigios de rieles dentro de la marca de desgaste pero también se observan las “olas” generadas por desgaste adhesivo. Este resultado es interesante, ya que la resistencia al desgaste está íntimamente relacionada con el mecanismo de desgaste presente en el proceso, como se verá más adelante.



► **Figura 2.10.** Marcas de desgaste para a) poliestireno puro, b) compuesto con 0.05 % en peso de nanopartículas de plata y c) compuesto con 0.1 % en peso de nanopartículas de plata. Las flechas representan la dirección de desgaste por el balín

La figura 2.11 muestra la resistencia al desgaste respecto a la concentración de nanopartículas en el poliestireno. El nivel más bajo de desgaste es para el poliestireno puro, cuando aumenta la concentración a 0.05 % en peso también hay un incremento drástico del desgaste casi tres veces mayor. Finalmente, a una concentración de 0.1 % en peso, el desgaste vuelve a disminuir. Estos resultados son congruentes si se toma en cuenta lo discutido anteriormente. El máximo desgaste es para la concentración de 0.05 % en peso y concuerda con el mecanismo de desgaste por abrasión, el cual remueve la mayor cantidad de material por la acción del material removido atrapado entre las superficies. El menor desgaste se observa para el poliestireno puro debido al mecanismo de adhesión y deformación, en este caso no hay partículas abrasivas entre las superficies de contacto. Definitivamente, a la concentración de 0.1 % en peso, el desgaste es intermedio y se debe a la combinación de mecanismos de abrasión y adhesión.



► **Figura 2.11.** Resistencia al desgaste de los composites de poliestireno con nanopartículas de plata

La figura 2.12 muestra la respuesta a la fricción de los composites respecto a la concentración de nanopartículas de plata para dos cargas diferentes aplicadas en el tribómetro. Nuevamente, se observa un valor bajo para el poliestireno puro, seguido de un incremento considerable a una concentración de 0.05 % en peso para finalmente disminuir la fricción a un nivel comparable con el inicial. Este comportamiento se puede explicar en términos de área de contacto real y desgaste de asperezas. En el caso del poliestireno puro, la fricción se da principalmente por la adhesión que existe entre el balín y el polímero cuando se mueve uno respecto al otro. En cambio, para la concentración intermedia se tienen partículas desprendidas en medio de las superficies; en algunas ocasiones, estas partículas sirven como ruedas que al girar disminuyen la fricción. En este caso eso no ocurre, lo que indica que la energía que se gasta en desprender material continuamente es mayor al efecto lubricante de las partículas presentes. Por último, para la concentración más alta hay una

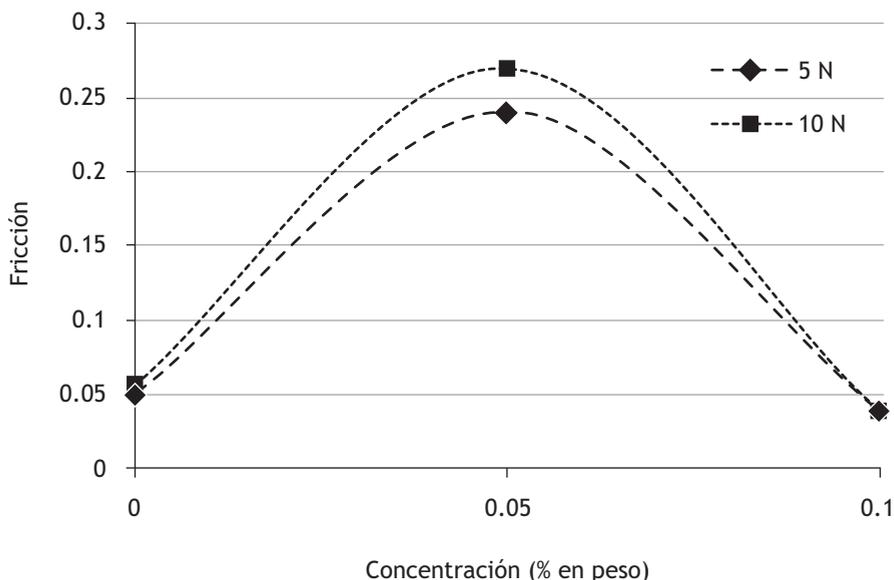


Figura 2.12. Valores de fricción de los composites de poliestireno con nanopartículas de plata

combinación de efectos: el primero es la generación de partículas de desgaste que funcionan como lubricante al disminuir el área de contacto real entre las superficies, pero por otro lado también vemos fricción por adhesión, lo que aumenta la fricción. El resultado es un valor de fricción un poco menor al del poliestireno puro.

Vale la pena indicar que la carga que se aplica perpendicularmente al balín no afecta significativamente a la fricción de los compositos. Como se observa en la misma figura 2.12, al cambiar de una carga de 5 N a otra de 10 N, los valores de fricción permanecen muy similares para las diferentes concentraciones de nanopartículas. Esto muestra que el sistema se comporta de manera similar a los sistemas ideales. El comportamiento ideal de fricción es aquel en el que no importa la carga que se aplique al cuerpo en estudio, la fuerza que se requiere para mover a este siempre será proporcional. Esta constante de proporcionalidad es el coeficiente de fricción y es constante para sistemas ideales.

Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas de plata por medio de la ablación láser. Estas nanopartículas son cuasi esféricas y tienen un tamaño promedio de 22 nm con una buena dispersión en tamaño. Se prepararon nanocompositos poliméricos con nanopartículas bien dispersadas al disolver poliestireno puro en esta solución con THF. Se estudiaron las propiedades tribológicas de los compositos.

Se observaron diferentes mecanismos de desgaste que dependen de la concentración de nanopartículas de plata en el poliestireno. Estos mecanismos fueron adhesión para el polímero puro, abrasión para una concentración intermedia y una combinación de ambas para la concentración más alta. La resistencia al desgaste concuerda con estos mecanismos, ya que para el poliestireno puro la pérdida de volumen fue la mínima, para la concentración de 0.05 % fue la máxima y para 0.1 % se obtuvo un valor intermedio.

En el caso de la fricción se observó un comportamiento similar al desgaste: un valor bajo de fricción para el poliestireno puro debido a la adhesión entre las superficies del polímero con el balín, un valor muy alto de fricción para la concentración intermedia debido a la energía que se gasta al remover material y finalmente el valor más bajo de fricción para la más alta concentración, resultado de una disminución del área real de contacto entre las superficies.

Bibliografía

- ARRIBAS, A., BERMÚDEZ, M. D., BROSTOW, W., CARRION-VILCHES, F. J., Y OLEA-MEJÍA, O. (2009). *Express Polymer Letters* 3, 621-629.
- BHUSHAN, B. (2002). *Introduction to tribology*. Wiley, New York.
- GUERRERO, J. (1999). *Formación del grano nanométrico en los productos de aleado mecánico*. ESIQIE – IPN, 2-6.
- HUANG, X., JAIN, P. K., EL-SAYED, I. H., EL-SAYED, M. A. (2007). Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. *Nanomedicine*, 2 (5), 681-693.
- JIMÉNEZ E., ABDERRAFI K., MARTÍNEZ-PASTOR J., ABARGUES R., LUIS-VALDÉZ J., IBÁÑEZ R. (2007). A novel method of nanocrystal fabrication based on laser ablation in liquid environment. *Superlattices and Microstructures*, 43 (5-6), 487-493.
- KIM J. S., KUK E., YU K. N., KIM J. H., PARK S. J., LEE H. J., KIM S. H., PARK, Y. K., PARK Y. H., HUANG C. Y., KIM Y. K., LEE Y. S., JEONG D. H., CHO M. H. (2007). Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomed*, 3(1), 95-101.
- LEE, H., LEE, E., KIM, D. K., JANG, N. K., JEONG, Y. Y., JON. S. (2006). Antibiofouling Polymer-Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Potential Magnetic Resonance Contrast Agents for in Vivo Cancer Imaging. *Am. Chem. Soc*, 128 (22), 7383-7389.
- NOLTE, S., MOMMA, C., JACOBS, H., TÜNNERMANN, A., CHICHKOV, B. N., WELLEGEHAUSEN, B., WELLING, H. (1997). Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *JOSA B*, 14, 2716-2722.
- OLEA-MEJÍA, O., BROSTOW, W., BUCHMAN, E. (2010). Wear Resistance and wear mechanisms in Polymer + Metal Composites. *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 8524-8530.
- TARASENKO, N. V., BURAKOV B. S., BUSTEN A. V. (2006). *Laser ablation plasmas in liquids for fabrication of nanosize particles*. VI Serbian-Belarusian Sym-

Capítulo 2. Síntesis de nanoestructuras por métodos físicos

posium on Physics and Diagnosis of Laboratory & Astrophysics Plasma, Belgrade, Serbia.

TORRES, A., LÓPEZ, E., GARCÍA, A., ORTÍZ, U., YACAMÁN, M. J. (2008). Elaboración de nanopartículas metálicas y bimetálicas mediante desbastado iónico. *Ingenierías*, 9, 34-40.

WILLIAMS, J. (2005). *Engineering Tribology*, Cambridge University Press, New York.

Capítulo 3

Síntesis de nanoestructuras por métodos químicos

Como ya se ha definido, las nanopartículas son aquellas partículas cuyas dimensiones se encuentran debajo de los 100 nm. Las propiedades de los materiales a esta escala suelen ser considerablemente diferentes a las del mismo material en bulto. Esto puede ser por el incremento exponencial del área superficial, mientras más pequeñas son las partículas; también existen efectos cuánticos de confinamiento que derivan en propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y magnéticas novedosas.

En este capítulo se presentan resultados recientes de las investigaciones realizadas en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. Además, se abarcan los métodos químicos más comunes y empleados actualmente para la preparación de nanopartículas metálicas, algunos de ellos se explican a continuación.

Método de microemulsión

Con este método se obtienen micelas inversas o microemulsión por disolución de un surfactante conveniente en una mezcla de un disolvente orgánico apolar y agua. Cuando el surfactante se disuelve en el disolvente, se forman gotas de agua de tamaño nanométrico dentro del volumen estabilizadas por las moléculas de surfactante. Las terminaciones hidrofílicas del surfactante se acumulan en la superficie externa de la gota de agua, mientras que las terminaciones hidrofóbicas se embeben dentro del disolvente no polar, estabilizando la gota de agua y proporcionando la separación mecánica del disolvente. Las gotitas están en continuo movimiento browniano, y las colisiones de las gotitas permiten un rápido intercambio de sus contenidos.

Para producir nanopartículas, los reactivos apropiados y solubles en agua son adicionados en una manera secuencial a la microemulsión. Las colisiones de las gotitas conducen a una mezcla de los reactivos en la fase acuosa de la microemulsión y se inicia la reacción. Los reactivos usualmente consisten en una sal metálica, la cual provee los iones metálicos, y en un agente reductor. Las nanopartículas están formadas por mecanismos de nucleación y crecimiento dentro

de las gotitas de agua. El crecimiento de las nanopartículas está limitado por las micelas inversas, de manera que se obtienen partículas altamente monodispersas cuyo tamaño puede ser variado controlando los parámetros de la microemulsión (Colín *et al.*, 2004).

Método de reducción química de sales metálicas

El principio básico para la preparación química en una solución de nanopartículas coloidales es la reducción de un precursor metálico con agentes químicos bajo la protección de estabilizadores. Sin embargo, se han empleado toda una serie de métodos de reducción química para preparar nanopartículas metálicas, métodos en los que los agentes reductores comprenden varios compuestos.

Si un agente reductor se adiciona a una solución de una sal metálica, entonces se formarán pequeñas partículas metálicas. Un proceso de diálisis (filtrado) se puede usar para eliminar los iones remanentes. La estrategia para preparar nanoclusters químicamente es colocar átomos metálicos producidos *in situ* para agregarse y generar núcleos metálicos, sobre los cuales se depositarán los átomos formados posteriormente. A causa de la enorme energía superficial, las nanopartículas son estabilizadas usualmente por agentes protectores, incluyendo polímeros, ligantes de coordinación o surfactantes, para evitar la agregación durante su preparación, aplicación y almacenamiento. Los estabilizadores también pueden afectar al tamaño de la nanopartícula (Klabunde, 2001; Tan *et al.*, 2004; Colín *et al.*, 2004; Schalkhammer, 2004).

Mediante este método se obtienen distribuciones de tamaño relativamente estrechas, y el tamaño medio de partícula se puede controlar simplemente cambiando la proporción de la velocidad de nucleación a la de crecimiento de las nanopartículas. Si la primera es mayor que esta última, como resultado se producirán un gran número de pequeños clusters, los cuales crecerán posteriormente para formar minúsculas partículas (Klabunde, 2001; Tan *et al.*, 2004; Colín *et al.*, 2004; Schalkhammer, 2004).

Método electroquímico

El proceso general de la síntesis electroquímica se puede dividir en seis etapas elementales (Tan *et al.*, 2004; Viau *et al.*, 2003):

1. Disolución oxidativa del ánodo de sacrificio M_{bulk} , el cual se usa como fuente metálica.
2. Migración de los iones M^{n+} hacia el cátodo.
3. Formación reductora de átomos metálicos cerivalentes M_{col} en el cátodo.
4. Formación de partículas metálicas por nucleación y crecimiento.
5. Detención del proceso de crecimiento y estabilización de las partículas por agentes protectores coloidales.
6. Precipitación de los metales nanoestructurados coloidales.

Algunas de las ventajas del método electroquímico son:

- ▷ No existe contaminación con subproductos como en la reducción química.
- ▷ Es fácil aislar las partículas desde el precipitado.
- ▷ Es posible la formación de partículas de tamaño selectivo con la obtención de altos rendimientos mediante la variación de la intensidad de la corriente.

Método de sol-gel

Es un proceso útil de autoensamblaje para la formación de nanomateriales. Involucra la transición de redes a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores para sintetizar estos coloides normalmente consisten en iones de un metal, pero algunas veces en otros elementos rodeados por varias especies

reactivas, a los que se denomina “ligantes”. Los alcóxidos metálicos y los alcoxisilanos son los más populares porque reaccionan sin problemas con el agua. Adicionalmente, como el agua y los alcóxidos son inmiscibles, se utiliza un disolvente mutuo, como los alcoholes. La formación del sol-gel ocurre en cuatro etapas (Greenwood y Earnshaw, 1984):

1. Hidrólisis.
2. Condensación y polimerización de monómeros para formar partículas.
3. Crecimiento de partículas.
4. Aglomeración de partículas seguida por la formación de redes que se extienden por todas partes del medio líquido cuyo resultado es un espesamiento, con lo cual se forma un gel.

Nanopartículas soportadas

El crecimiento de partículas metálicas a partir de iones metálicos dispersados también se puede efectuar en estado sólido. Un soporte sólido (como la sílica, la alúmina o la titania) primero debe ser dopado con iones metálicos. Esto se puede realizar a partir de varios métodos, tales como (Schubert y Hüsing, 2000; He *et al.*, 2002):

- ▷ Impregnación del soporte con una solución de una sal metálica.
- ▷ Adición de sales metálicas a sistemas de sol-gel.
- ▷ Coprecipitación.
- ▷ Intercambio iónico.

La conversión de iones metálicos a nanopartículas se produce mediante reducción térmica, fotoquímica, radiolítica o química. Los tres primeros métodos son un poco limitados en cuanto a su alcance, ya que conllevan mecanismos específicos. El método químico es ampliamente aplicable; sin embargo, puede causar algunos cambios no

deseados en los soportes debido al uso de reductores químicos y disolventes. Las nanopartículas así formadas son estabilizadas por la matriz sólida circundante.

Nanopartículas empleando nanorreactores

Un desafío en la ciencia de los materiales es controlar el tamaño y la forma de los compuestos a escala nanométrica. Alternativamente, un diseño estratégico que muestra un enorme potencial como ruta viable para producir nanopartículas metálicas con un control de tamaño mejorado es la variación del medio de crecimiento de la partícula. Muestras de tales medios incluyen disolventes, soportes o alguna matriz polimérica. Basada en este hecho, la elección adecuada del medio de reacción para controlar el tamaño o la polidispersidad de las partículas abre nuevas formas para tal producción (Tan *et al.*, 2004).

La idea general detrás de este método es confinar el crecimiento de una partícula llevando a cabo síntesis en reactores de tamaño nanométrico. Tales reactores pueden ser poros o canales en materiales sólidos, así como pequeñas gotas líquidas, por ejemplo:

- ▷ **Micelas inversas.** Cuando se adiciona una pequeña cantidad de agua a una solución de surfactantes en disolventes hidrocarbonados, las cabezas polares de las moléculas de surfactante se acumulan y de esta forma dispersan pequeñas gotas de agua, las cuales pueden actuar como nanorreactores (Schubert y Hüsing, 2000).
- ▷ **Dominios en ionómeros.** Es posible preparar pequeñas partículas en el interior de copolímeros-ionómeros que contengan cadenas con grupos iónicos laterales, tales como $-\text{COO}^-$. Los grupos iónicos tienden a agregarse formando dominios análogos a las micelas. Los iones metálicos pueden ser intercambiados fácilmente en estos dominios iónicos, donde se puede efectuar la síntesis de los clusters deseados.

- ▷ **Materiales sólidos mesoporosos**, tales como el óxido de aluminio, los nanotubos de carbono, las membranas o la sílica, entre otros, pueden utilizarse como soportes y como nanorreactores ideales para confinar el crecimiento de nanomateriales en diferentes formas, incluyendo alambres, esferas, estructuras dendríticas, etc. Las sales metálicas se reducirán a su correspondiente estado cerovalente en las oquedades bien delimitadas de los soportes mesoporosos y, por lo tanto, la estructura de los nanomateriales será idéntica a la de los poros.

Las nanoestructuras se pueden obtener por confinamiento de un líquido dentro de cavidades de tamaño nanométrico de varios materiales porosos. Hay muchos materiales que incorporan en su estructura sistemas de cavidades (poros nanométricos). Cuando se llena un material poroso con algunas sustancias, es posible preparar algunos tipos de nanoestructuras. En los últimos años se ha prestado cierta atención a los sistemas con nanopartículas embebidas en una matriz porosa vía inmersión. En este caso, las sustancias penetran en los poros a través de un proceso de mojado; el material del que se impregnan las superficies internas de los poros en diferentes matrices puede ser de interés como un objeto físico con tamaños nanométricos; esto es, algunos nuevos tipos de nanoestructuras. A continuación se enfatizan algunas ventajas de tales materiales (Yang *et al.*, 2004; Zhao *et al.*, 2004):

- ▷ Es posible obtener nanoestructuras con un gran intervalo de tamaños característicos, desde 1 nm a 200 nm aproximadamente.
- ▷ Es posible preparar nanoestructuras con varias geometrías: partículas (0D), alambres (1D) y películas (2D).
- ▷ Se pueden sintetizar nanoestructuras de varias sustancias: metales, semiconductores o aislantes, entre otros.
- ▷ Es posible preparar nanoestructuras en gran cantidad.

3.1 Síntesis y caracterización de nanocompositos de Fe-ácido polimetacrílico

Introducción

Las potenciales aplicaciones de diversos materiales nanoestructurados en el tratamiento de residuos peligrosos así como en el diseño de fármacos, entre otros, han derivado en el desarrollo de materiales con estructuras especializadas. Actualmente, se han realizado investigaciones sobre la síntesis de materiales magnéticos inmersos en matrices funcionalizadas que permitan la manipulación de diversas sustancias contaminantes, como es el caso de las separaciones químicas magnéticamente asistidas (MACS, por sus siglas en inglés). Los esfuerzos actuales en la síntesis de nanopartículas se enfocan hacia el control de su tamaño, su morfología y su dispersidad, así como hacia la búsqueda de las condiciones experimentales adecuadas que eviten la degradación del material sintetizado por acción del medio que lo rodea.

Materiales y métodos

En esta investigación se empleó un método sintético que permitió que se obtuvieran nanocompositos con núcleos metálicos de Fe y Fe_3O_4 , dentro de una matriz polimérica de ácido metacrílico. Para el crecimiento de las partículas metálicas mediante la reducción de iones de Fe^{+2} , se empleó el método de micela inversa (micelas de agua en aceite) con una fase dispersante de n-hexanol.

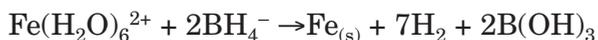
Las partículas se caracterizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión utilizando un microscopio JEM-100CX y un microscopio de alta resolución JEM-2010F FASTEM, ambos de la marca JEOL.

Las composiciones y las estructuras de las partículas metálicas que conforman los compositos Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico y Fe-ácido polimetacrílico se obtuvieron mediante la transformada de Fourier de las imágenes de alta resolución de cada composito. La morfología de las partículas metálicas y de los compositos antes mencionados se estudió con la ayuda de imágenes de campo claro y campo oscuro, así como con el modo de contraste Z del microscopio de alta resolución. Gracias a los métodos mencionados, se llevó a cabo el estudio de la dispersión de tamaño para las partículas metálicas que conforman los compositos.

Preparación de las nanopartículas de hierro

La preparación de las nanopartículas de hierro se elaboró mediante la técnica de emulsión por micela inversa, en combinación con una reducción química, en la cual se utilizó el mismo surfactante (bromo de cetil trimetil amonio; CTAB, por sus siglas en inglés) para proteger a las partículas formadas de la acción del medio ambiente. En una segunda síntesis, se empleó el dodecanotiol para llevar a cabo tal efecto, debido a que presenta una mayor fijación sobre la superficie metálica y protege de forma más eficaz el metal. En la figura 3.1 se muestra la forma en que el tiol y un análogo del surfactante empleado protegen la superficie del metal.

La reducción química que tiene lugar en un medio acuoso, para la sal de FeBr_2 es:



Para la preparación de las nanopartículas, primeramente el CTAB se diluye en n-hexanol, mientras que el FeCl_2 se diluye en agua; estas dos soluciones se mezclan mediante agitación mecánica durante 1 hora. Posteriormente se agrega el grupo protector (dodecanotiol o exceso de CTAB), después se le añade el agente reductor (borohidruro de sodio) disuelto en agua desionizada, la mezcla de reacción se deja en agita-

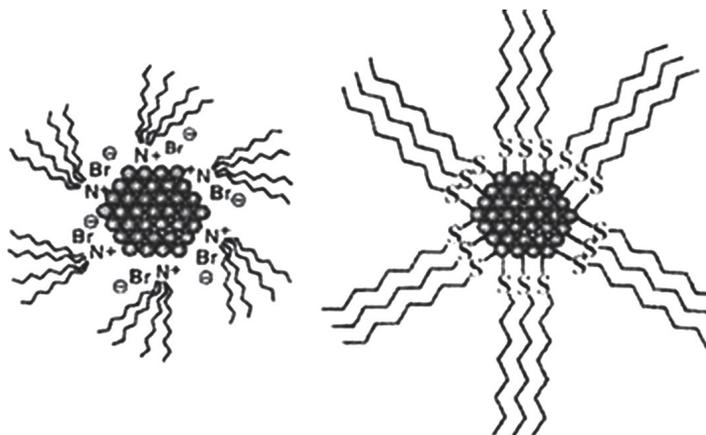


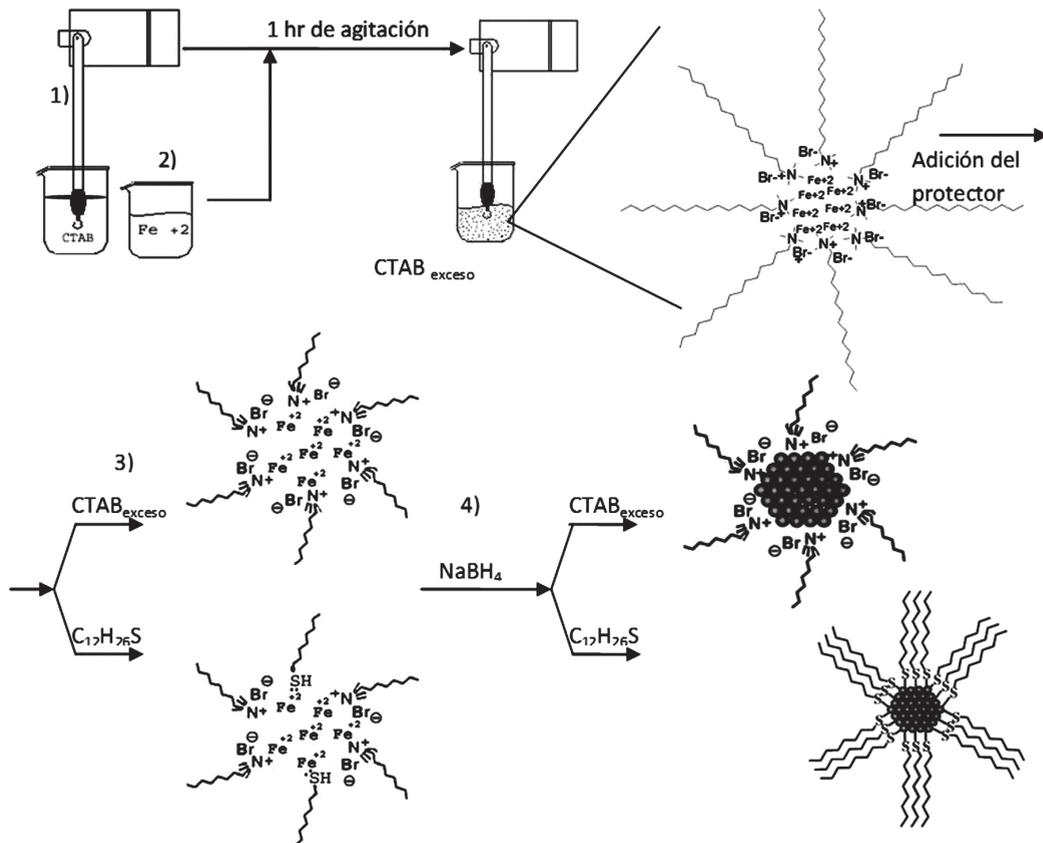
Figura 3.1. Partículas de hierro pasivadas con moléculas de CTAB y dodecanotiol, respectivamente

ción constante durante 3 horas; finalmente, se separan las fases y se recupera la fase orgánica. En la figura 3.2 se expone detalladamente esta metodología.

Preparación del composito polimérico

Para evitar la oxidación de las partículas de hierro, la síntesis del polímero se efectuó con la fase orgánica de la reacción de la figura 3.2. Cabe resaltar que, debido a que se realizaron dos síntesis para el metal, se polimerizó cada muestra por separado.

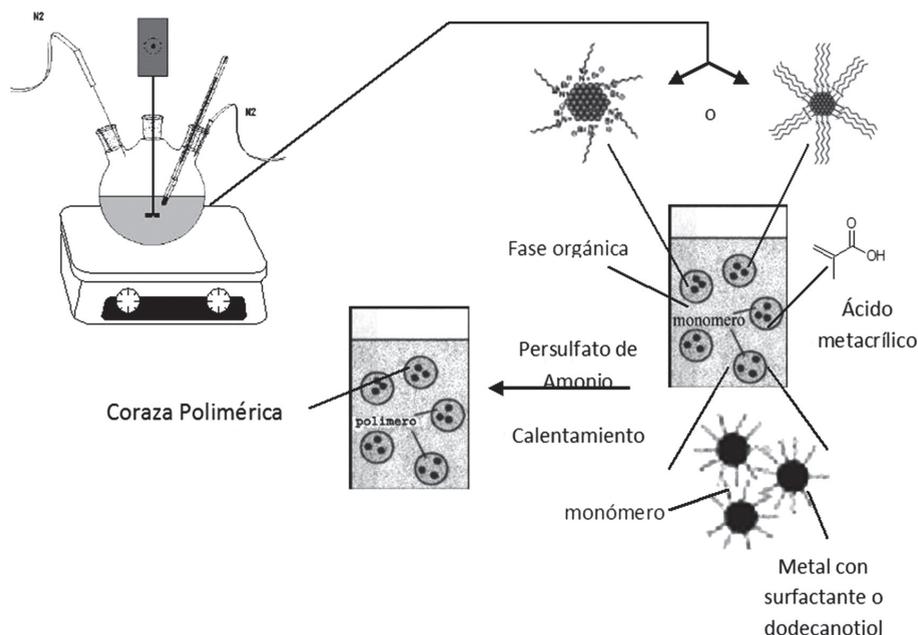
En un matraz de tres bocas equipado para atmósfera inerte, se colocó la solución orgánica sintetizada en la metodología anterior. Posteriormente, se adicionaron al matraz el ácido metacrílico y el persulfato de amonio; se cerró el sistema y se mantuvo con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 75 °C durante 2 horas. Finalmente, se separó el polímero y se lavó con acetona o cloroformo para su purificación. En la figura 3.3 se expone detalladamente esta metodología.



► **Figura 3.2.** Esquema de la obtención del nanocompuesto de hierro con CTAB y dodecanotiol

Caracterización

Los materiales preparados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, HRTEM). Para dicho análisis, las muestras se sometieron al ultrasonido durante un periodo de 1 minuto. Se colocó una gota de la muestra correspondiente sobre una rejilla de cobre y se esperó a que se evaporara el disolvente para introducirlas en los microscopios JEM-100CX y JEM-2010F FAST-TEM de la marca JEOL.



► **Figura 3.3.** Esquema de la obtención del compuesto Fe-ácido polimetacrílico

Resultados

Los resultados que ambos microscopios proporcionaron son complementarios, ya que el equipo JEM-100CX trabaja a una resolución menor, permitiendo observar las muestras desde una perspectiva estadística, mientras que en el segundo equipo se realizó el estudio para las partículas de forma individual.

En el compuesto denominado como Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico se empleó el exceso de CTAB, mientras que en el compuesto Fe-ácido polimetacrílico se utilizó el dodecanotiol para obtener dichas partículas.

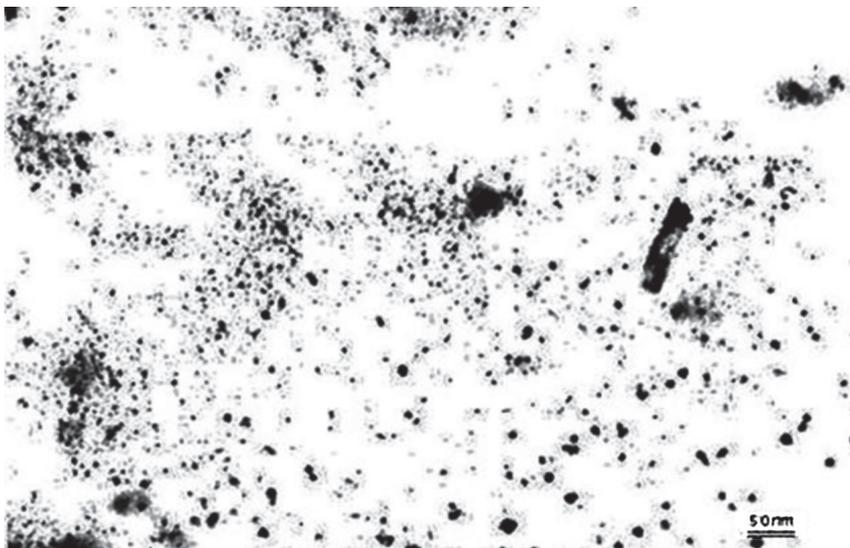
Mediante las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de transmisión en campo claro y campo oscuro, se observaron las morfologías y las dispersidades de las partículas sintetizadas.

a. **Composito Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico**

La figura 3.4 presenta una imagen del composito Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico con CTAB. En la micrografía de campo claro se ven partículas con un tamaño de partícula comprendido entre 2-5 nm, distribución que se aprecia mejor en la gráfica de la figura 3.5. Las partículas con mayor contraste en la figura 3.4 corresponden al material de mayor densidad, que en este caso es el Fe_3O_4 , mientras que las manchas observadas en las imágenes pertenecen a un material de menor densidad, que en este caso pertenecería al polímero del ácido metacrílico.

En las micrografías presentadas en la figura 3.6a, b y c se observa una clara tendencia a formar nanopartículas elipsoidales, así como formas irregulares.

Se aprecian partículas de aproximadamente 50 nm que se encuentran rodeadas por una espiral; debido al bajo contraste que presenta, muy probablemente se trate del polímero que contiene pequeños núcleos de material más denso (Fe_3O_4 , en este caso).



► **Figura 3.4.** Micrografía de campo claro del composito sintetizado con partículas de Fe_3O_4 , a partir del exceso de CTAB

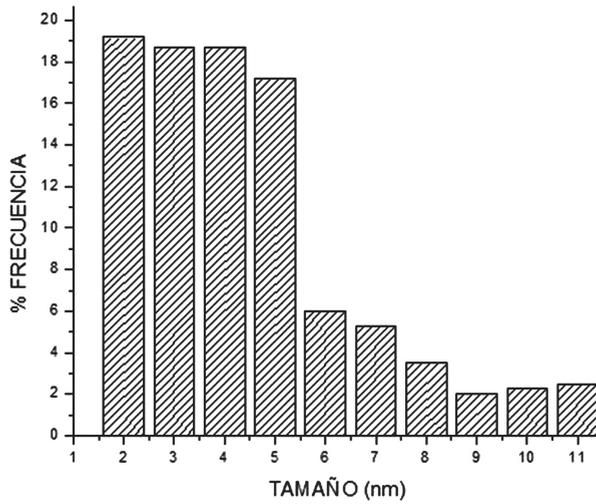


Figura 3.5. Histograma de tamaño de las partículas del compuesto Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico sintetizado con exceso de CTAB

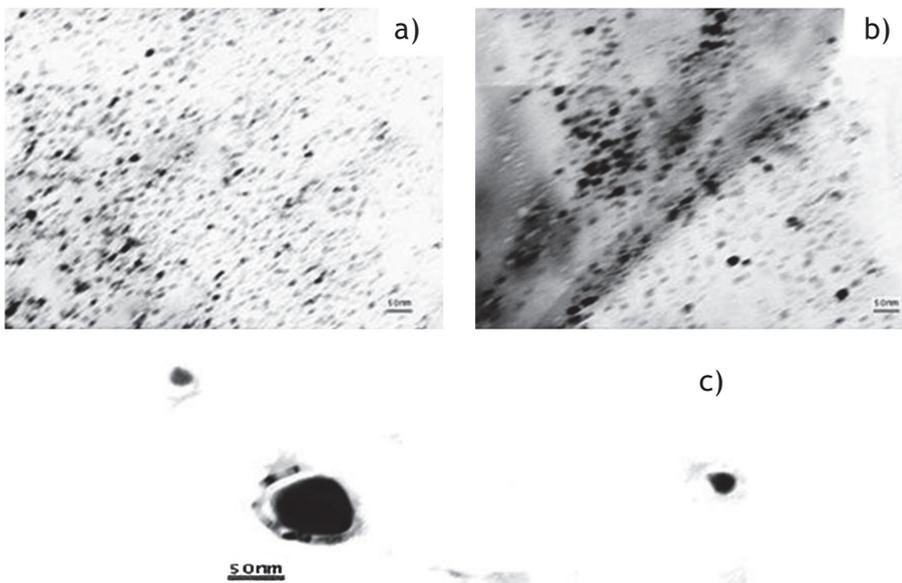


Figura 3.6. Micrografías de campo claro del compuesto Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico obtenidas mediante el microscopio 100CX

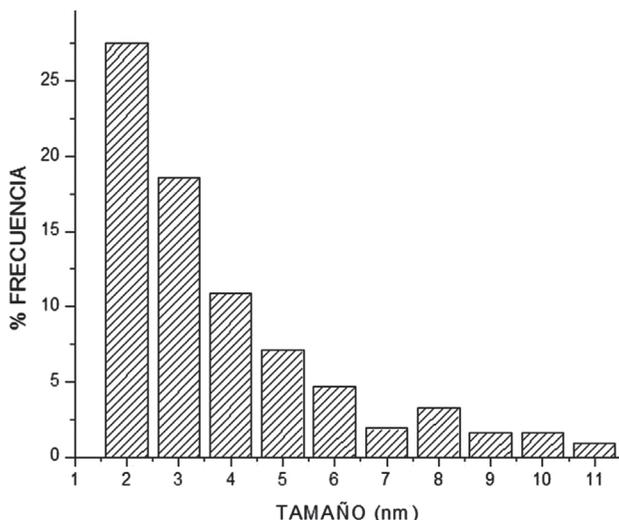


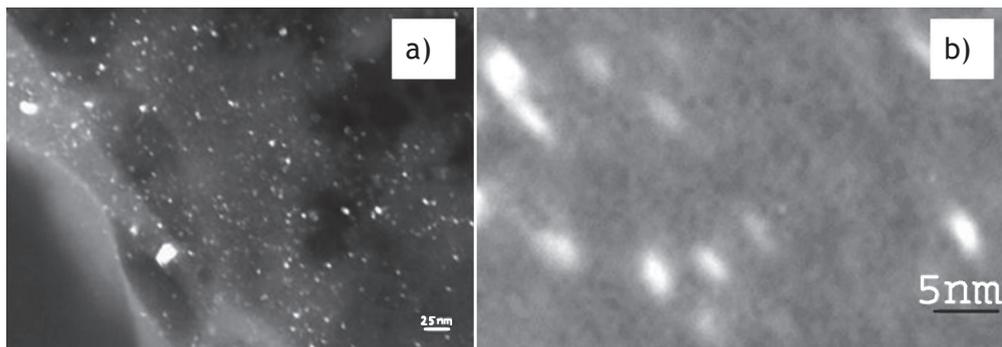
Figura 3.7. Histograma del tamaño de las partículas del compuesto Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico

En la figura 3.7 se presenta el histograma de tamaño del compuesto Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico, donde se muestra la dispersidad del tamaño de las partículas.

En este estudio se aprecia el efecto del método sintético utilizado ya que, como queda reflejado, las partículas presentan un promedio de frecuencia superior al 64 % para partículas con un tamaño igual o menor a 5 nm, y del 13 % para las partículas entre 5 y 10 nm, lo que se traduce en una monodispersidad con una variación de 3 nm para el 64 % de la muestra, en la que se refleja la tendencia a formar partículas de 2 nm.

b. **Composito Fe-ácido polimetacrílico**

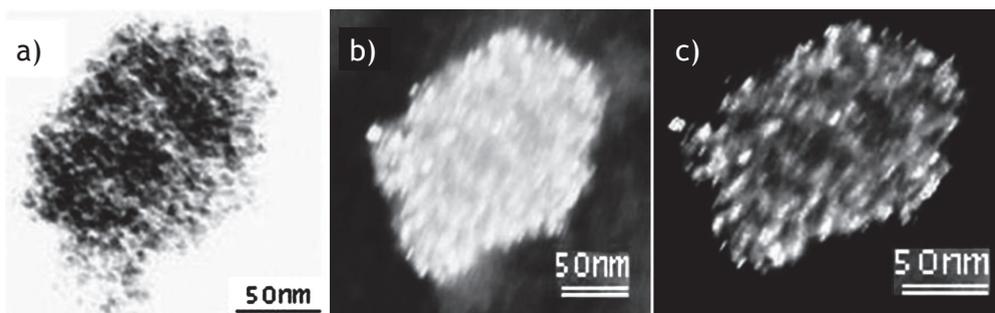
En la figura 3.8a se muestra una micrografía en campo oscuro de las partículas metálicas de hierro. Las partículas que se observan con brillo son cristalinas y tienen la misma orientación que el punto de difracción utilizado para formar la imagen. La figura 3.8b es



► **Figura 3.8.** a) Micrografía de campo oscuro de las partículas de hierro con dodecanotiol y b) ampliación digital de la micrografía

una ampliación que se obtuvo mediante un tratamiento digital de la micrografía anterior, teniendo una mejor apreciación del tamaño de las partículas a una escala menor, se observan tamaños de partícula menores a los 5 nm. Queda patente una tendencia a formar cuerpos elipsoidales, debido a que es la forma energéticamente más estable.

En la figura 3.9a se observa una micrografía en campo claro de la síntesis del hierro con dodecanotiol; sin embargo, las partículas no estaban muy bien definidas, por lo que se aplicó el modo de campo



► **Figura 3.9.** Micrografías de las nanopartículas de hierro con dodecanotiol en a) campo claro, b) campo oscuro y c) con un tratamiento de la imagen de campo oscuro

oscuro mostrado en la figura 3.9b, donde se aprecian agregados de pequeñas partículas percibidas como una partícula de mayor dimensión. Finalmente, en la figura 3.9c, después de un tratamiento y un ajuste digital, en la imagen se pueden diferenciar más claramente las partículas que componen dichos agregados.

Por otro lado, en la figura 3.10 se muestra el histograma de frecuencia porcentual del tamaño de las partículas para las micrografías obtenidas por este método sintético. Se aprecia que la distribución del tamaño es homogénea, con una monodispersidad del 51 % para las partículas de 2 nm y del 82 % para las partículas con un tamaño igual o menor a 5 nm, lo que permite ver el efecto del dodecanotiol en la síntesis, ya que probablemente la saturación que presenta en la superficie del núcleo metálico formado evita el crecimiento del mismo.

Al caracterizar el compuesto del Fe-ácido polimetacrílico en el microscopio JEM-100CX, se tomaron varias micrografías para su estudio; sin embargo, esas micrografías presentaron un oscurecimiento muy fuerte en el negativo, además de tener una texturización similar

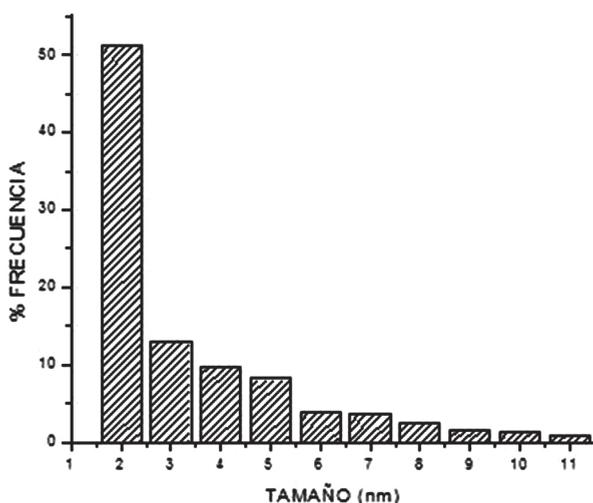
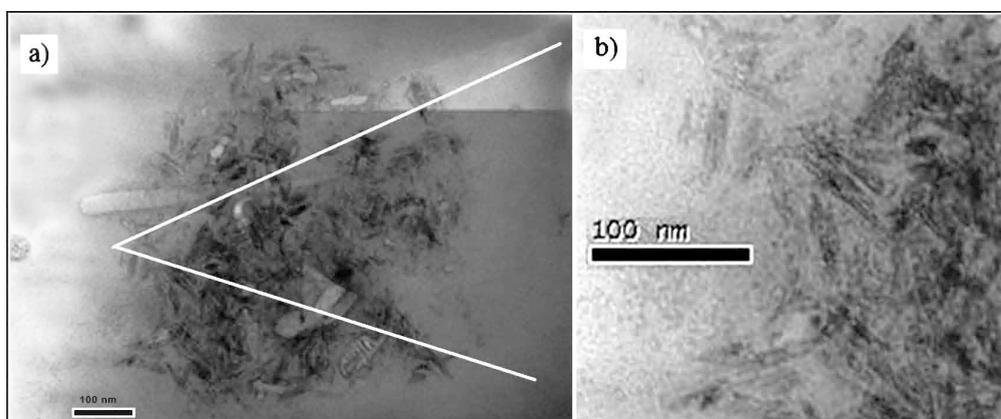


Figura 3.10. Histograma del tamaño de las partículas de hierro protegidas con dodecanotiol

a un granulado, por lo que no era posible contrastar y limpiar la imagen para un estudio adecuado de la dispersión de tamaño. Por esta razón, el estudio para la dispersión de tamaño se llevó a cabo con las partículas de hierro. En la figura 3.11a queda claramente reflejado el oscurecimiento y el granulado mencionados anteriormente. Esta imagen corresponde a la micrografía mejor contrastada y filtrada, en la que se observaron algunas partículas en la periferia. En la figura 3.11b se presenta una ampliación del área indicada, señalando una partícula de hierro.

A pesar de encontrarse con una gran cantidad de interferencias en las micrografías, se puede apreciar la forma de fibra del compuesto, además de que en las partículas más alejadas del centro se ven partículas de mayor contraste que corresponden a las partículas de hierro dentro de las fibras, que corresponderían al polímero. Las pequeñas partículas de mayor contraste en el compuesto (observadas en la periferia de las micrografías) corresponden al tamaño de partícula encontrado en las partículas de hierro. Esto se debe a que la estructura de las partículas del metal no cambia, ya que solo se polimeriza una matriz de ácido metacrílico sobre las partículas metálicas.



► **Figura 3.11.** a) Micrografía con tratamiento digital del compuesto Fe-ácido polimetacrílico y b) ampliación del área indicada, señalando una partícula de hierro

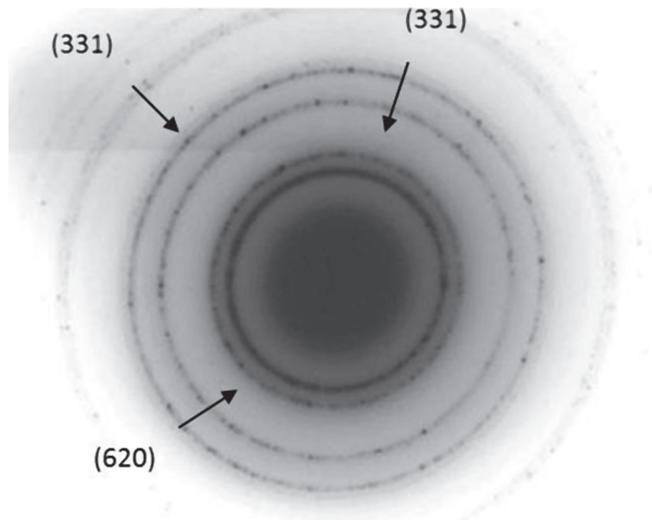
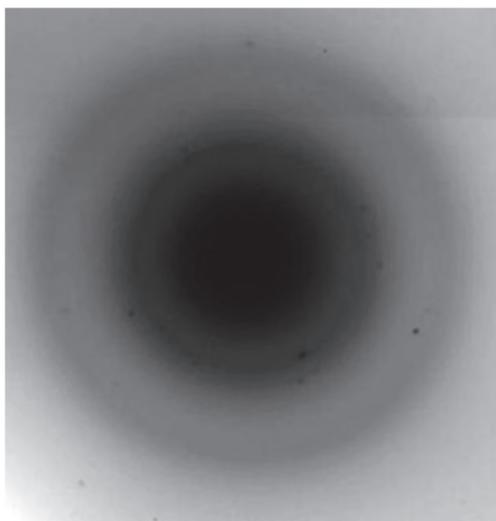


Figura 3.12. Patrón de difracción para partículas del compuesto Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico

Se analizaron también los patrones de difracción electrónica. En la figura 3.12 se muestra uno de los patrones de difracción de electrones obtenido en el microscopio JEM-100CX, para el compuesto Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico, donde se aprecian los planos presentes en la magnetita. Como los patrones de difracción presentaban anillos, no se contó con una orientación cristalina preferente que permitiera el cálculo del ángulo entre planos para corroborar la fase de las partículas metálicas, por lo que la caracterización se basó principalmente en microscopía electrónica de alta resolución.

Ya que en las micrografías solo se obtuvieron anillos y no puntos definidos, se deduce la presencia de policristales, lo cual se debe a la gran cantidad de partículas de Fe_3O_4 que están presentes en el compuesto.

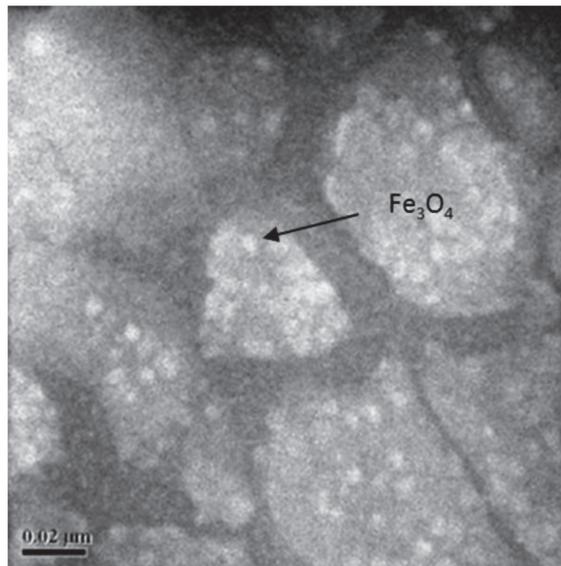
Para el compuesto Fe-ácido polimetacrílico no fue posible obtener patrones de difracción debido a que las partículas observadas en el microscopio se desenfocaban por el movimiento de la imagen, esto



► **Figura 3.13.** Patrón de difracción correspondiente a las partículas metálicas del hierro protegido con dodecanotiol

aunado a que el tamaño y la dispersidad de las partículas obstaculizaron la obtención del patrón de difracción. En la figura 3.13 se presenta el patrón de difracción que, como queda expuesto, el anillo no se encuentra definido como en el caso del composito Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico, sino que comprende un área muy grande, situación que se ajusta más a un haz que no está siendo difractado por un cristal. Este tipo de situaciones se presentan en las muestras de las partículas de hierro, así como en el composito de Fe-ácido polimetacrílico.

Por otro lado, se empleó la modalidad de contraste Z en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución en combinación con la técnica de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) para localizar las partículas que se iban a estudiar; en este tipo de imágenes se ven las partículas que tienen mayor densidad (Fe) con una tonalidad clara, y las menos densas con una tonalidad más oscura. Lo cual nos permitió localizar la presencia del metal y su distribución.

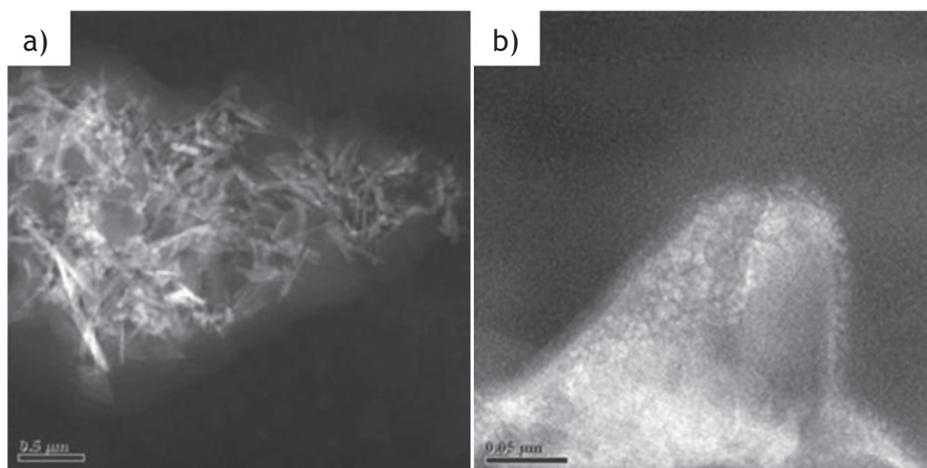


► **Figura 3.14.** Imagen de contraste Z para el compuesto Fe₃O₄-ácido polimetacrílico a una escala de 20 nm

En la figura 3.14 se muestra una imagen de contraste Z del compuesto Fe₃O₄-ácido polimetacrílico en la que se pueden apreciar las partículas del óxido metálico (Fe₃O₄) dentro de la matriz polimérica; la imagen se obtuvo a una escala de 0.02 μm (20 nm), donde también se aprecian tamaños de partícula de aproximadamente 5 nm.

En la figura 3.15a se muestran las partículas metálicas del compuesto Fe-ácido polimetacrílico a una escala de 500 nm, mientras que en la figura 3.15b aparece un acercamiento de las partículas a 50 nm, donde se ven partículas metálicas de hierro, que corresponden a los puntos brillantes (por su mayor densidad), con un tamaño comprendido entre 3 y 5 nm.

Mediante las imágenes de alta resolución para las partículas observadas en el microscopio JEM-2010F FASTEM se obtuvieron las transformadas de Fourier de las imágenes correspondientes. Con las dimensiones obtenidas de las inversas de las transformadas



► **Figura 3.15.** Imagen de contraste Z del compuesto Fe-ácido polimetacrílico a una escala de a) 500 nm y b) 50 nm

de Fourier se determinó la estructura, la composición y los planos cristalinos de las partículas. Los valores obtenidos se cotejaron con las tablas JPDF de la base de datos del centro internacional de la difracción.

Para la determinación de la estructura y la composición de las partículas de Fe_3O_4 en el compuesto, se obtuvieron imágenes de alta resolución, las cuales presentan una distribución de tamaño que comprende entre 4 y 7 nm y un sistema cúbico centrado en las caras (fcc), con un eje de zona $[00-8]$ equivalente al eje de zona $B = z = [001]$. Las partículas se componen de magnetita (Fe_3O_4), de acuerdo con las tablas JPDF 01-0950 y 01-0951 consultadas. El cálculo de la ecuación para el eje de zona con los datos obtenidos de la TF es: $A/B = 1.4067$, un valor muy cercano al 1.414 del patrón de difracción mostrado en la figura 3.16.

En la figura 3.16 también se señalan los planos de la celda unitaria para la magnetita fcc encontrados en los datos experimentales.

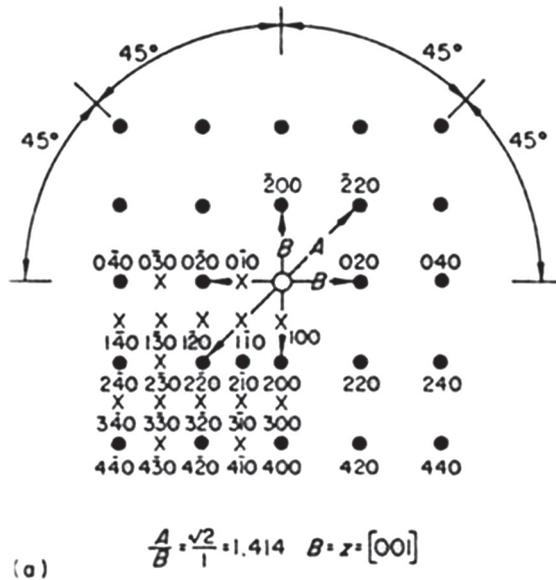
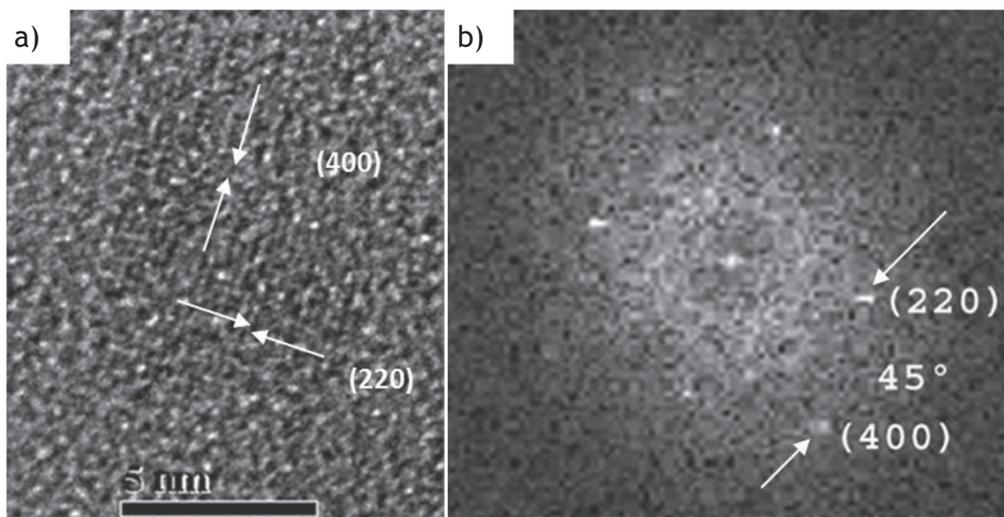


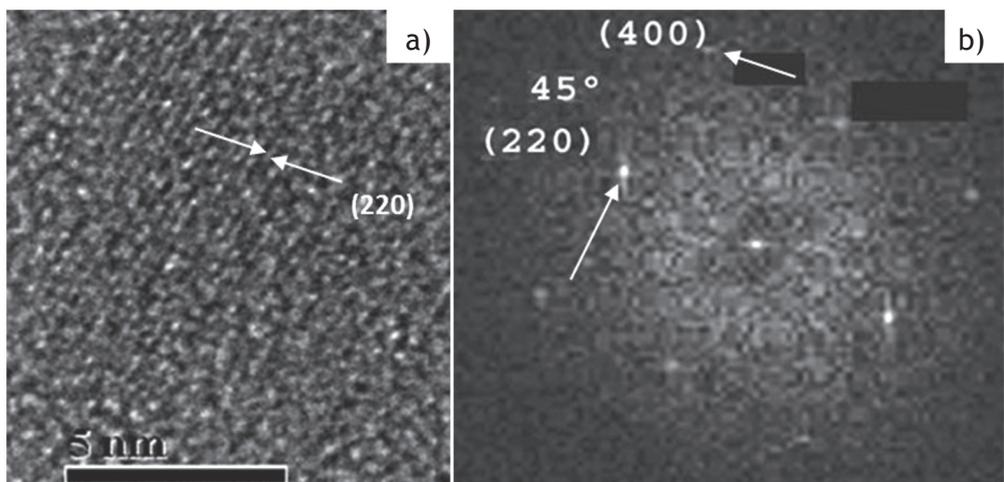
Figura 3.16. Patrón de difracción electrónica de un cristal simple con una estructura cristalina fcc

La imagen de alta resolución mostrada en la figura 3.17a señala los planos cristalinos correspondientes a las partículas de magnetita, calculados a partir de su transformada de Fourier mostrada en la figura 3.17b, donde también se señalan los planos cristalinos. Las mediciones experimentales se hicieron con el programa DigitalMicrograph 3.7.0, variando el contraste y la ampliación en las imágenes.

En la figura 3.18a se observa prácticamente una sola orientación de las líneas de la partícula, lo que se traduce en un aumento de la intensidad de los puntos correspondientes al plano cristalográfico (200) de la transformada de Fourier en la figura 3.18b, la intensidad del plano (220) es prácticamente del 100 %, esto se debe a que la imagen de alta resolución mencionada presenta prácticamente solo el plano (220), lo que se traduce en una sola distancia preferencial.



► **Figura 3.17.** a) Imagen de la partícula de Fe_3O_4 en el modo de alta resolución y b) planos con la transformada de Fourier



► **Figura 3.18.** a) Partícula de Fe_3O_4 en el compuesto Fe_3O_4 -ácido polime-tacrílico, con una orientación cristalina preferencial y b) planos con la transformada de Fourier

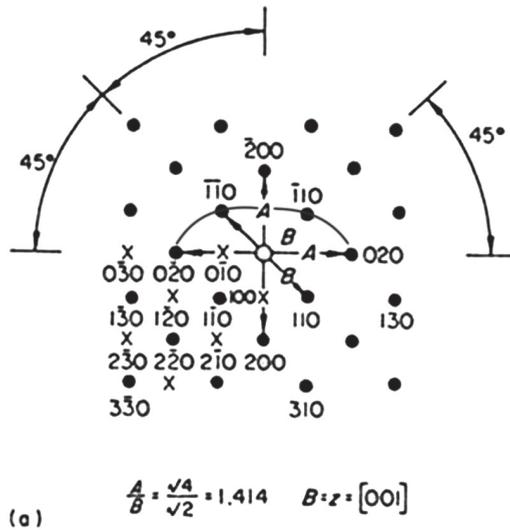


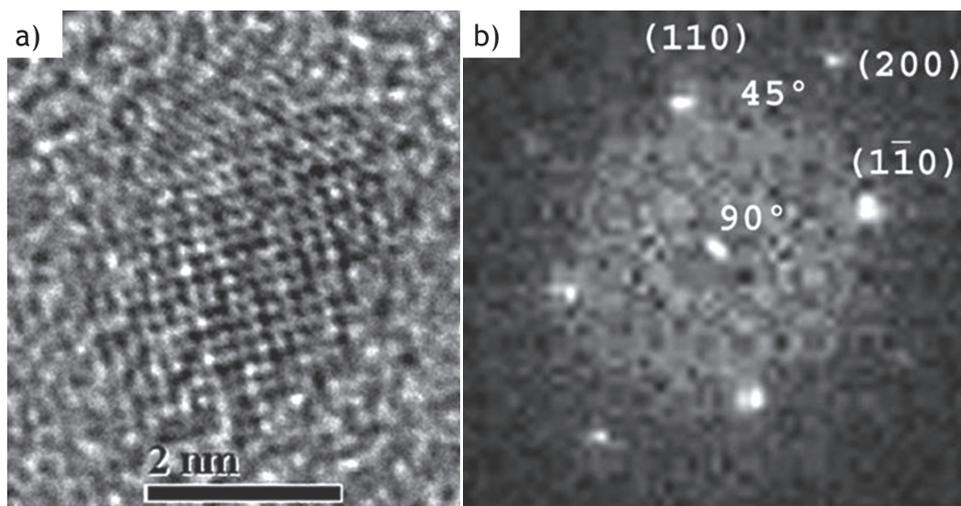
Figura 3.19. Patrón de difracción electrónica de un cristal simple para la estructura cristalina bcc

La formación de las partículas de magnetita (Fe_3O_4) en el compuesto Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico (síntesis con exceso de CTAB para la protección de las partículas metálicas) demostró que el CTAB no protege a las partículas formadas de la acción del oxígeno, aunque sea posible un control eficiente del tamaño de la partícula.

Por otro lado, se identificaron partículas de hierro en el compuesto Fe-ácido polimetacrílico; partículas que presentaban tamaños promedio comprendidos entre 2 y 5 nm y que tenían un sistema cúbico centrado en el cuerpo, con un $B = z = [001]$ y un cálculo del eje de zona para la transformada de Fourier de $A/B = 1.45$.

Los datos se compararon y corroboraron con el programa CaRIne Crystallography 3.1. y con el patrón de difracción de referencia que se muestra en la figura 3.19.

En la figura 3.20a se puede apreciar el efecto de varios planos presentes en la imagen de alta resolución que repercute en una



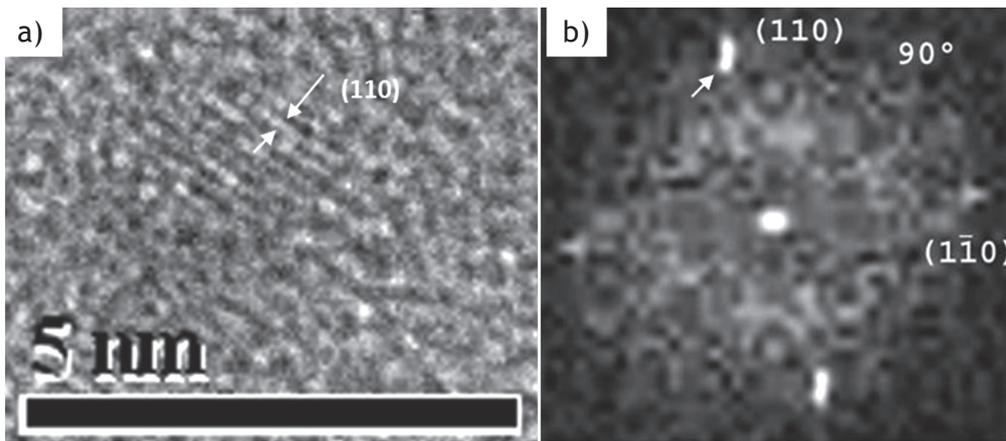
► **Figura 3.20.** a) Imagen de alta resolución para una partícula de Fe bcc y b) planos con la transformada de Fourier

mayor cantidad de puntos (correspondientes a los planos) en la transformada de Fourier mostrada en la figura 3.20b. Se ve una mayor intensidad del punto (110), seguido por el (1 $\bar{1}$ 0) que en la imagen de alta resolución se ubica en las partes transversales con diferente orientación, pero con la misma distancia.

En la figura 3.21a, se muestra otra partícula pero con un plano preferencial, mientras que en la figura 3.21b se muestra que la transformada de Fourier solo presenta el punto (110) con una alta intensidad; esto indica una orientación preferencial en la imagen de alta resolución.

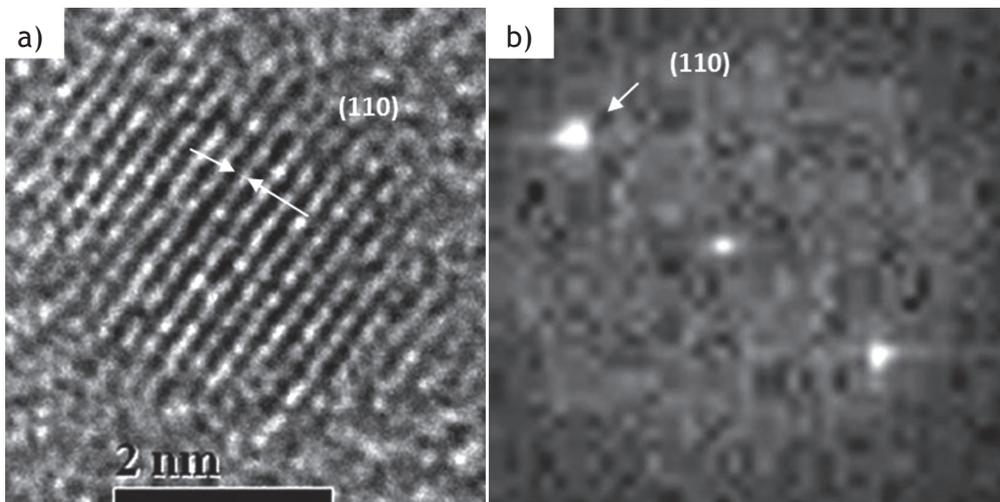
Este efecto queda más patente en la figura 3.22a, donde se aprecia claramente una sola orientación correspondiente al plano (110), reflejada en la ausencia de otros planos en la transformada de Fourier mostrada en la figura 3.22b.

Los planos calculados para las partículas aquí expuestas corresponden a hierro cúbico centrado en el cuerpo, lo que corrobora la utilidad del dodecanotiol para evitar la oxidación del metal, situación



► **Figura 3.21.** a) Partícula de hierro con celda cúbica centrada en cuerpo y b) transformada de Fourier

que no se aprecia en la síntesis donde se utilizó el CTAB en exceso para intentar proteger a las partículas metálicas.



► **Figura 3.22.** a) Partícula de hierro con celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo y b) transformada de Fourier

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 y Fe mediante el método de emulsión inversa en combinación con la reducción química, así como nanocompositos de Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico y Fe-ácido polimetacrílico, a partir de la fase orgánica que contiene las partículas metálicas correspondientes a cada composito.

Las partículas del óxido metálico Fe_3O_4 obtenidas por emulsión inversa en el sistema agua/n-hexanol/CTAB y pasivadas con el exceso de CTAB presentaron una monodispersidad mayor al 64 % para partículas con un tamaño menor a 5.5 nm y del 27.5 % para partículas de 2 nm, presentando un sistema cúbico centrado en la cara. La síntesis de las partículas de hierro obtenidas por emulsión inversa en el sistema agua/n-hexanol/CTAB y pasivadas con dodecanotiol presentó una monodispersidad mayor al 80 % con un tamaño menor a 5 nm, y del 51 % para partículas de 2 nm, presentando un sistema cúbico centrado en el cuerpo.

El sistema de agua/n-hexanol/CTAB permitió la formación de núcleos metálicos de 2 nm; no obstante, la adición del dodecanotiol ayudó de forma significativa a evitar el crecimiento y la oxidación de los núcleos.

El composito Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico presentó una matriz de polímero cubriendo a las partículas del óxido metálico de mayor densidad, efecto que se apreció claramente en el estudio con contraste Z. El composito Fe-ácido polimetacrílico presentó una morfología fibrosa, que contenía en su interior partículas de mayor densidad con una morfología esférica. Finalmente, tanto para las partículas de Fe_3O_4 y de Fe como para sus respectivos compositos, la estructura más estable fue un sistema cúbico.

3.2 Obtención de una nanoaleación estequiométrica de Fe-Cu

Introducción

Este trabajo aborda la investigación de las condiciones óptimas para la síntesis de nanopartículas en un sistema bimetálico Fe-Cu, de tal manera que se obtenga una relación equimolar de ambos metales en la nanoaleación. Existen métodos físicos: *ball milling*, *sputtering*, método de Joule calentamiento-condensación en gas inerte, método de dispersión de átomos metálicos solvatados, métodos de pulverización con plasma y condensación en gas inerte, método de ablación láser, etc.; no obstante, esos métodos requieren de una infraestructura muy importante.

Por otro lado, tanto el hierro como el cobre no forman aleaciones por métodos físicos, por lo que en el presente trabajo de investigación se realiza químicamente mediante la reducción de las sales de los precursores utilizando borohidruro de sodio como agente reductor; cabe resaltar que las condiciones utilizadas para la obtención de las nanopartículas son temperatura ambiente, presión atmosférica y el agua como disolvente, lo que hace que este método sea amigable con el ambiente, además de económico.

Las nanopartículas obtenidas al inicio del trabajo de investigación midieron 80 nm, y la proporción de cobre con respecto al hierro fue muy alta, por lo que se investigó el efecto de la velocidad de adición del agente reductor hasta lograr reducir el tamaño de partícula de 3-5 nm. Respecto a cómo lograr una relación equimolar, se trabajó con la modificación de los valores de pH, encontrándose que a un valor de 7 se lograba tener la misma proporción de ambos metales en la nanoaleación.

Materiales y métodos

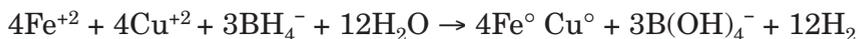
La síntesis de la nanoaleación se ha dividido en dos métodos: método lento y método rápido.

La síntesis de la nanoaleación se inicia con la preparación de soluciones, tanto de sulfato ferroso heptahidratado como de sulfato cúprico pentahidratado, con agua desionizada, ambas con una concentración de 0.01 M o 10 mM. Una vez preparadas las soluciones, se mezclan y se burbujea nitrógeno durante un espacio de 20 minutos con la finalidad de saturar la solución para desplazar el oxígeno y, de esta manera, evitar al máximo la oxidación. Cuando las soluciones ya estén desgasificadas se ajusta el pH por medio de la adición de una solución de hidróxido de sodio 1 M utilizando un potenciómetro, observándose un cambio de color debido a la formación los hidróxidos correspondientes. Posteriormente, se prepara el agente reductor; en este caso, el borohidruro de sodio (NaBH_4) disuelto en un poco de agua.

Como se mencionó anteriormente, la adición del agente reductor es un paso muy importante para obtener el tamaño deseado de las nanopartículas metálicas; por esta razón se estudió la velocidad de adición del agente reductor y como resultado se obtuvieron dos métodos, los cuales se describen a continuación.

- ▷ **Método lento.** Consistió en adicionar el agente reductor gota a gota o en forma de spray, manteniendo el pH controlado durante todo el curso de la reacción de reducción.
- ▷ **Método rápido.** Consistió en fijar el pH y adicionar de una sola vez el agente reductor, esto con la finalidad de evitar la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas.

Al término de la adición del agente reductor se formó un precipitado negro y se observó el desprendimiento de gas hidrógeno. Se llevó a cabo la siguiente reacción estequiométrica:



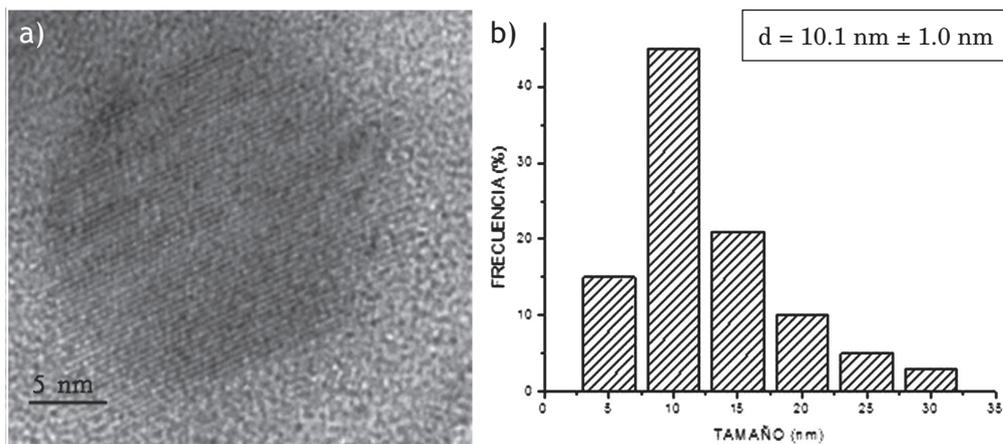
Una vez formado el precipitado negro, se procedió a separar las fases por medio de un embudo Buchner y papel filtro de poro muy cerrado, las partículas se lavaron repetidas veces con agua para eliminar los subproductos de la reacción, posteriormente se lavaron con acetona para eliminar el agua remanente, cuidando en todo momento que estuvieran cubiertas por acetona evitando el contacto con el aire para prevenir su oxidación; aún húmedas se colocaron dentro de una caja de guantes con atmósfera inerte hasta su total pasivación.

Caracterización

Las muestras se analizaron mediante técnicas como plasma inductivamente acoplado (ICP): EDS para el análisis elemental, microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos X (XRD) para el análisis estructural y finalmente Mössbauer y SQUID para el estudio de las propiedades magnéticas.

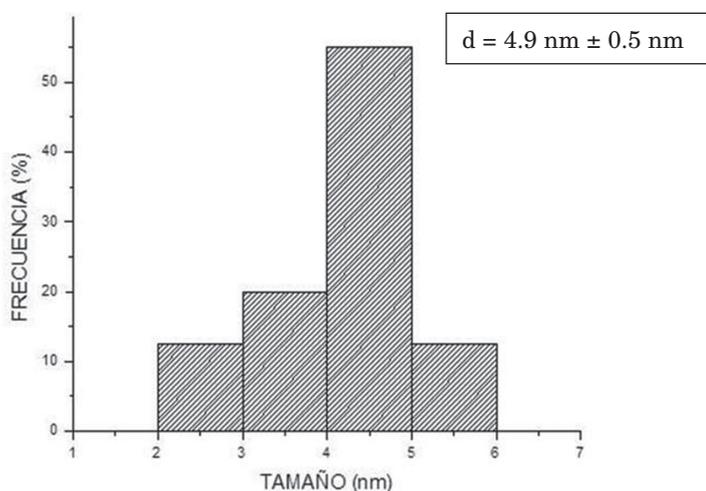
Resultados

Para la síntesis a pH controlado y adicionando el agente reductor en forma de spray (método lento), la distribución de tamaño de partícula se realizó midiendo 190 partículas de las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión. En la figura 3.23 se muestra una micrografía de una nanopartícula de Fe-Cu, además de la gráfica de la distribución de tamaños.

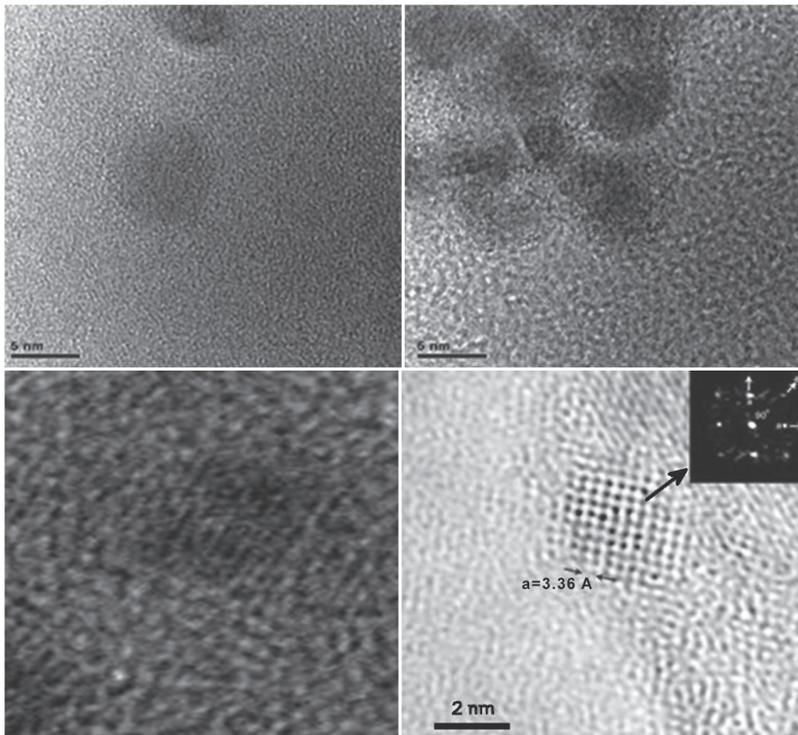


► **Figura 3.23.** a) Micrografía (HRTEM) y distribución de tamaño de partícula para la nanoaleación Fe50%-Cu50% por el método lento

Con la implementación del método rápido se logró disminuir el tamaño de partícula hasta un promedio de 3-5 nm, como se muestra en las figuras 3.24 y 3.25. Este resultado es consistente con los cálculos realizados mediante la fórmula de Sherer en los difractogramas de rayos X.



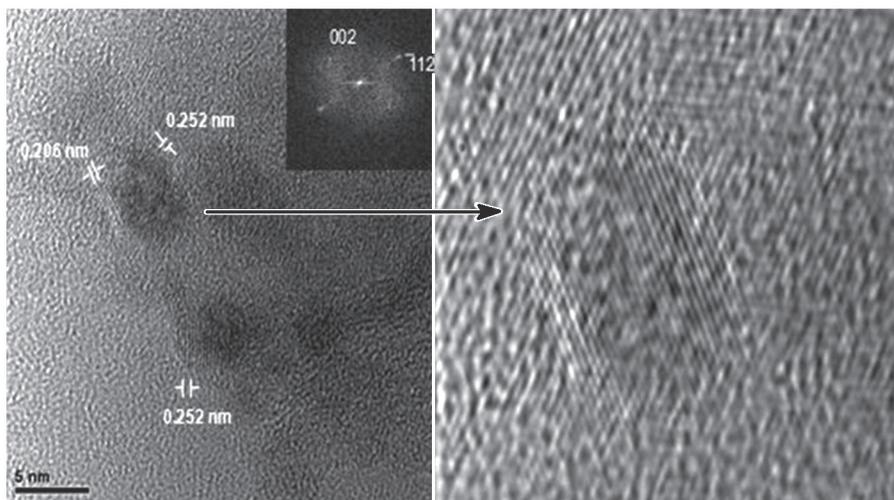
► **Figura 3.24.** Distribución de tamaño de partícula para la nanoaleación Fe50%-Cu50% por el método rápido



► **Figura 3.25.** Micrografías de partículas menores a 5 nm de la nanoaleación Fe-Cu

La figura 3.26 expone las mediciones realizadas a las nanopartículas obtenidas por el método rápido; se puede observar que las mediciones corresponden a óxido de cobre (II), lo cual se esperaba, ya que al preparar la muestra para su observación por microscopía electrónica de alta resolución se produce el proceso de oxidación. Por otro lado, ya se tiene una fase fcc (cúbica centrada en las caras) correspondiente a cobre; no obstante, esta se oxida modificando las distancias interplanares.

La influencia de los valores de pH en la reducción simultánea de los metales fue determinada por la técnica de análisis elemental de plasma inductivamente acoplado (ICP). Cabe resaltar que



► **Figura 3.26.** Acercamiento a una nanopartícula Fe-Cu, donde se observa la definición de red

las muestras se secaron en la estufa a 50 °C durante 24 horas continuas, por lo que los resultados están dados en base seca determinando cada elemento en dos distintas emisiones, asimismo los resultados se evaluaron estadísticamente con un nivel de confianza del 95 %. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

► **Tabla 3.1.** Resultados del análisis elemental por ICP para pH libre (3.5)

pH libre (3.5)		
Elemento	% Peso	% Atómico
Fe	5.09	4.20
Cu	82.69	59.96
B	0.34	1.43
O	11.88	34.26

Representando los resultados solamente en función de los metales hierro y cobre, se obtiene:

Tabla 3.2. Resultados del análisis elemental por ICP para Fe y Cu a pH libre (3.5)

pH libre (3.5)	
Elemento	% Atómico
Fe	5.46
Cu	94.53

En la tabla 3.2 se expone que la cantidad de hierro es muy poca cuando se deja libre el pH (solo 5.4%), mientras que la cantidad de cobre reducida parece que no depende del valor de pH, esto se debe a que, cuando se tienen entidades químicas con potenciales E° positivos y se le agrega un agente reductor, la reacción se efectúa, mientras que cuando se tienen entidades químicas con potenciales negativos como en el caso del hierro, es necesario propiciar su reducción mediante un aumento del valor de pH, esto se demuestra en las tablas 3.3 y 3.4.

Cuando se fija el pH a 6 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3.3. Resultados del análisis elemental por ICP a pH 6

pH 6		
Elemento	% Peso	% Atómico
Fe	18.40	12.84
Cu	61.51	37.72
B	0.61	2.20
O	19.48	47.25

Tabla 3.4. Resultados del análisis elemental por ICP para Fe y Cu a pH 6

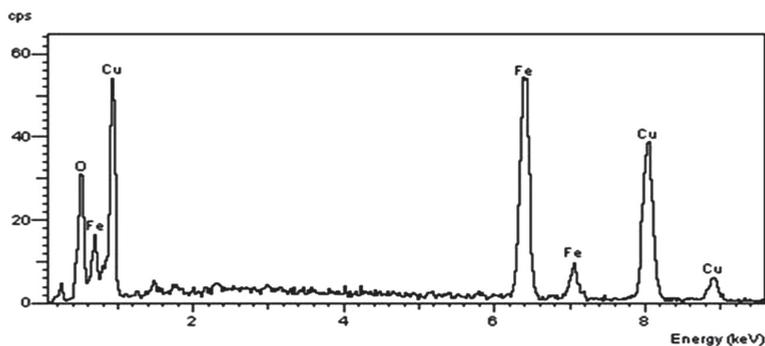
pH 6	
Elemento	% Atómico
Hierro	25.40
Cobre	74.60

En la tabla 3.4 se muestra que, cuando se fija el pH a 6, la cantidad de hierro se incrementa de 5.46 % atómico hasta 25.40 % atómico, mientras que la de cobre baja de 94.53 % atómico a 74.60 % atómico.

Si el pH se fija a un valor de 7, la relación estequiométrica ahora es 1:1, que es la relación que se había buscado. Para seguir el curso de la reacción, se realizó un análisis de EDS a diez puntos sobre la muestra, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 3.5 y en la figura 3.27.

Tabla 3.5. Resultados del análisis elemental EDS para Fe y Cu

	% Atómico Fe	% Atómico Cu
	49.63	50.36
	51.09	48.09
	53.06	46.93
	50.51	49.48
	52.55	47.44
	50.71	49.29
	52.73	47.26
	53.53	46.46
	52.17	47.82
	53.01	46.98
Promedio	51.89	48.11



► **Figura 3.27.** Espectro de EDS de la nanoaleación de Fe-Cu a pH 7

Estos resultados se pudieron comprobar mediante la técnica de análisis elemental de plasma inductivamente acoplado (ICP), mostrados en las tablas 3.6 y 3.7.

A este valor de pH se proporcionan las condiciones de reacción para que el hierro se reduzca en el mismo porcentaje que el cobre. Como se aprecia en las tablas anteriores, a valores bajos de pH (3-5) la cantidad de hierro es muy pequeña; no obstante, a medida que van aumentando los valores de pH, la cantidad de hierro se incrementa en la nanoaleación; esto se puede explicar por los potenciales redox de cada elemento.

► **Tabla 3.6.** Resultados del análisis elemental por ICP a pH 7

pH 7		
Elemento	% Peso	% Atómico
Fe	38.77	27.23
Cu	43.77	27.02
B	2.50	9.06
O	14.96	36.68

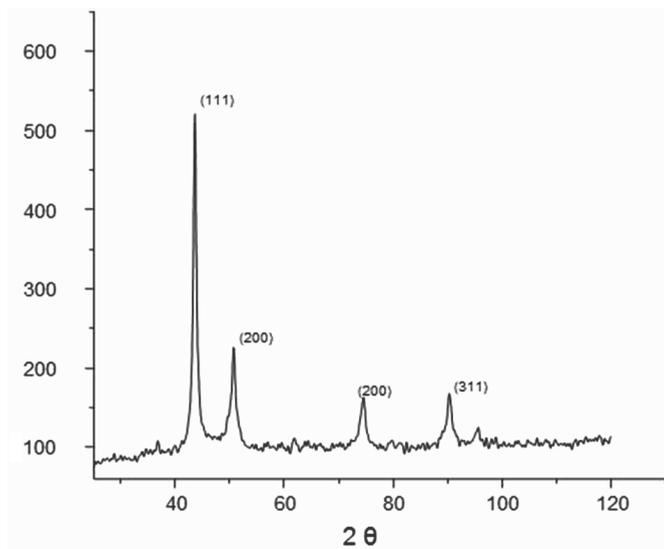
Tabla 3.7. Resultados del análisis elemental por ICP para Fe y Cu a pH 7

pH 7	
Elemento	% Atómico
Fe	50.20
Cu	49.80

En estos análisis también aparece el boro en una pequeña proporción, este elemento seguramente proviene del agente reductor, el cual está presente estabilizando las fases formadas. Finalmente, el oxígeno reportado se obtuvo por diferencia, ya que como se mencionó anteriormente las muestras se habían secado al aire y, como consecuencia, se tiene la formación de los óxidos metálicos correspondientes.

Al realizar el análisis por difracción de rayos X de la nanoaleación de Fe-Cu, solamente se pudieron apreciar las reflexiones correspondientes al cobre, como se muestra en la figura 3.28.

Cabe mencionar que el hierro tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), mientras que el cobre tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). Los parámetros de red para el hierro son 2.8665 Å y para el cobre, 3.6148 Å; el radio atómico del hierro es 1.72 Å y el del cobre es 1.57 Å (diferencia de 0.15 Å). Se propone que los átomos de hierro están tomando posiciones sustitucionales en la matriz de cobre, estos datos concuerdan con los reportados en la literatura; por ejemplo, por métodos como el aleado mecánico, se muestra cómo van desapareciendo los picos de hierro a medida que aumenta el tiempo de molienda (de 24 a 72 horas), lo que supone que todo el hierro se ha mezclado homogéneamente con el cobre, dominando la estructura cúbica centrada en las caras correspondientes a este último metal, y por esta razón en la figura 3.28 solo aparecen las reflexiones para cobre.

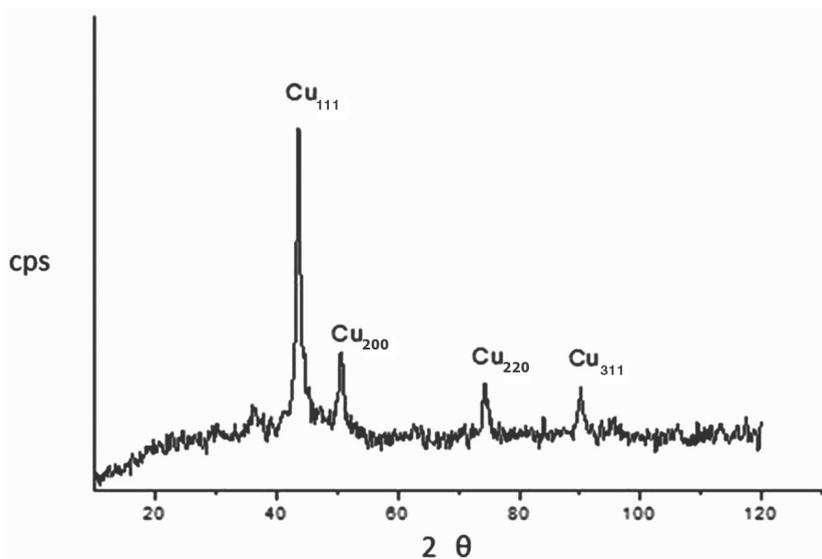


► **Figura 3.28.** Difractograma de rayos X de la nanoaleación de Fe50.2 %At-Cu49.8 %At por el método rápido

En esta misma figura se observa que las reflexiones en el difractograma no son ni muy anchas ni muy agudas, esto indica que el tamaño de partícula es pequeño. Mediante la fórmula de Scherrer se determinaron el tamaño de cristalita promedio, que daba 4.9 ± 0.5 nm, y los parámetros de red, $a = 3.536$ Å, lo que concuerda con los resultados obtenidos por HRTEM y con lo reportado por otros autores para sistemas bimetálicos Fe-Cu.

El difractograma de la figura 3.29 presenta las mismas reflexiones que el de la figura 3.28, la única diferencia se presenta cuando se hace el análisis por la fórmula de Scherrer, donde el tamaño de cristalita para la nanoaleación es de 10.0 ± 1 nm. Estos resultados en términos de una fase fcc fueron confirmados por estudios de HRTEM.

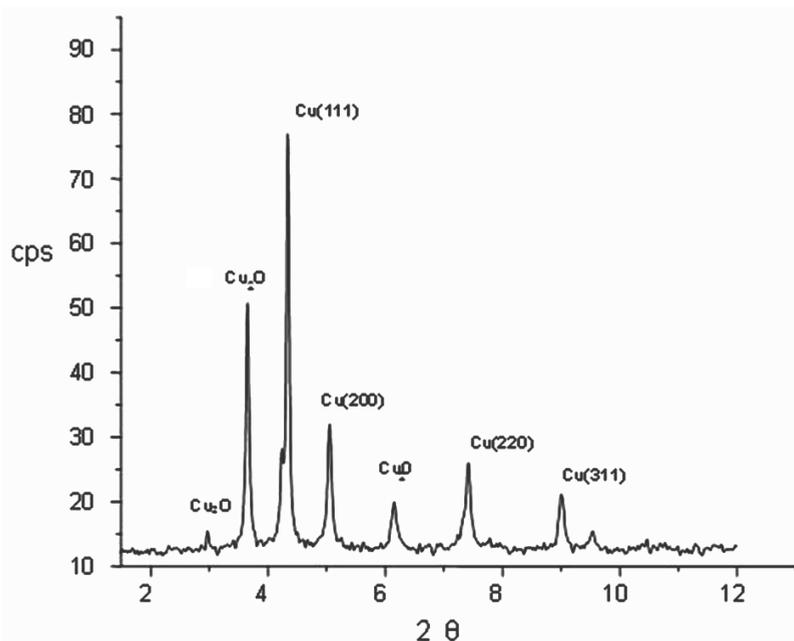
A manera de referencia se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de cobre bajo en las mismas condiciones y se obtuvo el difractograma



► **Figura 3.29.** Difractograma de la nanoaleación Fe50.20%At-Cu49.80%At por el método lento

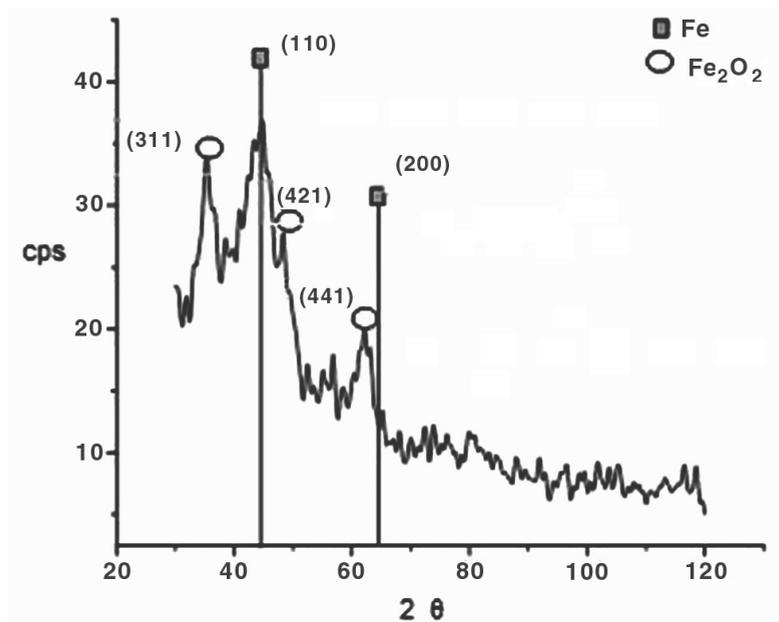
de la figura 3.30, donde se observa que las principales reflexiones aparecen en posiciones idénticas a las obtenidas en la nanoaleación. A diferencia de los difractogramas anteriores, en el de la figura 3.30 se aprecia la oxidación del cobre, ya que aparecen las reflexiones en 2θ igual a 29,36 y 62 correspondientes a óxido de cobre.

Por otro lado y de manera similar se desarrolló el método para realizar la síntesis de hierro solo, y se obtuvo el difractograma de la figura 3.31, donde se puede observar que el hierro sintetizado por el método químico de reducción de sales metálicas presenta muy poca cristalinidad, ya que el difractograma se despega mucho de la línea base y no presenta difracciones bien definidas, además de que igualmente sufre el proceso de oxidación y el número de cuentas por segundo es muy bajo. El difractograma fue referido a las tarjetas JCPDF 6-0696 y JCPDF 39-1346 correspondientes a hierro y óxido de hierro.



► **Figura 3.30.** Difractograma de cobre sintetizado por el método químico de reducción de sales metálicas

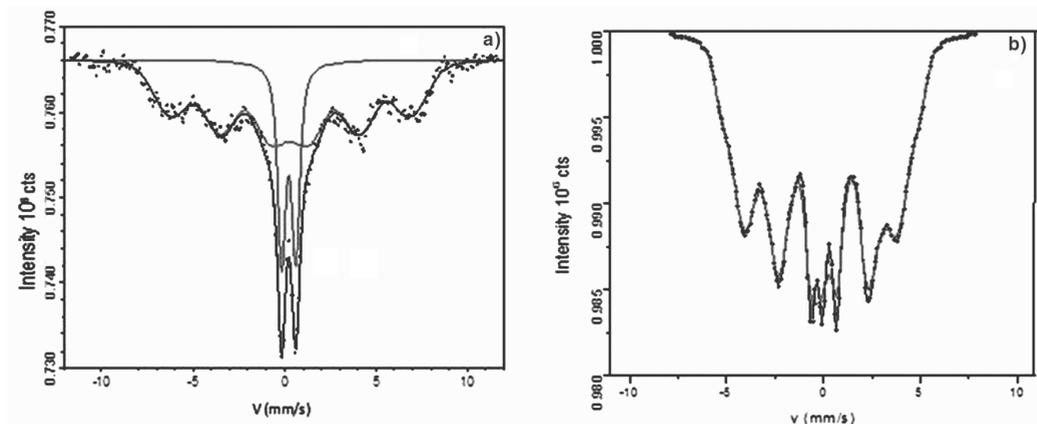
Por otro lado, en los análisis realizados para la nanoaleación de Fe-Cu mediante espectroscopia Mössbauer se corrobora la presencia de hierro. Para el método rápido, el espectro Mössbauer que aparece en la figura 3.32a consiste de un doblete cuadropolar con un corrimiento isomérico respecto al hierro de 0.355(1) mm/s y con un desdoblamiento cuadropolar de 0.772(2) mm/s y un sexteto ensanchado con un campo magnético promedio de 40.57(5) T; un desdoblamiento cuadropolar de 0.020(3) mm/s y un corrimiento isomérico de 0.436(5) mm/s; estos parámetros Mössbauer difieren de los previamente reportados, el doblete cuadropolar se puede asociar con Fe^{3+} , que se puede embeber en la estructura fcc del cobre en la solución sólida; esta diferencia en los parámetros Mössbauer quizá se deba a que se empleó un método de síntesis diferente a los previamente reportados por otros autores y que principalmente son métodos físicos.



► **Figura 3.31.** Difractograma de hierro sintetizado por el método químico de reducción de sales metálicas

La población relativa del componente magnético respecto al paramagnético es de 76.9(1) a 23.1(1) respectivamente, y una muy alta magnitud del campo magnético hiperfino que hasta ahora no ha sido conocido ni reportado por otros investigadores, el valor reportado para una muestra de $Fe_{10}Cu_{90}$ es de $B_{hf} = 33$ T. Estos valores revelan la efectividad del proceso de aleado por el método químico empleado en esta investigación, el cual es relativamente sencillo.

Para el método lento, el espectro Mössbauer mostrado en la figura 3.32b consiste de un sextuplete característico de una aleación fcc-FeCuB con un campo magnético de 21,09 T y con un corrimiento isomérico de 0.35 mm/s, un desdoblamiento cuadropolar de 0.80 y un tamaño de grano mayor a 10 nm que ha sido confirmado por un estudio de DRX y HRTEM.



► **Figura 3.32.** Espectro Mössbauer de la nanoaleación Fe-50%-Cu50% sintetizada por el a) método rápido y por el b) método lento

La presencia definitiva de átomos de hierro en la nanoaleación de $\text{Fe}_{50-x}\text{Cu}_{50-x}\text{B}_{2x}$ determinado por ICP y espectroscopia de Mössbauer confirma que el proceso de aleado químico aquí descrito proporciona buenos rendimientos de una solución sólida de átomos de hierro y átomos de cobre con propiedades magnéticas interesantes.

Conclusiones

En esta investigación se ha demostrado que, utilizando un proceso sencillo de reducción de sales metálicas en una solución acuosa y en determinadas condiciones ambientales, se puede obtener una nanoaleación $\text{Fe}_{50-x}\text{Cu}_{50-x}\text{B}_{2x}$ si se controla el pH a 7. Cuando se lleva a cabo el método rápido de adición del agente reductor, el tamaño promedio de las nanopartículas es de 4 nm, mientras que el tamaño de las nanopartículas es de 10 nm mediante el método lento.

Los resultados de difracción de rayos X enseñan que en la muestra de Fe50 %-Cu50 %, las reflexiones de la fase de hierro desaparecen y solamente se observan las correspondientes al cobre. La espectroscopia Mössbauer fue de vital importancia para confirmar

la presencia de hierro en la nanoaleación, a pesar de que no aparecen las reflexiones de Fe en XRD. Esta nanoaleación exhibe un campo magnético promedio de 40.57 T comparado con campos magnéticos hiperfinos de 33 T reportados para $\text{Fe}_{10}\text{Cu}_{90}$; esto representa una cuarta parte mayor del valor del campo, discrepancia que se atribuye al diferente proceso de síntesis empleado.

3.3 Eliminación de colorantes de soluciones acuosas mediante óxidos nanoestructurados (Fe, Cu, Ni) y un composito de caña de maíz con nanopartículas de Fe-Cu

Introducción

La contaminación del agua es un problema a nivel mundial generado principalmente por las actividades del ser humano. La presencia de colorantes en aguas residuales de la industria textil plantea un problema de difícil solución debido a su toxicidad, la cual afecta al medio ambiente y a la salud pública.

La industria textil utiliza cerca de 10,000 colorantes diferentes, entre ellos el índigo carmín y el remazol amarillo, cuyas estructuras químicas se muestran en la figura 3.33. Estos son compuestos orgánicos que sirven para dar color a diversos materiales (fibras animales, vegetales o sintéticas).

El colorante azul de metileno, cuyo nombre científico es *Cloruro de metiltionina*, es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, el cual se muestra en la figura 3.34. Es un antioxidante que puede reducirse fácilmente en presencia de donadores de electrones orgánicos y, debido a su estructura química, el azul de metileno puede autooxidarse “donando” electrones a otros compuestos. Este colorante se emplea como pintura para teñir ciertas partes del cuerpo antes o durante una cirugía; se usa principalmente como antiséptico y cicatrizante interno. También se utiliza como colorante en las tinciones de bacterias para su observación en el microscopio (Ma *et al.*, 2004).

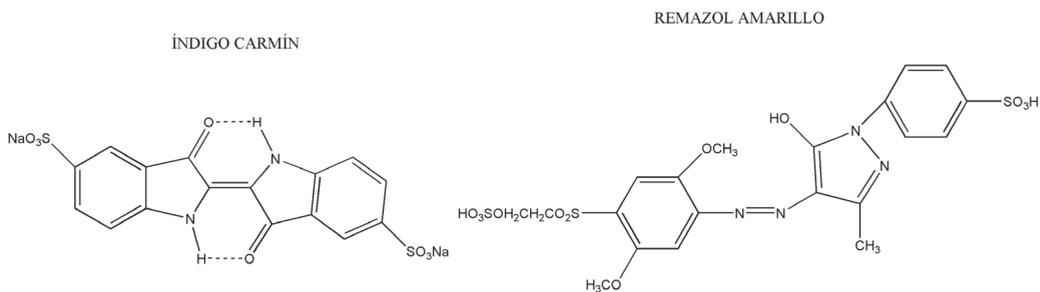


Figura 3.33. Estructura química de los colorantes textiles índigo carmín y remazol amarillo

La producción anual de colorantes es de 700,000 toneladas aproximadamente y se estima que del 10 al 15 % de estos colorantes se pierden en el efluente durante el proceso de teñido de telas. Estos colorantes, sus precursores y algunos de sus productos de reacción son cancerígenos, tienen gran persistencia en el ambiente, no son biodegradables y son altamente resistentes a la acción de agentes químicos.

La eliminación de color del agua residual se puede efectuar mediante diversos métodos como: coagulación, precipitación química, ozonación, intercambio iónico, ósmosis inversa, oxidación avanzada y adsorción, entre otros. Actualmente, se han encontrado procesos y materiales novedosos, eficientes y de bajo costo para una buena eliminación de estos contaminantes del medio acuoso.

Por una parte, el uso de biosorbentes para la remoción de diversos contaminantes se está investigando cada vez más, ya que el car-

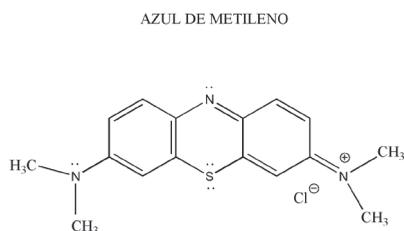


Figura 3.34. Estructura química del azul de metileno

bón activado tiene un costo muy alto, lo que impide que las industrias lo utilicen en grandes cantidades y, por otra parte, las nanopartículas metálicas han ofrecido soluciones para la eliminación de contaminantes del ambiente, ya que se ha observado que funcionan como un material adsorbente y como un reductor de compuestos orgánicos como los colorantes.

El propósito fue entonces evaluar la remoción de diversos colorantes de la industria textil (índigo carmín y remazol amarillo) y del azul de metileno de soluciones acuosas empleando óxidos nanoestructurados de hierro, cobre y níquel, así como utilizar la biomasa de caña de maíz y un composito de caña de maíz con nanopartículas de Fe-Cu en un sistema de sorción en *batch* (Trujillo-Reyes *et al.*, 2010).

Materiales y métodos

Como primer material adsorbente se empleó una biomasa de caña de maíz, obtenida de la región de Santiago Tianguistenco, Estado de México. El acondicionamiento de la muestra consistió en retirar la corteza de la caña de maíz seca y recuperar el material esponjoso que fue seccionado y secado a 120 °C. Posteriormente, se trituró utilizando un molino y se tamizó hasta obtener partículas con un diámetro de 0.84 mm, las cuales se acondicionaron con una solución de HCl 0.1 M durante 24 horas con agitación constante, finalmente el material se secó a 60 °C.

La preparación de las nanopartículas de hierro, cobre y níquel, así como del composito de caña de maíz/nanopartículas de Fe-Cu, se realizó por el método químico de reducción de sales metálicas. Primeramente, se prepararon soluciones $1 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, según las nanopartículas que se deseen. A estas soluciones se les midió el pH con un potenciómetro (Conductronic pH 15 Digital pH-mV-°C-Meter), el cual fue de aproximadamente 3, por lo que se ajustó a un valor de pH de 7 mediante la adición lenta de una solución de NaOH 0.5 M. Posteriormente,

para la reducción química de las partículas, se adicionó un exceso (100 mL) de una solución de NaBH_4 , dando como resultado, un incremento en el valor del pH (10 aproximadamente), teniendo burbujeo y generándose un precipitado color negro, el cual se filtró al vacío y se lavó con agua destilada para eliminar las sales solubles, y después con acetona para desplazar el agua remanente. Finalmente, las nanopartículas metálicas obtenidas se dejaron secar al ambiente durante 24 horas.

Caracterización

Todos los materiales se caracterizaron antes y después del contacto con los colorantes índigo carmín, remazol amarillo y azul de metileno.

La espectroscopia de UV/Vis se utilizó para la cuantificación de los colorantes: índigo carmín y remazol amarillo. Los espectros se analizaron de 200 a 900 nm utilizando un equipo de UV/Visible, marca Perkin Elmer Precisely Lambda 25 UV/Vis Spectrometer y celdas de cuarzo. Se empleó la microscopia electrónica de transmisión (MET) para la determinación de la estructura, la morfología y el tamaño de los sistemas nanoestructurados. Para estas determinaciones se trabajó con un microscopio JEOL-2010 equipado con un filamento de LaB_6 . Las muestras se prepararon suspendiendo los materiales adsorbentes en una solución de 2-propanol manteniéndose en agitación durante 2 minutos utilizando un equipo de ultrasonido; las muestras se analizaron con un voltaje máximo de aceleración de 200 KV. Para la determinación de la estructura y la morfología de todos los materiales adsorbentes, se empleó un microscopio electrónico marca JEOL 8810LV, con 3 nm de resolución y con un voltaje máximo de aceleración de 20 KV. Las muestras se colocaron en un portamuestras sobre una cinta de carbono obteniéndose micrografías a diferentes aumentos. El análisis elemental (EDS) se empleó para determinar la composición elemental de los

materiales adsorbentes y los colorantes empleados. Este análisis se realizó por área a 500 X para todos los materiales.

Estudios de sorción en *batch*

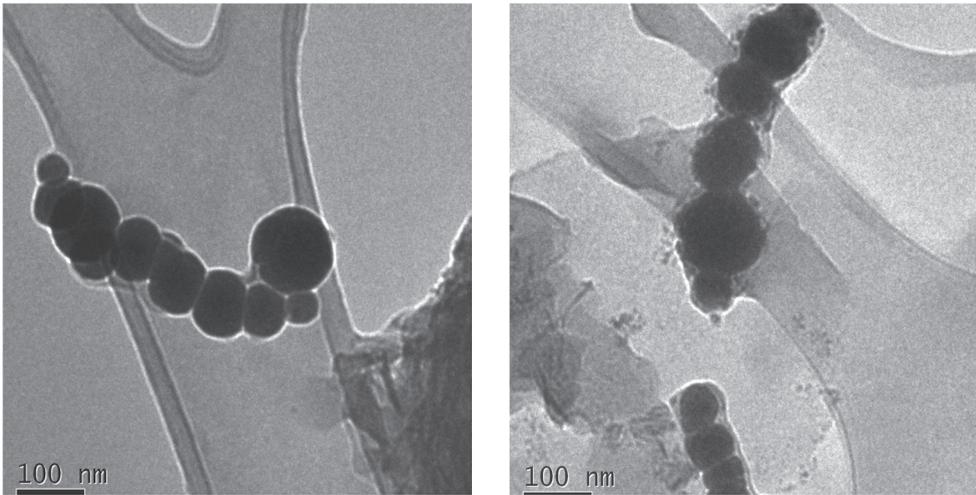
Para las pruebas de sorción de los colorantes, primeramente se pusieron en contacto 10 mg de cada uno de los materiales adsorbentes con 10 mL de una solución de azul de metileno con una concentración de 20 mg/L o 10 mL de una solución de índigo carmín o remazol amarillo con una concentración de 100 mg/L a diferentes tiempos de contacto. Posteriormente, las muestras fueron filtradas al vacío. El azul de metileno fue determinado por espectroscopia UV/Vis a $\lambda = 599$ nm, el índigo carmín a $\lambda = 587$ nm y el remazol amarillo a $\lambda = 269$ nm. Cada análisis se realizó por duplicado. Los datos experimentales se ajustaron a diferentes modelos cinéticos simples para determinar el modelo que mejor describe el comportamiento cinético adsorbato-adsorbente.

Resultados

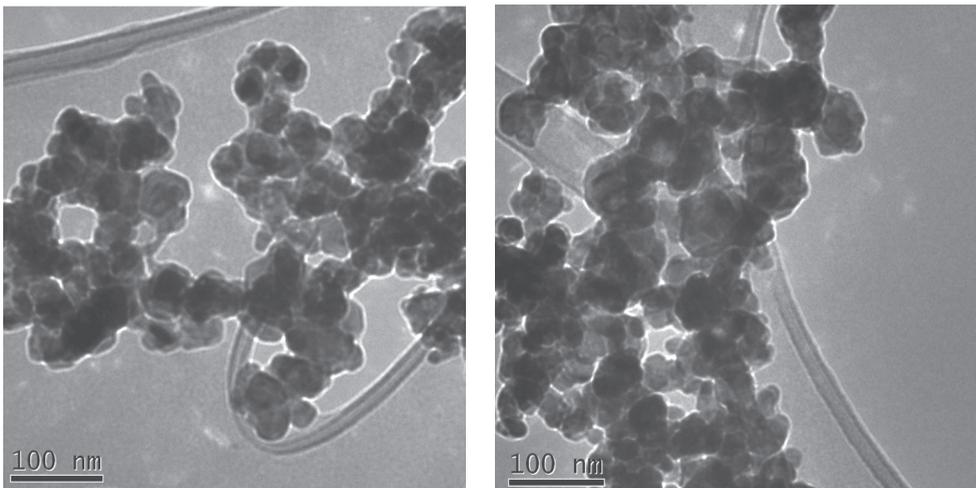
Todos los materiales preparados fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión para conocer el tamaño y la forma de los óxidos de las nanopartículas. En la figura 3.35 se muestran los óxidos de hierro nanoestructurados, los cuales están de manera concatenada presentando una morfología casi esférica de un tamaño promedio de 50 nm.

En la figura 3.36 se muestran los óxidos de las nanopartículas de cobre, estos presentan tamaños menores a los óxidos de hierro, teniendo un promedio de 20-30 nm; sin embargo, en la micrografía no se observa ni una estructura ni un acomodamiento definidos.

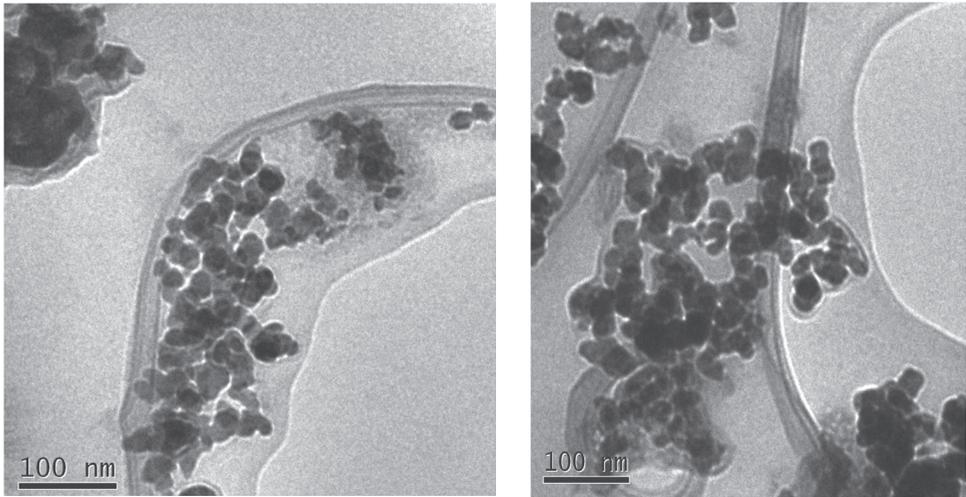
Finalmente, en la figura 3.37 se observan las nanopartículas de níquel, cuyos tamaños son menores (15 nm) que los óxidos de hierro y de cobre, se observa también que no tienen una estructura definida, sin embargo, se encuentran formando aglomerados entre ellas.



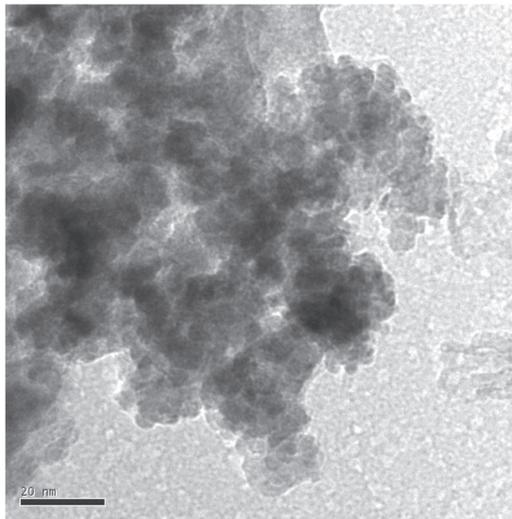
► **Figura 3.35.** Micrografías de MET de las nanopartículas de hierro



► **Figura 3.36.** Micrografías de MET de las nanopartículas de cobre



► **Figura 3.37.** Micrografías de MET de las nanopartículas de níquel



► **Figura 3.38.** Micrografía de MET de las nanopartículas de Fe-Cu

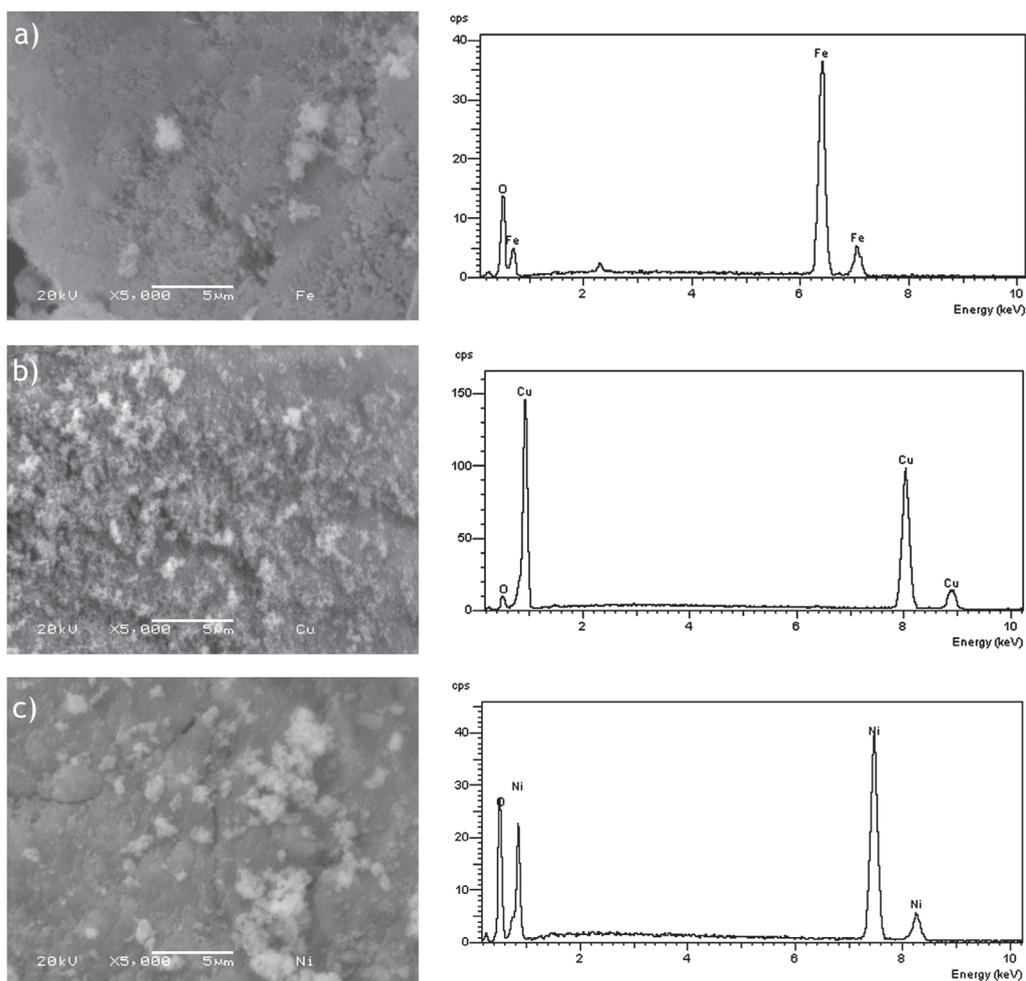
En la figura 3.38 se muestra la micrografía de las nanopartículas bimetálicas de Fe-Cu, la cual fue tomada en la modalidad de campo claro, donde se observa que las nanopartículas de Fe-Cu presentan formas esféricas con un tamaño menor a 20 nm, algunas de ellas midiendo aproximadamente 5 nm de diámetro.

La caracterización de los óxidos nanoestructurados de hierro, cobre y níquel mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y mediante el análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS) se presenta en la figura 3.39.

Se puede observar que la superficie de todos los óxidos metálicos nanoestructurados (Fe, Cu y Ni) es heterogénea, rugosa y con algunos poros, debido a que las nanopartículas están aglomeradas dejando espacios entre sí. Mediante el análisis elemental por dispersión de energía de rayos X se puede confirmar la presencia de cada uno de los metales que compone cada material; a parte del oxígeno, elemento que se puede apreciar en todos los materiales ya que estos habían sido expuestos al aire para su posterior uso.

Para evaluar la remoción de los colorantes textiles (índigo carmín y remazol amarillo) mediante los materiales nanoestructurados, se realizaron cinéticas de sorción, poniendo en contacto 10 mg de material sólido con 10 mL de solución a una concentración de 100 mg/L. Los experimentos por lotes se llevaron a cabo por duplicado y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.40 y 3.41.

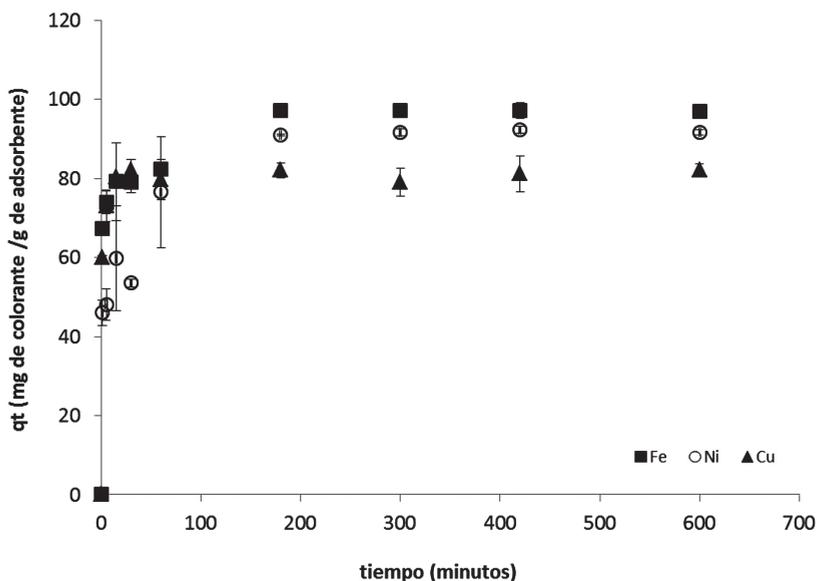
Con los resultados de las cinéticas de sorción se puede apreciar claramente que la estructura del colorante es importante en el mecanismo de sorción. Para el índigo carmín se observa que los óxidos de las nanopartículas de hierro remueven más eficientemente el contaminante (97 %), seguido de las nanopartículas de níquel, que



► **Figura 3.39.** Micrografías de MEB de las nanopartículas de a) hierro, b) cobre y c) níquel

eliminan el 91 % del color, y finalmente las nanopartículas de cobre, que remueven el 82 %. Los tres materiales alcanzaron el equilibrio de sorción a los 200 minutos aproximadamente.

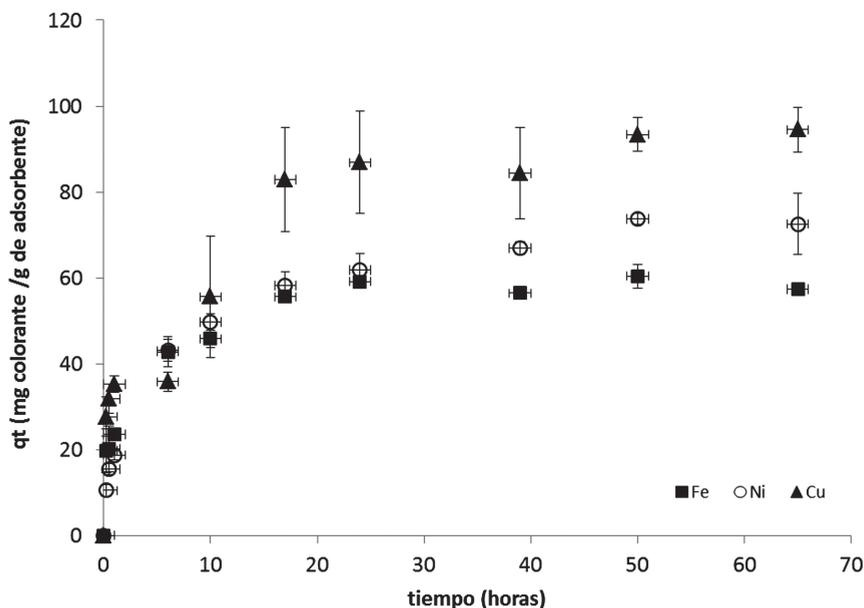
En cuanto al colorante de remazol amarillo se observó que el mejor material para eliminarlo fueron los óxidos de las nanopartículas



► **Figura 3.40.** Cinéticas de sorción del índigo carmín con óxidos de hierro, cobre y níquel nanoestructurados

de cobre, las cuales eliminaron el 93 % aproximadamente, seguido de las nanopartículas de níquel, con un 70 % de remoción, y finalmente los óxidos de las nanopartículas de hierro, que eliminaron el 58 % del color. Los tres materiales alcanzaron el equilibrio de sorción a las 25 horas de tiempo de contacto. Así, según la estructura y el grado de ionización del colorante, repercutirán en el mecanismo de adsorción. Igualmente, se piensa que la rápida eliminación de estos colorantes textiles se debió a que los metales (Fe, Cu y Ni) generan reacciones de óxido-reducción que ayudan a degradar el colorante, ya que pueden romper los dobles enlaces presentes en la molécula; en este caso, pudiéndose romper el doble enlace C = C o el enlace N = N del índigo carmín y del remazol amarillo respectivamente.

Por otro lado, para la cuantificación del azul de metileno adsorbido en cada uno de los materiales empleados (biomasa de caña

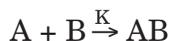


► **Figura 3.41.** Cinéticas de sorción del remazol amarillo con óxidos de hierro, cobre y níquel nanoestructurados.

de maíz y su composito con nanopartículas de Fe-Cu), los experimentos se realizaron en *batch* utilizando una solución de azul de metileno con una concentración de 20 mg/L a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la figura 3.42. Se puede observar que la biomasa de caña de maíz se satura rápidamente removiendo solo 6 mg/g del colorante, esto significa que se elimina el 30 % del contaminante; por otro lado, cuando se le soportan nanopartículas de Fe-Cu a este biosorbente, el material resultante es muy eficiente en la eliminación del colorante; a las 5 horas de tiempo de contacto remueve casi el 100 % del colorante de soluciones acuosas.

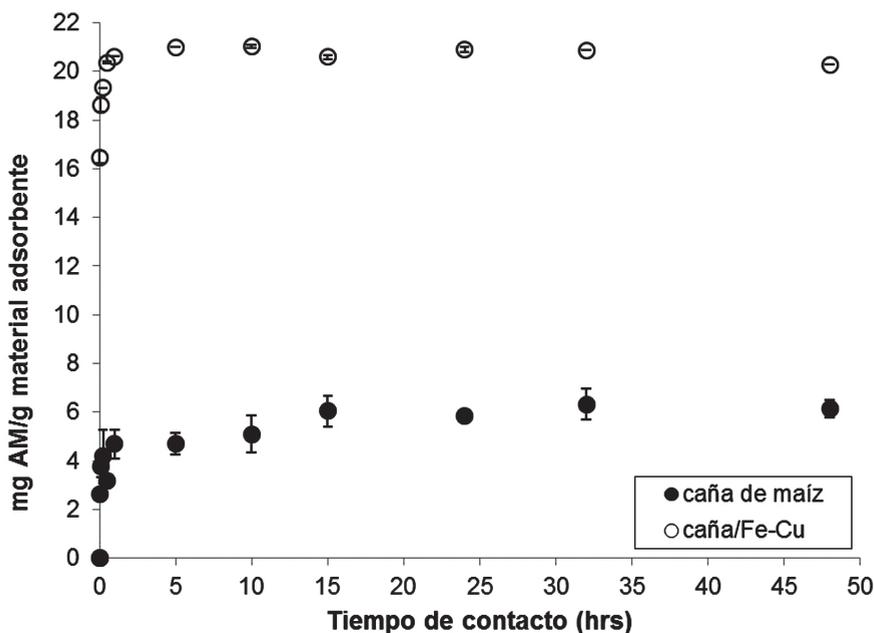
Una cinética de sorción se puede definir como la velocidad a la que una molécula o especie química se transfiere a la superficie de

un material adsorbente, tiene la misma forma que cualquier proceso químico o la cinética de reacción.



donde K es la constante de velocidad; A, el adsorbente; B, el adsorbato, y AB representan al complejo adsorbente-adsorbato.

Para interpretar los mecanismos involucrados en los procesos de sorción existen varios modelos matemáticos, los más utilizados son el modelo de pseudo primer orden o de Lagergren, el modelo de segundo orden o de Elovich y el modelo de pseudo segundo orden o de Ho & McKay, los cuales se describen a continuación.



► **Figura 3.42.** Cinéticas de sorción de azul de metileno utilizando caña de maíz y un compuesto de caña de maíz y nanopartículas de Fe-Cu

Modelo de pseudo primer orden o de Lagergren

La ecuación de velocidad de adsorción de pseudo primer orden fue originalmente diseñada por Lagergren en 1898 para sistemas de adsorción líquido-sólido. En este modelo, la velocidad de sorción es proporcional a la concentración del adsorbato. Se utiliza para adsorbentes con una superficie homogénea llevándose a cabo una fisisorción (Mathialagan y Viraraghavan, 2003; Torres, 2007). La expresión de “velocidad de adsorción” resultante se expresa de la siguiente manera:

$$q_t = q_e(1 - e^{(-K_L t)}) \quad (1)$$

Las constantes de sorción se obtienen por medio de la ecuación linealizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_L t \quad (2)$$

Las cantidades de colorante adsorbidas en el equilibrio y en un tiempo t se denotan como q_e (mg/g) y q_t (mg/g), respectivamente; K_L es la constante de adsorción de Lagergren (h^{-1}).

Modelo de segundo orden o de Elovich

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del material adsorbente son heterogéneos y que por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea (Demirbas *et al.*, 2004). Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Torres, 2007).

El modelo describe una serie de mecanismos de reacción que incluyen una difusión en el seno de la disolución y una en la super-

ficie, así como una activación y una desactivación de las superficies catalíticas, representado por la siguiente ecuación.

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (3)$$

La cantidad de colorante adsorbido en un tiempo t se denota como q_t , a es la constante de sorción del colorante (mg/g) y b es la constante de desorción (mg/g).

Linealizando la ecuación 3 se encuentran las constantes a y b , quedando:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (4)$$

Modelo de pseudo segundo orden o de Ho & McKay

Este modelo fue desarrollado por Ho & McKay y dado a conocer en 1999. Muchas investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales con buenos coeficientes de correlación. El modelo de pseudo segundo orden se lleva a cabo a partir de mecanismos de sorción química que tienen la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{Kq_e^2 t}{1 + Kq_e t} \quad (5)$$

La constante de velocidad de sorción del modelo de Ho & McKay se obtiene mediante la siguiente ecuación linealizada (Mathialagan y Viraraghavan, 2003):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (6)$$

La constante de adsorción se denota como K ($g/mg h$), q_t y q_e es la cantidad de colorante retenido durante un tiempo t y al equilibrio (mg/g), respectivamente.

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos antes descritos. Las constantes para cada modelo se presentan en la tabla 3.8, las cuales se calcularon utilizando el *software* Statistics versión 6.0.

Tabla 3.8. Constantes cinéticas de los materiales nanoestructurados

Modelos cinéticos (índigo carmín)								
Material	Lagergren			Elovich			Ho & McKay	
	q_e (mg/g)	K_L (h^{-1})	r^2	a (mg/g)	b (mg/g)	r^2	q_e (mg/g)	r^2
Fe	87.92	1.441	0.952	1.52	0.192	0.995	85.61	0.926
Cu	79.98	1.380	0.994	2.72	0.256	0.981	81.20	0.998
Ni	78.14	0.391	0.832	640.6	0.113	0.976	84.07	0.896
Modelos cinéticos (remazol amarillo)								
Material	Lagergren			Elovich			Ho & McKay	
	q_e (mg/g)	K_L (h^{-1})	r^2	a (mg/g)	b (mg/g)	r^2	q_e (mg/g)	r^2
Fe	54.00	0.763	0.950	211.65	0.118	0.987	57.76	0.975
Cu	91.28	0.115	0.891	154.91	0.071	0.954	96.06	0.905
Ni	67.95	0.158	0.974	51.876	0.073	0.998	74.08	0.989
Modelos cinéticos (azul de metileno)								
Material	Lagergren			Elovich			Ho & McKay	
	q_e (mg/g)	K_L (h^{-1})	r^2	a (mg/g)	b (mg/g)	r^2	q_e (mg/g)	r^2
Caña	5.06	33.41	0.849	11297	2.28	0.973	5.30	0.892
Caña/Fe-Cu	20.36	103.30	0.992	17206	1.11	0.970	20.06	0.996

Se observa que el modelo de pseudo primer orden o de Lagergren no se ajusta a los datos experimentales de los tres materiales debido a que, comparado con los otros modelos matemáticos, tiene coeficientes de correlación menores; esto significa que los materiales empleados no tienen una superficie homogénea y que la remoción de los colorantes textiles no se lleva a cabo mediante sorción física. No obstante, solo queda patente que, en el caso del índigo carmín, la velocidad de sorción es mayor en las nanopartículas de hierro y de cobre, teniendo valores similares; a diferencia de las nanopartículas de níquel, cuyo valor de la constante de velocidad es mucho menor; mientras que en el caso de la eliminación del remazol amarillo, la velocidad de sorción es mayor en las nanopartículas de hierro, no siendo así para los óxidos de cobre y de níquel; igualmente, se observa que las nanopartículas de cobre tienen mejor capacidad de remoción del colorante, le siguen los óxidos de níquel y finalmente las nanopartículas de hierro, que tienen valores similares a los datos experimentales. Finalmente, en la eliminación del azul de metileno, el composito de caña de maíz con nanopartículas de Fe-Cu tiene una mayor velocidad que el biosorbente sin nanopartículas; con estos resultados se afirma la mejor y rápida remoción del contaminante cuando se le incorporan nanopartículas metálicas a la biomasa de caña de maíz.

Respecto al modelo de pseudo segundo orden o de Ho & McKay, los únicos materiales que mejor se ajustan en la eliminación del índigo carmín y del azul de metileno son las nanopartículas de cobre y el composito de caña de maíz y nanopartículas de Fe-Cu, respectivamente: el coeficiente de correlación es mayor, la capacidad de sorción para el índigo carmín es del 81 % aproximadamente y para el azul de metileno es del 99 %, valores que concuerdan con los datos experimentales.

De todo lo anterior se puede concluir que los valores experimentales de los tres materiales adsorbentes (óxidos nanoestructurados de Fe, Cu y Ni) en la remoción del colorante remazol amarillo y los materiales de hierro y de níquel para la remoción del colorante índigo carmín se ajustaron satisfactoriamente al modelo de segundo orden o de Elovich, teniendo los valores más altos en los coeficientes de corre-

lación, lo que indica que los materiales adsorbentes utilizados posiblemente eliminen los colorantes textiles mediante una sorción química.

En las figuras 3.43 y 3.44 se presentan los datos experimentales de la cinética de remoción del índigo carmín y del remazol amarillo mediante los materiales metálicos nanoestructurados ajustados al modelo de segundo orden o de Elovich, respectivamente.

No obstante, es importante resaltar que los modelos mencionados anteriormente no explican en su totalidad el comportamiento de la cinética de sorción entre el adsorbato y el adsorbente. A pesar de ello, los parámetros que se obtuvieron de la ecuación de Elovich y de la ecuación de pseudo segundo orden, por ser los modelos que mejor describen las cinéticas de sorción de los colorantes textiles, dan un sopor-

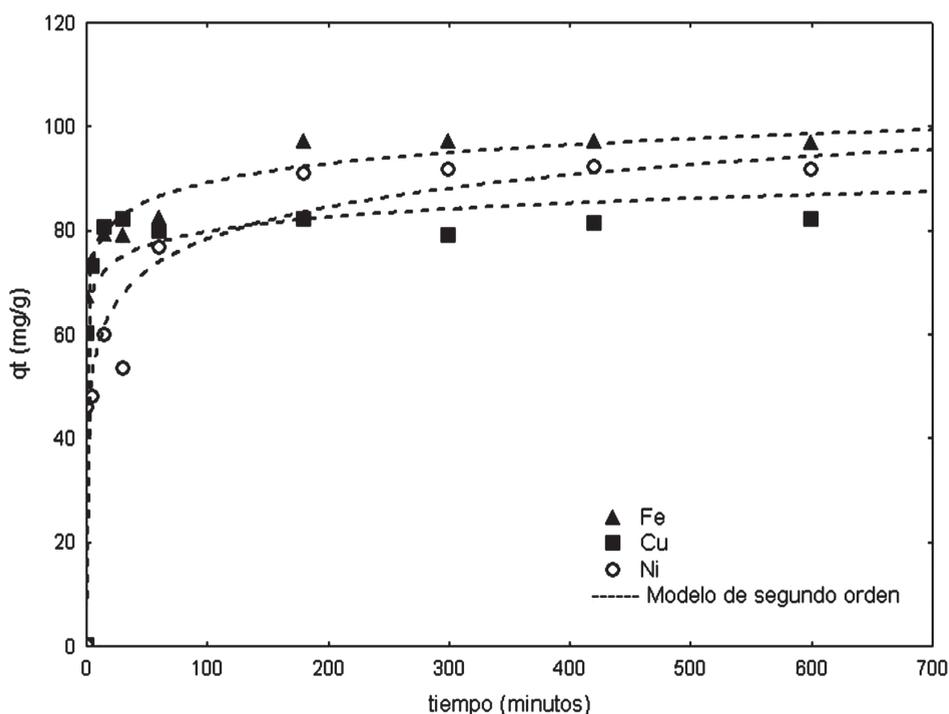
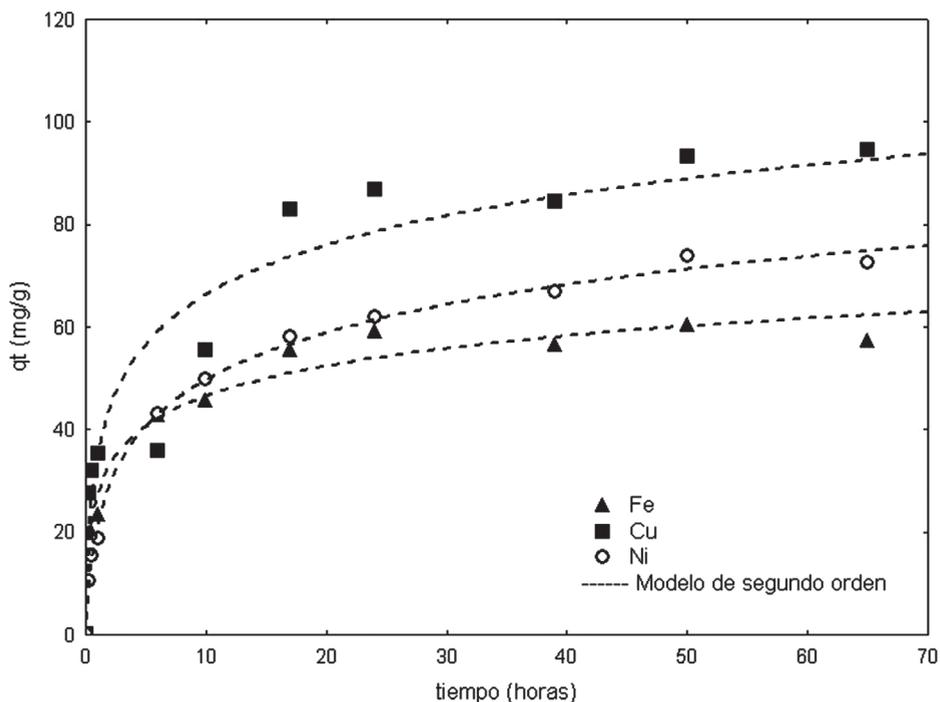


Figura 3.43. Ajuste del modelo de segundo orden a la cinética del índigo carmín con los materiales de hierro, cobre y níquel nanoestructurados



► **Figura 3.44.** Ajuste del modelo de segundo orden a la cinética del remazol amarillo con los materiales de hierro, cobre y níquel nanoestructurados

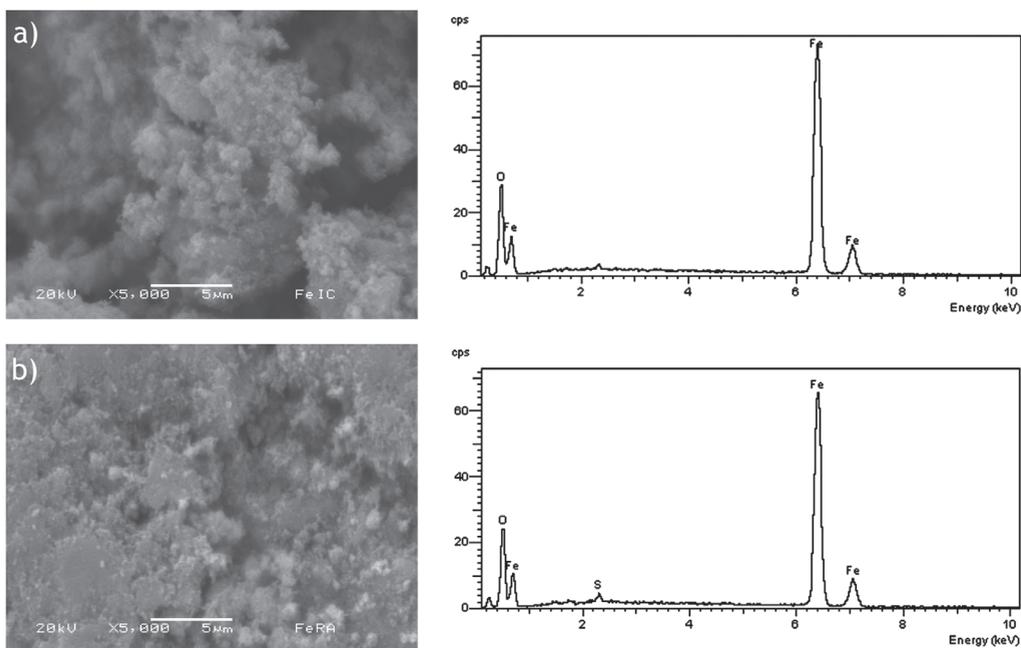
te para conocer las características de los materiales empleados, para realizar un escalamiento en columna para su utilización a nivel industrial y para elucidar un mecanismo de remoción de los contaminantes.

La caracterización después del contacto con los colorantes se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) para conocer si hubo algún cambio en la superficie de los materiales; igualmente, se realizó un análisis elemental por dispersión de energía de rayos X para conocer la composición final de los materiales (EDS).

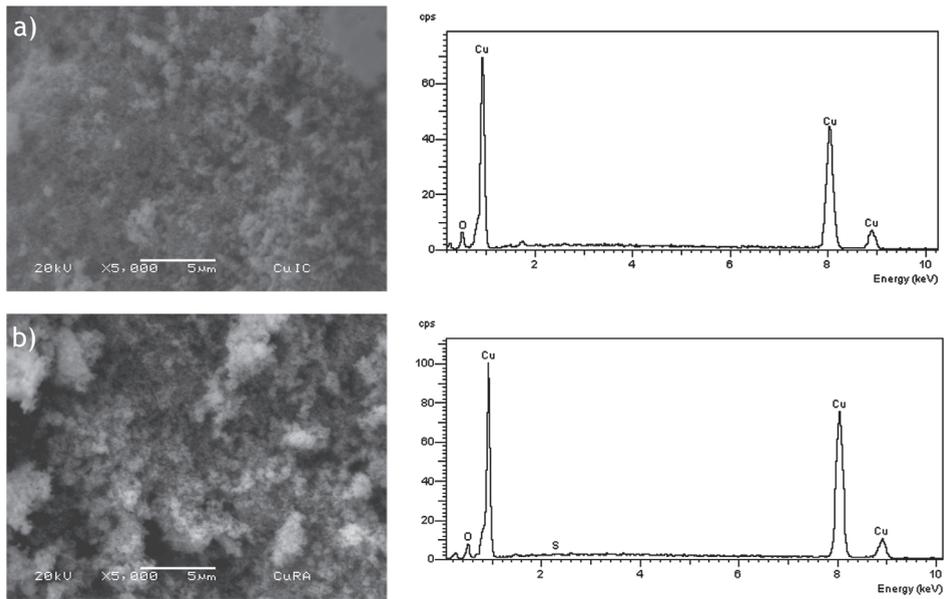
En la figura 3.45 se muestran los resultados del material de hierro después del contacto con índigo carmín y con remazol amarillo. Se puede observar en las micrografías que no hubo un cambio

notable en la superficie del material; no obstante, la composición después del contacto con el remazol amarillo sí cambió debido a la aparición del azufre (0.63 % en peso), que posiblemente fue debido a la sorción del contaminante, ya que dicho elemento se encuentra en la estructura química del colorante pero no se halla en el análisis del material después del contacto con el índigo carmín. Los valores de cada elemento quedan expuestos en la tabla 3.9.

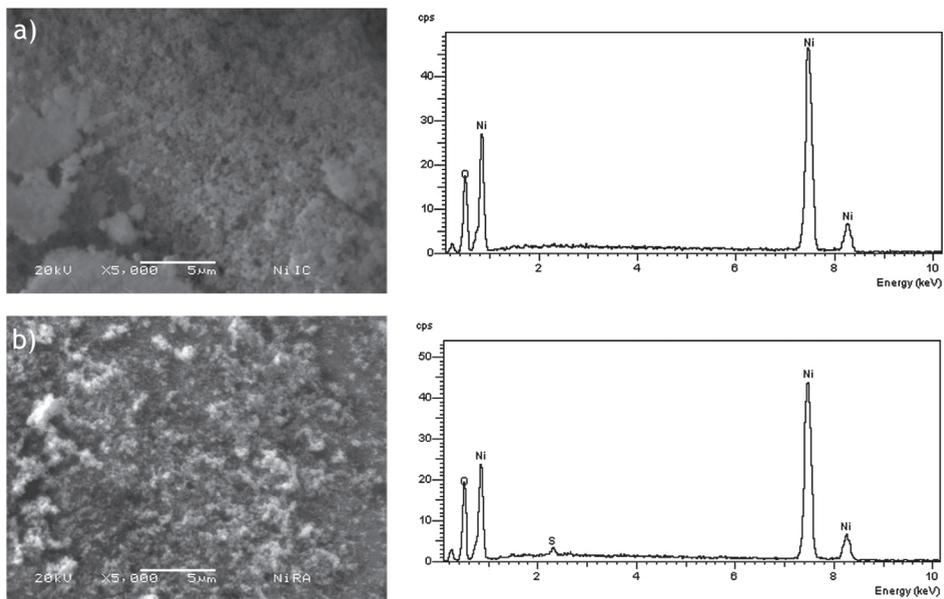
En la figura 3.46 se muestran los resultados de MEB y EDS del material nanoestructurado de cobre después del contacto con los colorantes textiles a) índigo carmín y b) remazol amarillo. Asimismo, en la figura 3.47 se presentan tanto las micrografías de microscopia electrónica de barrido como los espectros de EDS del material nanoestructurado de níquel después del contacto con ambos colorantes.



► **Figura 3.45.** Micrografías de MEB y análisis EDS de las nanopartículas de hierro después del contacto con a) índigo carmín y b) remazol amarillo



► **Figura 3.46.** Micrografías de MEB y análisis EDS de las nanopartículas de cobre después del contacto con a) índigo carmín y b) remazol amarillo



► **Figura 3.47.** Micrografías de MEB y análisis EDS de las nanopartículas de níquel después del contacto con a) índigo carmín y b) remazol amarillo

En todas las micrografías de las figuras 3.46 y 3.47 no se aprecian diferencias en la morfología ni en la superficie de los materiales de cobre y níquel para ambos colorantes. Respecto al análisis químico elemental de los materiales después del contacto con el índigo carmín no se observan cambios en la composición de los óxidos nanoestructurados de cobre y níquel, lo cual queda reafirmado por los valores obtenidos antes y después del contacto, los cuales se muestran en la tabla 3.9.

Sin embargo, esto no sucede después del contacto con el colorante remazol amarillo; en el que, al igual que con las nanopartículas de hierro, en estos materiales se encontró la presencia de azufre, elemento que como se ha mencionado forma parte de la estructura química del colorante. Para el material de cobre se encontró una cantidad del 0.081 % en peso de azufre, mientras que para el material nanoestructurado de níquel se encontró un valor del 0.32 % en peso. Cabe resaltar que estos análisis se realizaron en tres áreas diferentes a 500 X.

Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de la biomasa de caña de maíz y su composito con nanopartículas de Fe-Cu antes y después del contacto con la solución de azul de metileno se muestran en la figura 3.48.

La micrografía 3.48a muestra la morfología de la caña de maíz donde se observa una superficie rugosa y la formación de láminas, mientras que la micrografía 3.48b muestra la caña de maíz después del contacto con el colorante, en esta imagen se sigue observando una superficie rugosa del material, por lo que no hubo un cambio importante en la morfología de la biomasa. En las figuras 3.48c y 3.48d aparece la superficie del composito conformado por caña de maíz con nanopartículas metálicas antes y después de la sorción respectivamente: en ellas se observa un material con una superficie rugosa y heterogénea, donde las zonas más claras son asociadas a los metales (Fe y Cu).

Tabla 3.9. Análisis elemental por dispersión de energía de rayos X de los materiales de hierro, cobre y níquel nanoestructurados

% en peso, antes del contacto			
Elemento	Fe	Cu	Ni
Fe	88.47 ± 0.88	-----	-----
Cu	-----	98.35 ± 0.01	-----
Ni	-----	-----	86.68 ± 0.77
O	11.52 ± 0.88	1.64 ± 0.01	13.31 ± 0.77
% en peso, después del contacto (indigo carmín)			
Elemento	Fe	Cu	Ni
Fe	87.14 ± 1.79	-----	-----
Cu	-----	97.46 ± 0.33	-----
Ni	-----	-----	93.06 ± 1.12
O	12.84 ± 1.77	2.53 ± 0.33	6.93 ± 1.12
% en peso, después del contacto (remazol amarillo)			
Elemento	Fe	Cu	Ni
Fe	88.49 ± 0.19	-----	-----
Cu	-----	98.18 ± 0.05	-----
Ni	-----	-----	90.44 ± 0.42
O	10.87 ± 0.25	1.73 ± 0.05	9.23 ± 0.61
S	0.63 ± 0.05	0.081 ± 0.001	0.32 ± 0.18

En la tabla 3.10 se exponen los resultados del análisis EDS antes y después del contacto del azul de metileno con ambos adsorbentes: la caña de maíz en su forma natural está compuesta principalmente por carbono y oxígeno (50.63 % y 46.37 %, respectivamente), mientras que el compuesto, aparte de carbono y oxígeno, presenta hierro y cobre en una proporción de 29.61 % y 8.77 %, respectivamente. Cabe resaltar que la composición de los dos materiales no se modificó de manera importante después del contacto con el colorante.

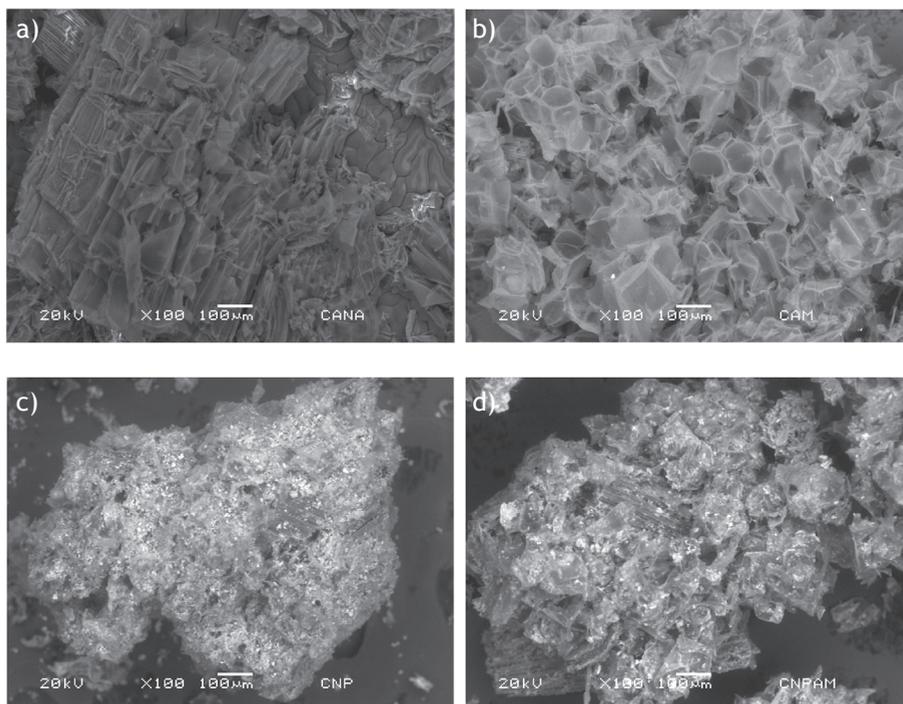


Figura 3.48. Micrografías de MEB de a) caña de maíz, b) compuesto de caña de maíz con nanopartículas de Fe-Cu, c) caña de maíz después de la sorción de AM y d) compuesto de caña de maíz con nanopartículas de Fe-Cu después de la sorción de AM

Tabla 3.10. Análisis EDS de la caña de maíz y su compuesto con nanopartículas de Fe-Cu antes y después del contacto con azul de metileno

Elemento	% peso Caña	% peso Caña/Fe-Cu	% peso Caña-AM	% peso Caña/Fe-Cu-AM
C	50.63 ± 1.34	30.43 ± 2.43	52.70 ± 1.18	36.14 ± 2.62
O	46.37 ± 1.41	30.39 ± 2.35	46.72 ± 1.35	30.42 ± 3.63
Si	0.26 ± 0.08	0.35 ± 0.16	0.24 ± 0.05	0.30 ± 0.09
K	1.89 ± 0.85	-	-	-
Cl	0.95 ± 0.12	-	-	-
Ca	0.71 ± 0.11	0.26 ± 0.19	0.32 ± 0.22	-
S	-	0.24 ± 0.05	-	0.18 ± 0.07
Fe	-	29.61 ± 3.85	-	23.28 ± 3.36
Cu	-	8.77 ± 1.93	-	9.78 ± 3.03

Conclusiones

Se obtuvieron satisfactoriamente los materiales adsorbentes (óxidos nanoestructurados de Fe, Cu, Ni y el compuesto de caña de maíz con nanopartículas de Fe-Cu) mediante el método químico de reducción de sales metálicas. Todos los materiales fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido, por microscopia electrónica de transmisión y por análisis químico elemental. Mediante los análisis de microscopia electrónica de transmisión se observó que el tamaño de los sistemas bimetálicos efectivamente era de la escala nanométrica, presentando superficies heterogéneas, rugosas y con algunos poros.

Todos los materiales preparados fueron eficientes en la remoción de dos colorantes textiles (índigo carmín comercial proveniente de Colorantes Mariposa® y remazol amarillo) y azul de metileno de soluciones acuosas. Para el índigo carmín, el mejor material fueron las nanopartículas de hierro, eliminando casi el 98 % del colorante en 200 minutos de tiempo de contacto, siguiendo las de níquel y por último las de cobre. No obstante, para la eliminación del remazol amarillo, el mejor material fueron las nanopartículas de cobre, eliminando cerca del 85 % del color a las 25 horas de tiempo de contacto, siguiendo las de níquel y por último las de hierro.

Se realizaron también las cinéticas de sorción para el azul de metileno, donde se pudo apreciar claramente que el compuesto de caña de maíz con nanopartículas metálicas alcanzó el equilibrio de sorción en menos tiempo (1 hora) removiendo el 99 % del colorante, mientras que la biomasa de caña de maíz solo removió el 30 % estando en contacto durante 24-48 horas. Los datos experimentales se ajustaron a varios modelos cinéticos, siendo el modelo de Elovich y el de Ho & McKay los que mejor se ajustaron a los datos experimentales, lo cual significa que todos los materiales adsorbentes tienen una superficie heterogénea y que posiblemente la remoción del contaminante se lleve a cabo mediante un mecanismo de quimisorción.

3.4 Remoción de cromo (VI) de aguas contaminadas utilizando cáscara de naranja como soporte de nanopartículas de hierro y de óxido de hierro (II)

El tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados es un campo de aplicación para la nanotecnología bastante promisorio. Gracias a la característica que presentan las nanopartículas de cualquier metal de tener áreas superficiales considerables, es posible mejorar las tecnologías y los métodos actuales de remoción de metales pesados, ya que se favorece su oxidación en especies menos dañinas para el ambiente y los organismos. Una de las desventajas de utilizar las nanopartículas es cómo se utilizan: usualmente se inyectan directamente al efluente pero su posterior separación y recuperación es difícil y costosa. Por lo anterior, se ha propuesto recientemente el soportar dichas partículas en un soporte, ya sea natural o sintético, para que lleven a cabo su efecto y, posteriormente, la separación se efectúe de manera simple al retirar dicho soporte por medio de filtración. Si bien se han estudiado soportes poliméricos, una tendencia actual hacia la química verde consiste en emplear soportes de tipo biológico y orgánico, los considerados materiales basura o desechos son ideales, a continuación se presenta un ejemplo del uso de un material considerado como “desperdicio”, la cáscara de naranja, como soporte de nanopartículas de hierro y de óxido de hierro (II) para la remoción de cromo hexavalente en aguas contaminadas (López-Téllez *et al.*, 2011).

Introducción

Existen diversos tipos de contaminación que afectan al agua, entre estos está la presencia de metales pesados, tales como plomo, níquel, cromo, etc. Dentro de estos metales pesados, el cromo hexavalente (Cr (VI)) es conocido por su toxicidad y carcinogénesis, y también es un fuerte agente oxidante que causa irritación en los tejidos animales y en las plantas (Costa y Klein, 2006). Según la agencia estadounidense de registro de enfermedades causadas por

sustancias tóxicas, el Cr (VI) se encuentra principalmente en aguas residuales de industrias que realizan procesos relacionados con el manejo de minerales y metales, en el curtido de cuero, en procesamiento de fibras textiles y en procesos de electroplateado.

De acuerdo con la norma mexicana NOM-001-ECOL-1996, que regula las cantidades máximas permisibles de contaminantes en aguas para diferentes usos, el cromo va desde 1 ppm, en aguas destinadas para riego, hasta 0.5 ppm para uso público urbano.

Por lo tanto, se presenta la problemática de remover dicho metal del agua, la manera tradicional de lograrlo consiste en disminuir el pH del agua por medio de la adición de un agente reductor; esto tiene el efecto de reducir el Cr (VI) a Cr (III), el cual es menos tóxico para los organismos, incluido el ser humano. Posteriormente, se aumenta el pH para precipitar el mencionado Cr (III) en forma de óxidos o hidróxidos. Este tipo de procedimiento presenta varias desventajas: en primer lugar, es costoso, pues es necesario usar reactivos caros y procedimientos complejos para separar los precipitados; en segundo lugar, es necesario que los precipitados que se forman se dispongan de forma adecuada y usualmente son confinados. Finalmente, los reactivos utilizados para reducir y posteriormente precipitar el cromo alteran las condiciones del agua, de manera tan drástica que dañan al ecosistema de manera importante.

Es por lo expuesto anteriormente que se han buscado maneras alternativas para remover metales pesados, entre ellos el cromo de aguas contaminadas. Entre las diversas maneras propuestas, las técnicas de adsorción presentan una tecnología promisoría (Olin *et al.*, 1999; Cabatingan *et al.*, 2001). Estas técnicas consisten en utilizar algún material ya sea natural o artificial que se encargue de reducir el Cr (VI) y “atraparlo” en su estructura, usualmente en la superficie del material adsorbente, posteriormente mediante un filtrado es posible separar el cromo (junto con el material) del agua. Dicha técnica es más barata siempre y cuando el material adsorbente sea de bajo costo, para lograr esto debe requerir de nulo o poco procesamiento para funcionar y además ser abundante.

En el caso específico de la remoción de Cr (VI), se han estudiado recientemente materiales adsorbentes de origen natural, debido a este origen reciben el nombre de “biosorbentes”. Algunos ejemplos incluyen: aserrín tratado (Baral *et al.*, 2006), *Opuntia* (Barrera *et al.*, 2006), *Tamarindus indica* (Agarwal *et al.*, 2006), salvado de trigo (Dupont y Guillon, 2003), desperdicios derivados de la agricultura (Garg *et al.*, 2007), corteza del árbol de eucalipto (Sarin y Pant, 2006), cáscara de naranja (Annadurai *et al.*, 2002; Ajmal *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2008), microorganismos (Deepa *et al.*, 2006; Kiran *et al.*, 2007) y diversos productos considerados como desperdicios (Liu *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2007; Verma *et al.*, 2006; Saeed *et al.*, 2005).

Se han obtenido resultados satisfactorios que, sin embargo, siguen siendo inferiores a los obtenidos mediante los métodos tradicionales, aunque se debe destacar la ventaja que presentan los biosorbentes en cuanto al costo y a la disponibilidad de los propios materiales, que al ser considerados desperdicios presentan la enorme ventaja de “reciclar” o reusar dichos residuos disminuyendo considerablemente el costo del proceso en su totalidad. Una posible solución a los resultados inferiores obtenidos hasta el momento ha consistido en modificar ligera o totalmente los biosorbentes mediante diversas técnicas para aumentar su poder adsorbente y reductor de metales pesados. Específicamente hablando de la reducción de metales pesados en aguas contaminadas, desde hace tiempo se conoce el efecto reductor que presentan los iones de hierro (Eary y Rai, 1988; Sedlak y Chan, 1997; Fendorf y Li, 1996). Y más recientemente se han evaluado nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI, por sus siglas en inglés) para la remediación ambiental (Ponder *et al.*, 2001), inclusive existen investigaciones tratando específicamente el caso del Cr (VI) (Melitas *et al.*, 2001).

El problema principal de dicho acercamiento ha sido la aplicación y su posterior recuperación o separación de las nanopartículas del medio acuoso, usualmente se inyectan directamente al efluente, pero la separación es difícil y tardada. Como solución alternativa se ha propuesto que se soporten las partículas en una matriz o en un soporte sólido, el cual es más fácil de separar del medio. Un ejemplo

claro de esto se obtuvo al soportar las partículas de hierro en una matriz sólida de carbón activado o en zeolitas; se encontró que no solo se favorecía la separación, sino que además aumentaba la efectividad de las nanopartículas (Zhang, 2003). También se ha utilizado un soporte de resina polimérica con el que se obtiene una mejor remoción, tanto de Cr (VI) como de Pb (II), en comparación con las mismas nanopartículas sin ese soporte (Ponder *et al.*, 2000).

A continuación se explora una alternativa a los materiales mencionados usados hasta el momento como soportes de las nanopartículas de hierro, tal es el caso de la cáscara de naranja, considerada como desperdicio de la fruta misma. Cuando se usa dicho material biodegradable como soporte se busca tener una opción que resulte menos costosa y que además sea más amigable con el ambiente. En definitiva, se trata de reciclar un material, al que se le da una nueva función; todo más acorde con la nueva tendencia conocida como “química verde”.

Materiales y métodos

Como se mencionó anteriormente, una parte fundamental de utilizar un soporte consiste en su disponibilidad y costo, así como en la cantidad de procesos necesarios a los que ha de someterse el material escogido para que se emplee como soporte adecuado. La cáscara de la naranja (*Citrus aurantium*) es un material considerado como desecho del fruto mismo. México está catalogado como el cuarto productor mundial de naranja, teniendo una producción anual del fruto de entre 3.8 y 4.3 millones de toneladas; en otras palabras, 38.3 kilos por cada mexicano.

Usualmente, este fruto se busca por sus contenidos vitamínicos y una vez utilizado se desecha gran parte del mismo, incluida su cáscara. De acuerdo con las cantidades producidas anualmente, se aprecia que el suministro de tal material no representaría un problema; además de que, como se verá más adelante, las cantidades

necesarias para producir un biocomposito adecuado para la reducción y remoción de Cr (VI) son pequeñas.

Según los estudios reportados por López-Téllez *et al.*, (2011) es posible producir y soportar nanopartículas de hierro metálico y de óxido de hierro sobre un soporte natural (cáscara de naranja), por medio de una simple reacción redox con precipitación y estabilización sobre la superficie de la cáscara de naranja, este método es fácil de llevar a cabo y el uso de un material considerado como desecho reduce de manera importante el costo. Además que la utilización de un material natural favorece su biodegradabilidad y reduce el impacto nocivo al medio ambiente.

La preparación reportada consiste en los siguientes pasos:

1. Se separa la cáscara de la pulpa simplemente arrancando el material fibroso o pelando la naranja.
2. La cáscara se deja secar a temperatura ambiente durante 1 día bajo el efecto del sol.
3. Posteriormente, se cortan trozos de alrededor de 5 mm x 5 mm y se tratan con una solución al 5 % de etanol durante 3 horas. Lo anterior se hace para quitar color, se lavan con agua.
4. A continuación se secan a temperatura ambiente en un desecador durante 24 horas.

Llegados a este punto, es importante recalcar que las pruebas realizadas permiten utilizar la cáscara de naranja en la presentación de cuadritos de 5 mm, o se pueden moler hasta obtener un polvo fino de alrededor de 420 a 600 μm . Ambas presentaciones tienen ventajas y desventajas: el utilizar la cáscara en cuadros permite ahorrarse un proceso de molienda que incrementaría el costo del material como soporte, además es un material más fácil de manipular. La razón de moler el material consiste en aumentar el área superficial efectiva de la cáscara para tener una mayor densidad de sitios donde soportar las nanopartículas, por lo que se obtiene un material cuya densidad de nanopartículas por unidad

de área es mayor; en otras palabras, el material en polvo presenta mayor eficiencia, pues puede soportar mayor cantidad de nanopartículas.

Preparación del biocomposito

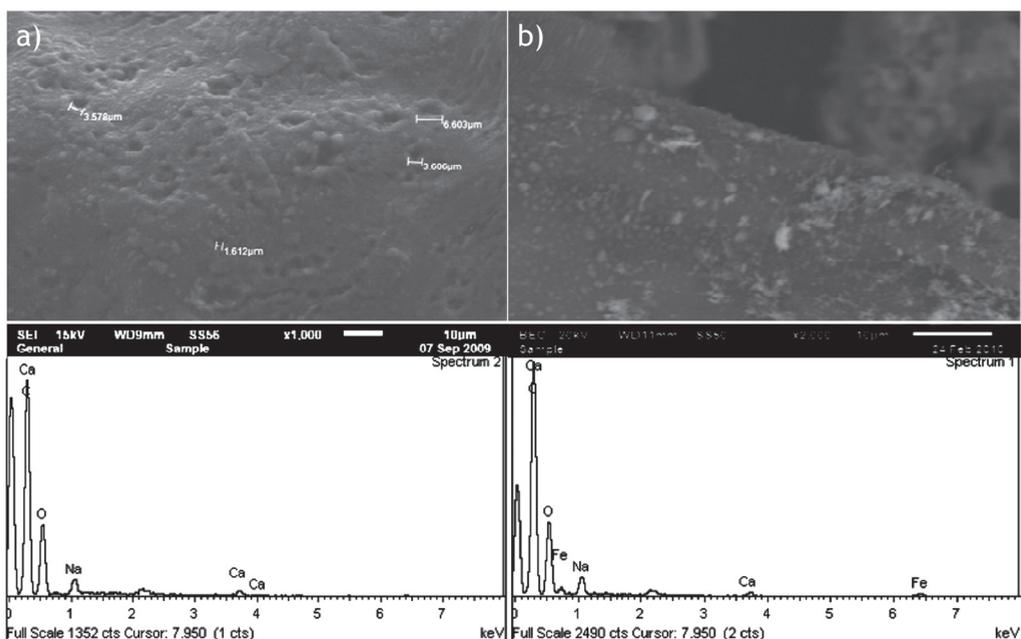
Una vez que se tiene la cáscara se procede a preparar el biocomposito consistente en la cáscara de naranja, que funcionará como soporte, y las partículas de hierro y de óxido de hierro que serán soportadas. Para lograr lo anterior se mezclan físicamente cantidades definidas de polvo o cáscara en cuadros con una cantidad también específica de una solución $1 \cdot 10^{-2}$ M de alguna sal precursora de hierro; por ejemplo, acetato de Fe (II). Es necesario agregar un agente reductor que permita reducir los átomos de hierro, los cuales comenzarán a crear aglomerados con otros átomos también de hierro formando así las nanopartículas con ciertos tamaños y formas. Un agente reductor comúnmente utilizado es el borohidruro de sodio NaBH_4 . En este caso, se adiciona gota a gota una solución de NaBH_4 mientras se agita la mezcla de la cáscara con una solución precursora de hierro; una vez finalizada la adición, se mantiene la agitación durante 20 minutos y, posteriormente, se filtra y se lava el filtrado al menos 5 veces con etanol y agua desionizada. Finalmente, el biocomposito así formado se seca en un desecador a temperatura ambiente durante al menos 48 horas.

Resultados

Una vez obtenido el biocomposito, primero es necesario verificar que en realidad se haya formado; esto es, que efectivamente existan nanopartículas de hierro o de óxido de Fe (II) en la superficie de la cáscara de naranja. Lo anterior se logra mediante técnicas de microscopía electrónica, de análisis elemental por dispersión de rayos X y de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido (MEB) fue posible observar aglomerados de partículas en la superficie de la cáscara de naranja que, comparadas con imágenes de la misma cáscara antes del contacto con la solución de hierro, permitieron corroborar que efectivamente “algo” había sido adsorbido o soportado en la superficie de la cáscara. El paso siguiente era identificar ese “algo” en la superficie; lo cual se logró a través de la espectroscopia por dispersión de rayos X, conocida como EDS o EDX. En las imágenes siguientes se aprecian los resultados obtenidos:

La figura 3.49a muestra la cáscara de naranja antes de que entrara en contacto con la solución precursora de hierro. Se ve una superficie irregular con algunos poros con tamaños del orden de 1.6 a 6 micras, debajo de dicha imagen se muestra el espectro



► **Figura 3.49.** Imágenes de MEB y espectros de EDS de a) cáscara de naranja y b) biocomposito

de EDS y se observa la aparición de señales características de los componentes de la cáscara de naranja: principalmente, carbono y oxígeno de la celulosa y, en menor proporción, sodio y calcio como minerales. La figura 3.49b muestra la cáscara después del tratamiento con la solución precursora de hierro y borohidruro de sodio: ahora aparecen aglomerados de un color más brillante (debido al uso de contraste atómico por medio de electrones retrodispersos), los cuales pertenecen a las partículas de hierro; también se pueden apreciar en el estudio de EDS debajo de dicha imagen, donde aparecen las señales de hierro en el espectro, indicando que efectivamente hay presencia de hierro en la cáscara de naranja.

Una vez comprobada la efectividad del método de preparación del biocomposito, resta observar con más detalle las partículas de hierro para comprobar si se encuentran en el rango de nanopartículas; es decir, por debajo de los 100 nm. También se deberá realizar una observación más directa de la estructura de las mismas. Para lograr lo anterior se aplicó la microscopia electrónica de transmisión (MET).

En la figura 3.50 se ven dos tipos básicos de estructuras: tubulares, de alrededor de 20 · 80 nm, y ortorrómbicas, de alrededor de 20 nm. Ambas estructuras son consistentes con las formas de óxidos de hierro reportados, lo interesante es que ambas formas están por debajo de los 100 nm; demostrando así que es posible formar nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en la cáscara de naranja. Aunque no se muestra, también se analizaron dichas partículas mediante la técnica de EDS acoplada al microscopio y de igual manera al caso de MEB, se comprobó la presencia de hierro.

Adicionalmente, se utilizó la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) para comprobar los resultados anteriores; es decir, la presencia de hierro en la superficie de la cáscara de naranja. Es importante recalcar que

esta técnica ofrece un análisis únicamente de la superficie, pues su principio físico solo permite analizar hasta una profundidad de 5 nm. De manera adicional, esta técnica espectroscópica permite conocer el estado de oxidación del hierro que conforma las nanopartículas y, de esta manera, se deduce el ambiente químico que rodea a las mismas, determinando así si se encuentran formando cierto compuesto específico. En el caso del análisis de la cáscara de naranja, se obtuvieron solo señales correspondientes a carbono, oxígeno y calcio; de manera similar al estudio de EDS, de estas dos señales se analizaron las correspondientes al carbono y el oxígeno para comprobar que correspondían a la celulosa que conforma a la cáscara. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.51 y 3.52.

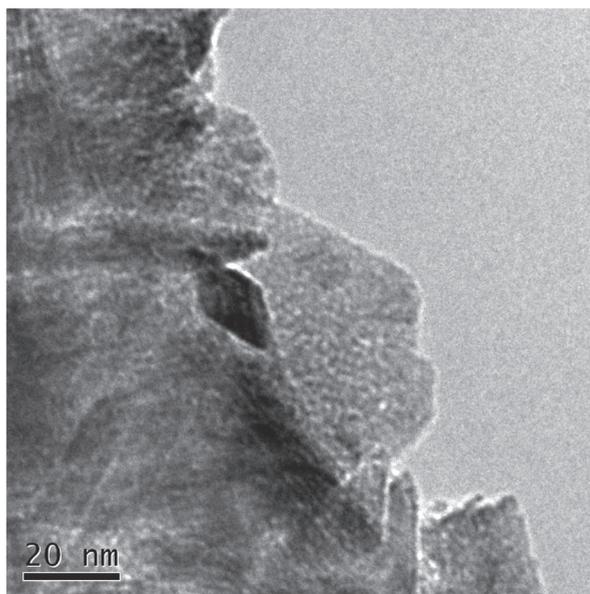


Figura 3.50. Imagen de MET de nanopartículas de óxido de hierro

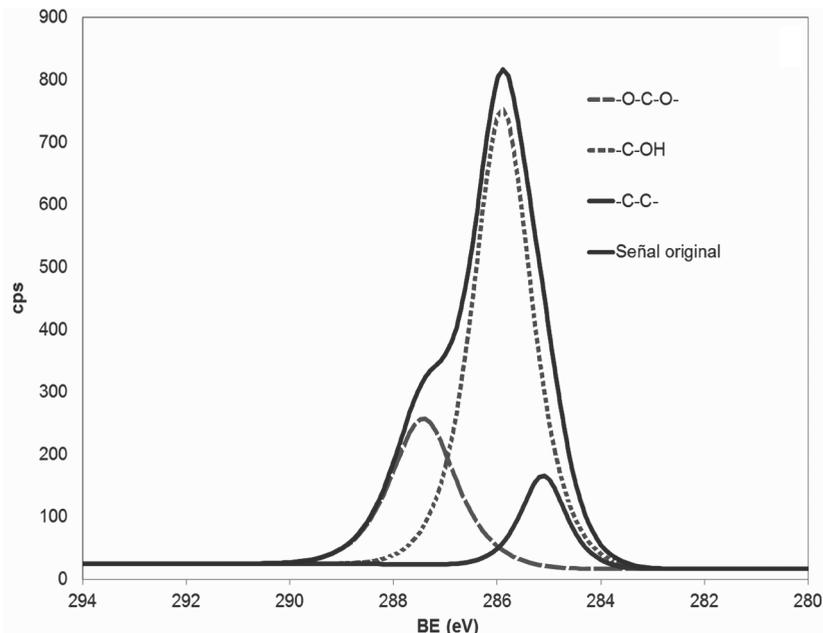


Figura 3.51. Espectro de XPS correspondiente a las regiones del C1s

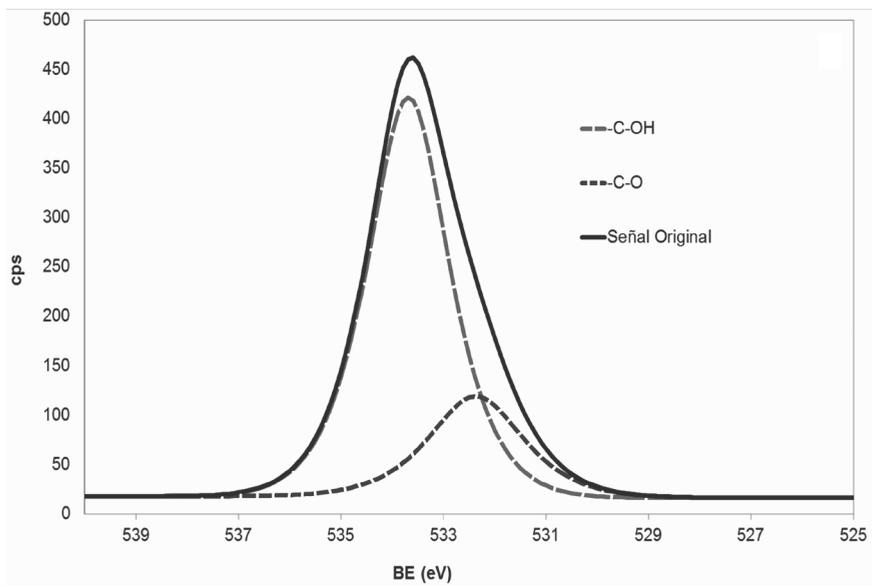


Figura 3.52. Espectro de XPS correspondiente a las regiones del O1s

La figura 3.51 muestra la deconvolución o el ajuste de curva de la señal correspondiente al C1s. Los datos obtenidos de dicho ajuste se exponen también en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Señales resultado del ajuste de curva de la señal correspondiente a la región del C1s

Componente	Señal (eV)
C-O-C-OH	286.48
C-OH	285.05
C-C	284.31

Las señales corresponden a lo esperado para la celulosa, teniendo tres tipos de señales debidas a tres diferentes ambientes químicos del átomo de carbono. A manera de comprobación, se analizó también la región del O1s, la cual presentó dos señales, mostradas en la tabla 3.12. Como era de esperar, solo existe la presencia de dos señales correspondientes a los diferentes ambientes químicos del oxígeno.

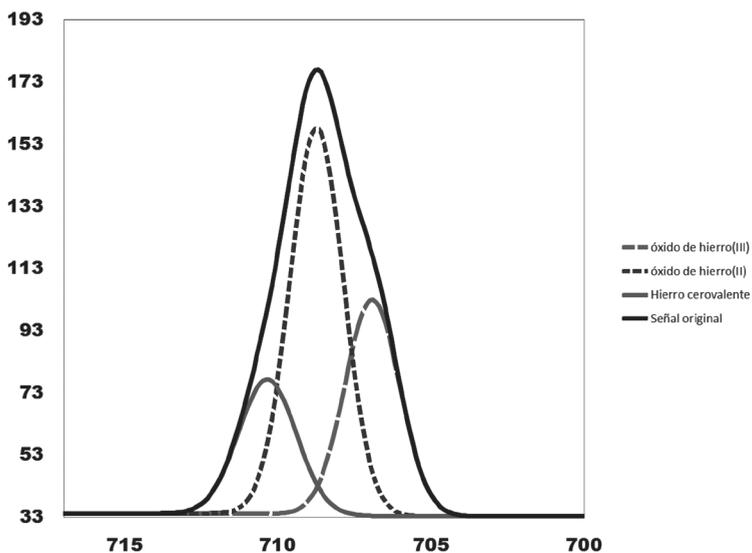
Una vez identificadas las señales características de la cáscara de naranja sola, se procede a analizar el biocomposito. En este caso, adicionalmente a las señales obtenidas para la cáscara de naranja,

Tabla 3.12. Señales resultado del ajuste de curva de la señal correspondiente a la región del O1s

Componente	Señal (eV)
C-OH	532.54
C-O-C	531.71
C-C	284.31

se obtuvo la señal característica del hierro. Para obtener el ambiente químico del hierro y, de esta manera, deducir su estado de oxidación se procedió igual que el caso anterior cuando se realiza el ajuste de curva que aparece en la figura 3.53.

Los resultados obtenidos del ajuste se pueden observar en la tabla 3.13.

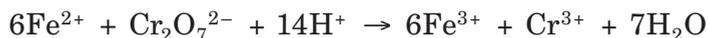


► **Figura 3.53.** Espectro de XPS que muestra la región del Fe 2p_{3/2}

► **Tabla 3.13.** Señales resultado del ajuste de curva de la señal correspondiente a la región del Fe 2p_{3/2}

Componente	Señal (eV)	Proporción (%)
Hierro metálico	706.93	28.89
FeO	708.74	51.99
Fe ₂ O ₃	710.35	19.10

Estos resultados verifican no solo la presencia de hierro en la superficie de la cáscara de naranja, también indican que es posible obtener hierro metálico; sin embargo, al ser este demasiado reactivo y no tener condiciones de atmósfera inerte es de suponer que reaccione con el oxígeno del ambiente y forme óxidos. Aún así, tanto el hierro metálico como el óxido de Fe (II) son idóneos para reaccionar con el Cr (VI) y reducirlo mediante la siguiente reacción:



Uso de un biocomposito para reducir y remover Cr (VI) de soluciones acuosas

De acuerdo con la reacción química vista anteriormente, se espera que el biocomposito sea efectivo para reducir Cr (VI), por medio del hierro adsorbido en la superficie de la cáscara de naranja. Para comprobar esto se realizaron pruebas comparativas con un blanco que consiste en cáscara de naranja sola; es decir, sin nanopartículas de hierro.

Es necesario primero tener un método eficaz y simple para determinar concentraciones de Cr (VI), uno de estos métodos consiste en utilizar un espectrofotómetro de ultravioleta-visible (UV-Vis).

La metodología está descrita en la norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2001. Dicha metodología comprende el formar un complejo de color rosa entre el Cr (VI) y la 1-5 difenilcarbazida en solución ácida; dicha solución rosa se analiza a 540 nm. Para determinar la concentración de Cr (VI) que corresponde a cierta absorbancia, es necesario elaborar primero una curva de calibración en la cual se tengan concentraciones conocidas de Cr (VI) en la solución; un ejemplo de dicha curva se presenta en la figura 3.54.

Una vez que se obtuvo la curva de calibración, se realizaron experimentos en los que se prepararon soluciones de concentración conocida de Cr (VI) y se pusieron en contacto con una cantidad fija de biocomposito. Posteriormente, se separó el biocomposito de la so-

lución de Cr (VI) por medio de filtración, y la solución se analizó a través de la metodología mencionada.

Está claro que, si el biocomposito efectivamente redujo el Cr (VI) o lo removió de la solución, se iba a obtener una lectura que correspondiera a una concentración menor a la original.

Adicionalmente, se hace necesario el controlar factores que afecten a este proceso, tales como el pH, la temperatura, el tiempo de contacto del biocomposito con la solución y la concentración de la solución de Cr (VI).

Por medio del control de las condiciones óptimas es posible obtener la mayor reducción o remoción posible. Esto queda reflejado en un comportamiento que obedece a modelos matemáticos teóricos, conocidos como “isotermas de adsorción”, las cuales nos permiten obtener parámetros de interés, como conocer la capacidad máxima de adsorción de los materiales y para saber si esa adsorción ocurre con formación de monocapas o de multicapas.

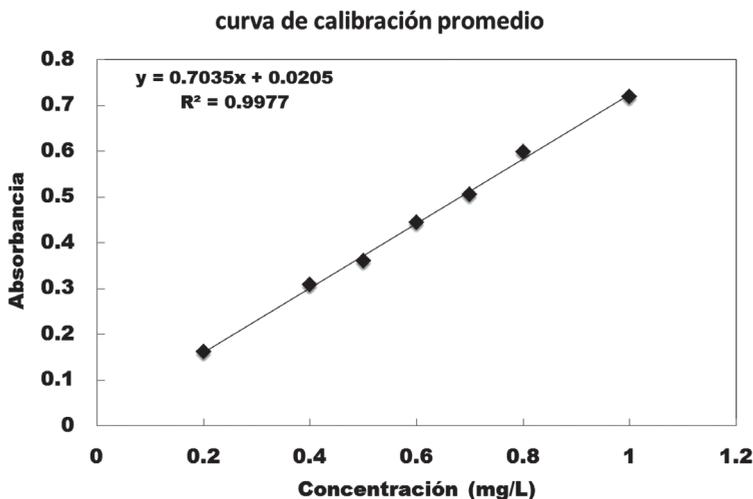
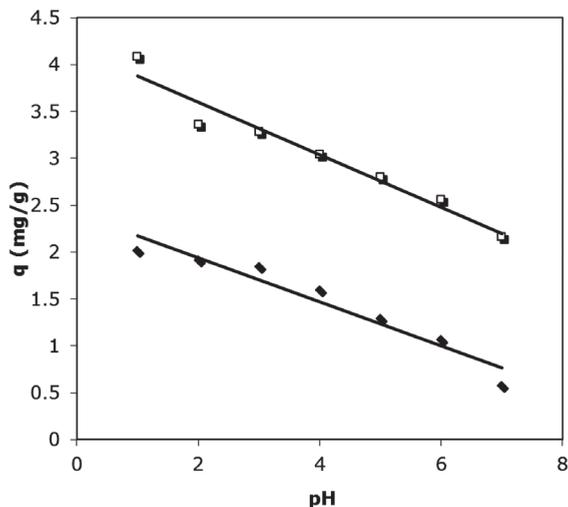


Figura 3.54. Curva de calibración utilizada para los estudios de remoción de Cr (VI)



► **Figura 3.55.** Efecto del pH en la capacidad de adsorción. (□) representa la cáscara de naranja sola y (◆) representa al biocomposito

Sobre la base de lo anterior se determinó el efecto del pH en la capacidad de adsorción del biocomposito, siempre comparado con el blanco de cáscara de naranja sola. Para realizar esto y según la reacción química que se esperaba, se observa que se favorece la reducción del Cr (VI) en un medio ácido; por lo tanto, se probaron rangos de pH de 1 hasta 7. La figura 3.55 muestra los resultados obtenidos para una solución de Cr (VI) con una concentración de 20 ppm. Se ve el valor de q (mg/g), es decir la capacidad de adsorción en miligramos de cromo por gramo de material, aumenta conforme el pH se hace más ácido. También se puede observar cómo la línea que representa al biocomposito se encuentra más arriba, obteniendo una capacidad de casi 4 mg/g contra alrededor de 2.3 mg/g de la cáscara sola. Por lo tanto, los experimentos se llevaron a cabo utilizando un pH de 1 para mediciones posteriores.

Otro punto importante que se ha de determinar es la eficiencia del biocomposito a diferentes concentraciones de Cr (VI). Para lograr esto es necesario medir la reducción o la remoción a diferentes concentraciones; por ejemplo, de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm.

Tabla 3.14. Diferencia en la cantidad de Cr (VI) residual después del contacto con cáscara de naranja y biocomposito

C_0 (ppm)	C_f con cáscara	% de remoción	C_f con biocomposito	% de remoción
10	6.97	34.3	2.90	71
20	15.26	23.7	11.32	43.4
30	24.18	19.4	20.31	32.2
40	33.12	17.2	28.80	28
50	43.10	13.8	37.50	25

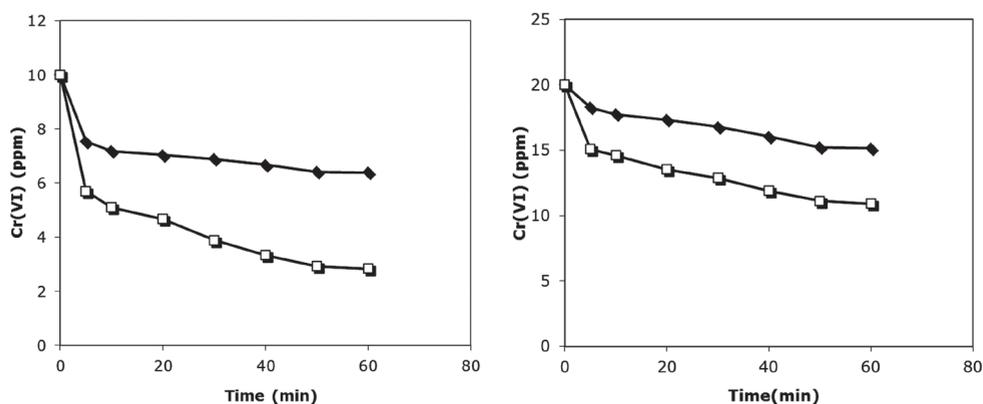
De la tabla anterior es lógico suponer que, a medida que aumenta la concentración de Cr (VI), los materiales comenzarán a saturarse y se llegará a un límite de adsorción; esto se analiza en el comportamiento presentado tanto por la cáscara de naranja como por el biocomposito. Si bien a una concentración de 50 ppm de Cr (VI) la cantidad que permanece en solución es aún considerable, se aprecia que el biocomposito consistentemente reduce o remueve mayores cantidades. Para saber la capacidad máxima de adsorción de ambos materiales es necesario ajustar los resultados experimentales a un modelo lineal que describa el comportamiento observado. Los modelos más frecuentemente utilizados son el modelo de Langmuir y el de Freundlich; ambos permiten que se calcule la máxima capacidad de adsorción, al mismo tiempo es posible conocer el tiempo de equilibrio, esto es, el tiempo en el cual ya no ocurre más adsorción.

La experimentación consiste únicamente en poner en contacto los materiales con distintas soluciones de Cr (VI) y tomar mediciones a intervalos de tiempo específicos; por ejemplo, cada 5 minutos eventualmente, se observará un equilibrio en la concentración de Cr (VI); es decir, ya no habrá cambios importantes en la misma, aunque siga incrementándose el tiempo de contacto. El tiempo en el cual se obtuvo esa concentración fija de Cr, que no se modifica con

el tiempo es el tiempo de equilibrio. En la figura 3.56 se muestran los resultados de un experimento de este tipo, nuevamente comparando la cáscara de naranja contra el biocomposito y utilizando una concentración de Cr (VI) de 10 y 20 ppm. Se aprecia cómo alrededor de los 50 minutos se alcanza el tiempo de equilibrio, tanto para la cáscara de naranja como para el biocomposito. Asimismo se aprecia que el biocomposito alcanza una mayor reducción de Cr (VI) en menor tiempo; por ejemplo, en el caso de una concentración de 10 ppm, después de 5 minutos utilizando la cáscara de naranja quedan aún alrededor de 7.8 ppm de Cr (VI) mientras que al mismo tiempo pero utilizando el biocomposito quedan alrededor de 5.8 ppm; en general, la cantidad de Cr (VI) remanente en la solución siempre es menor sin que importe el tiempo en el que se utiliza el biocomposito.

El ajuste de los resultados experimentales para ambos materiales dio como resultado la isoterma de Langmuir mostrada en la figura 3.57.

Frente a estos modelos es posible calcular los parámetros de Langmuir y posteriormente calcular la capacidad máxima de adsorción para cada uno de los materiales mostrados en la tabla 3.15, donde se observa que la capacidad máxima de adsorción del biocomposito es casi 3 veces mayor que la de la cáscara de naranja, y tam-



► **Figura 3.56.** Cinética de la adsorción de Cr (VI) por cáscara de naranja (□) y por el biocomposito (◆) a concentraciones iniciales de Cr (VI) de 10 mg L⁻¹, y 20 mg L⁻¹

bién indica que cada gramo de biocomposito es capaz de reducir o remover hasta 5.37 mg de Cr (VI).

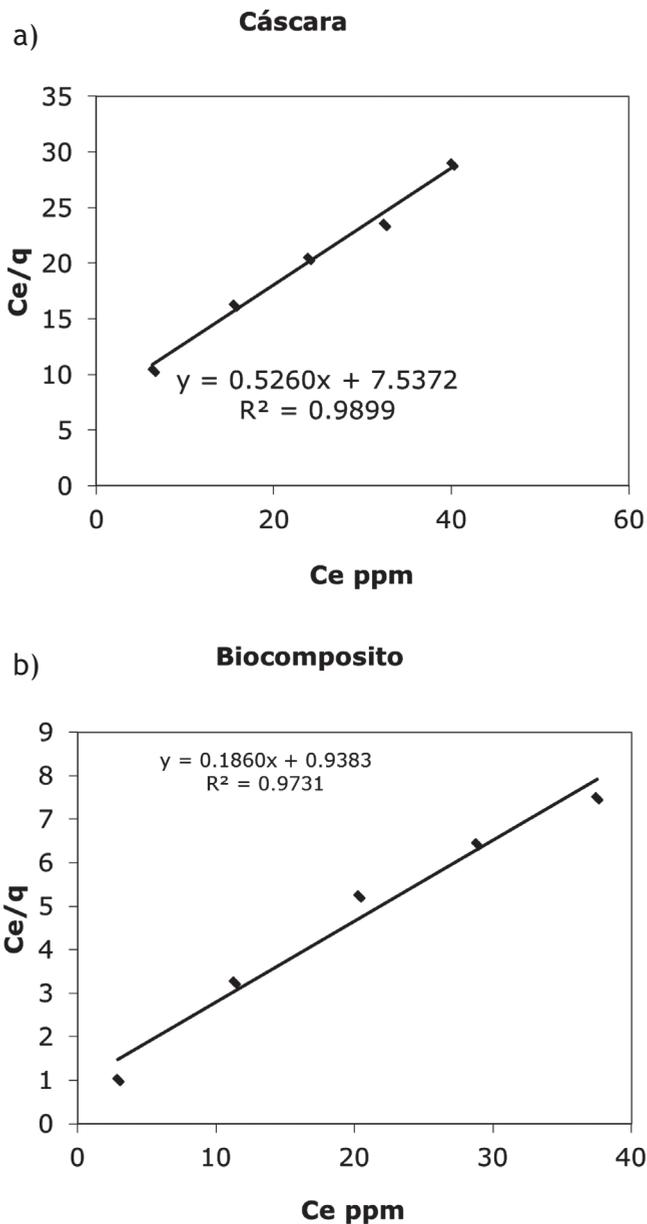
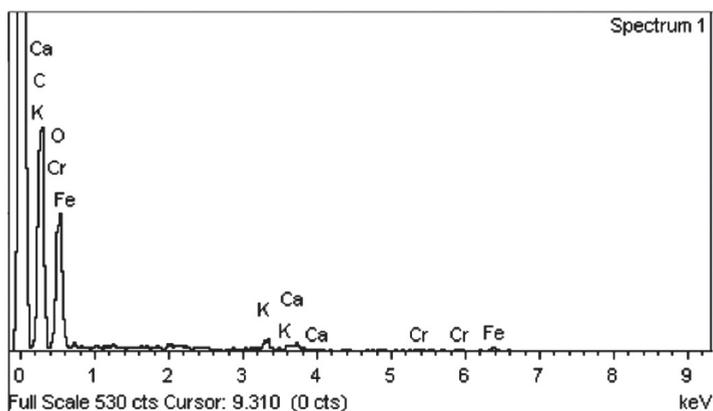
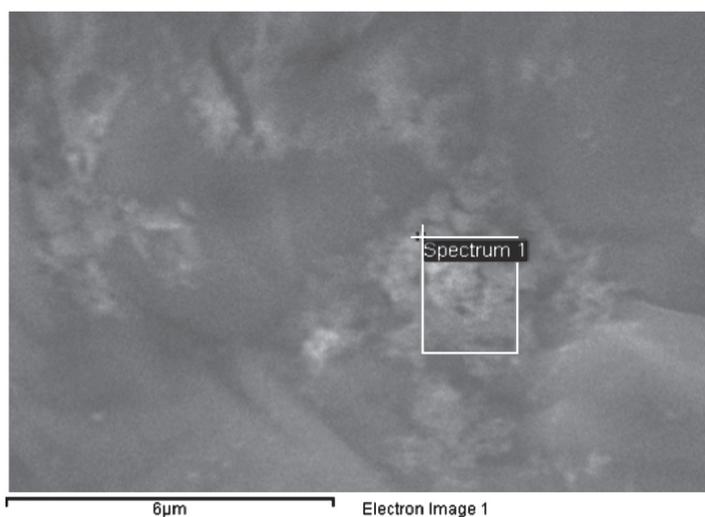


Figura 3.57. Ajuste de resultados experimentales al modelo de Langmuir de la remoción de Cr (VI) utilizando a) cáscara de naranja y b) biocomposito

► **Tabla 3.15.** Parámetros de Langmuir y capacidad máxima de adsorción (q)

	$q = 1/m$ (mg/g)	$1/Kq$	$K = 1/bq$
Cáscara	1.90	7.52	0.07
Biocomposito	5.37	0.94	0.19



► **Figura 3.58.** Imagen de MEB y espectro de EDS del biocomposito después de estar en contacto con solución de Cr (VI)

Aunado a los estudios de remoción, fue necesario caracterizar los materiales después del contacto con las soluciones de Cr (VI), esto se realizó mediante las técnicas de MEB-EDS presentadas en la figura 3.58.

Se aprecian aglomerados más grandes que el biocomposito antes del contacto con soluciones de Cr (VI), el análisis de dichos aglomerados arroja la presencia no solo de hierro sino también de cromo, lo cual indica que definitivamente hay interacción entre el hierro y el cromo, aunque no es posible definir mediante esta técnica si efectivamente se había llevado a cabo la reacción propuesta anteriormente, para confirmar lo anterior fue necesario realizar un estudio por medio de XPS, el cual se expone en la figura 3.59.

Comparando las figuras 3.53 y 3.59, se aprecian marcadas diferencias. En primer lugar, el pico del óxido de Fe (III) ha aumentado considerablemente en intensidad hasta convertirse en el pico domi-

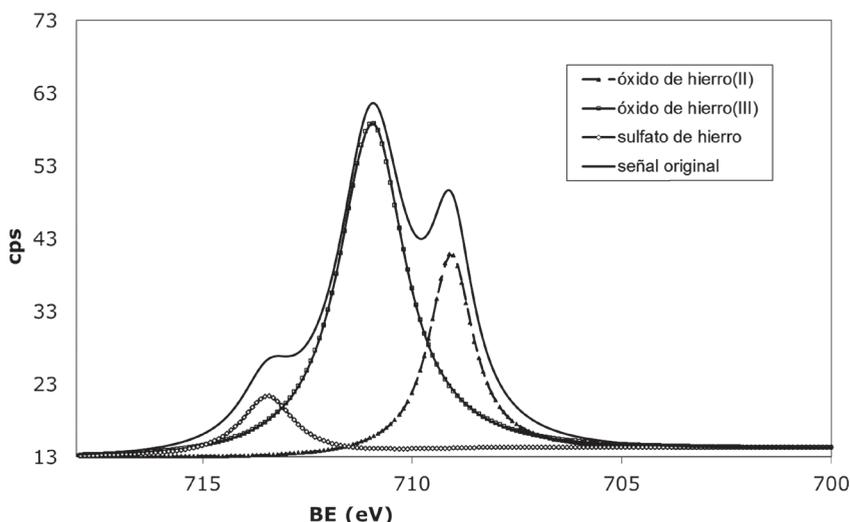
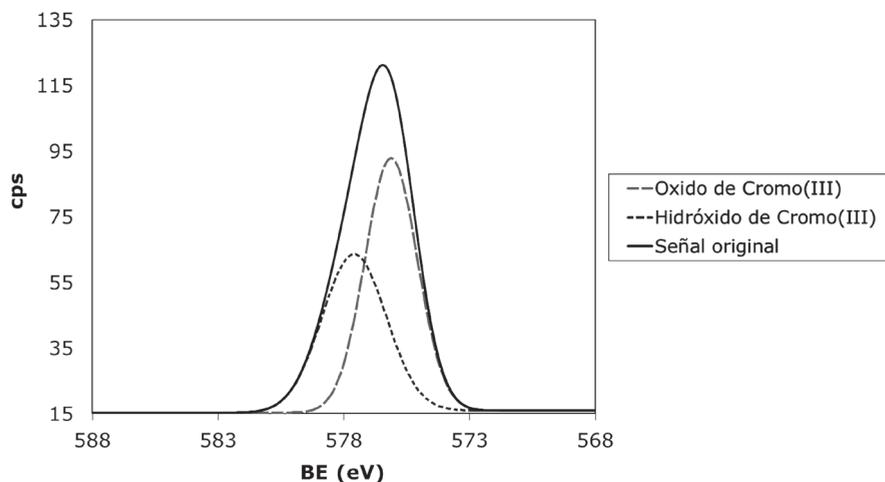


Figura 3.59. Espectro de XPS mostrando la región 2p_{3/2} del hierro, correspondiente al biocomposito después del contacto con solución de Cr (VI)

nante, ya no hay pico de hierro metálico y aparece un pequeño pico de sulfato de hierro; dichos cambios permiten deducir que efectivamente se había llevado a cabo la reacción de óxido-reducción entre el hierro metálico y Fe (II) con el Cr (VI). Al haberse efectuado esta reacción, el hierro metálico se oxida a Fe (II) o inclusive hasta Fe (III), mientras que el Fe (II) se oxida a Fe (III); esto explica el aumento de intensidad en el pico de Fe (III). El pico debido al sulfato de hierro se explica de la siguiente manera: dado que para conseguir el pH óptimo donde se obtiene la mayor remoción posible, que es de 1, es necesario acidificar la muestra, esto se había realizado agregando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico, el cual debe reaccionar con cierta cantidad de hierro formando el sulfato de hierro.

Ahora bien, si el análisis anterior es correcto, entonces tendría que aparecer una señal debida al cromo en el espectro de XPS, tal como había sucedido en los análisis por EDS; esto ocurrió así y el espectro de la región del cromo se muestra a continuación:



► **Figura 3.60.** Espectro de XPS mostrando la región 2p_{3/2} del cromo, correspondiente al biocomposito después del contacto con solución de Cr (VI)

La aparición de la señal correspondiente a cromo indica que este se encuentra en la superficie del biocomposito, y esto corrobora los análisis de microscopía y EDS; resta conocer el estado de oxidación. El análisis de las señales obtenidas del ajuste de la curva para la región 2p_{3/2} del cromo muestra que únicamente hay presencia de Cr (III), no se detectó presencia de Cr (VI); es decir, efectivamente se estaba llevando a cabo la reacción de óxido-reducción entre el hierro y el cromo. Esta reacción se produce en la superficie del biocomposito, y lo que es más interesante aún: tanto el hierro como el cromo permanecen en la superficie de la cáscara de naranja; esto es importante, pues significa que la separación del cromo del agua se puede realizar simplemente poniendo en contacto el biocomposito y, después del tiempo de equilibrio (50 a 60 minutos), solamente habría que retirar el biocomposito.

Conclusiones

El uso de un biocomposito preparado a partir de cáscara de naranja y nanopartículas de hierro y de óxido de hierro permite reducir y remover Cr (VI) de soluciones acuosas. Si se compara con usar la cáscara de naranja sola, se obtienen valores de remoción del doble y una capacidad máxima de adsorción de casi tres veces más. Adicionalmente, es posible separar fácilmente el cromo residual de la solución simplemente al retirar el biocomposito del medio, esto es posible gracias a que la reacción de óxido-reducción que se lleva a cabo entre el hierro y el cromo ocurre en la superficie del biocomposito, y el cromo ya reducido permanece en la superficie.

Las ventajas de utilizar un soporte altamente biodegradable y reciclable para las nanopartículas de hierro y de óxido de hierro como lo es la cáscara de naranja son enormes, tanto en costo como en impacto hacia el medio ambiente.

Bibliografía

- AGARWAL, G. S., BHUPTAWAT, H. K., CHAUDHARI, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource Technol*, 97, 949-956.
- AJMAL, M., RAO, R. A. K., AHMAD, R., AHMAD, J. (2000). Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. *Hazardous Materials*, B79, 117-131.
- ANNADURAI, G., JUANG, R. S., LEE, D. J. (2002). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Sci. Technol*, 47, 185-190.
- BARAL, S. S., DAS, S. N., RATH, P. (2006). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochem. Eng*, 13, 216-222.
- BARRERA, H., UREÑA-NÚÑEZ, F., BILYEU, B., BARRERA-DÍAZ, C. (2006). Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by Ectodermis of *Opuntia*. *Hazardous Mater*, 136, 846-853.
- CABATINGAN, L. K., AGAPAY, R. C., RAKELS, J. L. L., OTTENS, M., VAN DER WIELEN, L. A. M. (2001). Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res*, 40, 2302-2309.
- COLIN, C. B., PRADHAN, A., SHAH, S. I. (2004). Metal nanoparticles. NALWA, H. S. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (vol. 5, 449-473). United States: American Scientific Publishers.
- COSTA, M., KLEIN, C. B. (2006). Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. *Crit. Rev. Toxicol*, 36, 155-163.
- DEEPA, K. K., SATHISHKUMAR, M., BINUPRIYA, A. R., MURUGESAN, G. S., SWAMINATHAN, K., YUN, S. E. (2006). Sorption of Cr (VI) from dilute solutions and wastewater by live and pretreated biomass of *Aspergillus flavus*. *Chemosphere*, 62, 833-840.
- DEMIRBAS, E., KOBAYASHI, M., SENTURK, E., OZKAN, T. (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA*, 30, 533-540.
- DUPONT, L., GUILLON, E. (2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environ. Sci. Technol*, 37, 4235-4241.
- EARY, L. E., RAI, D. (1988). Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol*, 22, 972-977.
- FENDORF, S., LI, G. (1996). Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. *Environ. Sci. Technol*, 30, 1614-1617.

- GARG, U. K., KAUR, M. P., GARG, V. K., SUD, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Hazardous Mater*, 140, 60-68.
- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. (1984). *Chemistry of the elements*. 1a. ed. England: Maxwell Macmillan International Editions, 1246-1251.
- HE, J., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., NAKAO, A. (2002). In situ synthesis of noble metal nanoparticles in ultrathin TiO₂-gel films by a combination of ion-exchange and reduction processes. *Langmuir*, 18, 10005-10010.
- KIRAN, B., KAUSHIK, A., KAUSHIK, C. P. (2007). Biosorption of Cr (VI) by native isolate of *Lyngbya putealis* (HH-15) in the presence of salts. *Hazardous Mater*, 141, 662-667.
- KLABUNDE, K. J. (2001). *Nanoscale materials in chemistry*. United States of America: Wiley-Interscience ed., 1-41, 270-279.
- LI, X., TANG, Y., CAO, X., LU, D., LUO, F., SHAO, W. (2008). Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and surfaces*, 317, 512-521.
- LIU, C. C., WANG, M. K., CHIOU, C. S., LI, Y. S., LIN, Y. A., HUANG, S. (2006). Chromium removal and sorption mechanism from aqueous solutions by wine processing waste sludge. *Ind. Eng. Chem. Res*, 45, 8891-8899.
- LÓPEZ-TÉLLEZ, G., BARRERA-DÍAZ, C. E., BALDERAS-HERNÁNDEZ, P., ROA MORALES, G., BILYEU, B. (2011). Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith. *Chemical Eng. Journal*, 173, 480-485.
- MA, L. M., DING, Z. G., GAO, T. Y., ZHOU, R. F., XU, W. Y., LIU, J. (2004). Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system, *Ind. Chemosphere*, 55, 1207-1212.
- MATHIALAGAN, T. Y VIRARAGHAVAN, T. (2003). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite. *Separation Sci. Technol*, 38, 57-76.
- MELITAS, N., CHUFFE-MOSCOSO, O., FARRELL, J. (2001). Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: Corrosion inhibition and passive oxide effects. *Environ. Sci. Technol*, 35, 3948-3953.
- OLIN, T. J., BRICKA, R. M., ADRIAN, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res*, 33, 2469-2479.
- PARK, D., YUN, Y. S., AHN, C. K., PARK, J. M. (2007). Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Chemosphere*, 66, 939-946.

Capítulo 3. Síntesis de nanoestructuras por métodos químicos

- PONDER S., DARAB, J. G., BUCHER, J., CAULDER, D., CRAIG, I., DAVIS, L., EDELS-TEIN, N., LUKENS, W., NITSCHKE, H., RAO, L., SHUH D. K., MALLOW, T. E. (2001). Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. *Chem. Mater*, 13(2), 479-486.
- PONDER, S. M., DARAB, J. G., MALLOW, T. E. (2000). Remediation of Cr (VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. *Environ. Sci. Technol*, 34, 2564-2569.
- SAEED, A., AKHTER, M. W., IQBAL, M. (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Sep. Purif. Technol*, 45, 25-31.
- SARIN, V., PANT, K. K. (2006). Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresour. Technol*, 97, 15-20.
- SCHALKHAMMER, T. (2004). Bionanodevices. Nalwa, H. S. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (vol. 1, 338-339). United States: American Scientific Publishers.
- SCHUBERT, U., HÜSING, N. (2000). Synthesis of inorganic materials. Austria: WILEY-VCH Ed., 351-355, 363-372.
- SEDLAK, D. L., CHAN, P. G. (1997). Reduction of hexavalent chromium by ferrous ions. *Geochim. Cosmochim*, 61, 2185- 2192.
- TAN, Y., LI, Y., ZHU, D. (2004). Noble metal nanoparticles. Nalwa, H. S. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (vol. 8, 9-40). United States: American Scientific Publishers.
- TORRES, P. J. (2007). *Regeneración de zeolita modificada y material carbonoso después de su saturación con un colorante azoico tóxico (remazol amarillo)*. Tesis de Maestría, Facultad de Química, Toluca, México. UAEM.
- TRUJILLO-REYES, J., SÁNCHEZ-MENDIETA, V., COLÍN-CRUZ, A., MORALES-LUCKIE, R. (2010). Removal of Indigo Blue in aqueous solution using Fe/Cu nanoparticles and C/Fe-Cu nanoalloy composites. *Water, Air Soil Pollut*, 207, 307-317.
- VERMA, A., CHAKRABORTY, S., BASU, J. K. (2006). Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Sep. Purif. Technol*, 50, 336-341.
- VIAU, G., BRAYNER, R., POUL, L., CHAKROUNE, N., LACAZE, E., FIÉVET-VINCENT, F., FIÉVET, F. (2003). Ruthenium nanoparticles: size, shape, and self-assemblies. *Chem. Mater*, 15, 486-494.
- YANG, C. C., WAN, C. C., LEE, C. L. (2004). *Palladium nanoparticles*. Nalwa, H. S. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (vol. 8, 397-413). United States: American Scientific Publishers.

ZHANG, W. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Nanoparticle Research*, 5, 323-332.

ZHAO, D., YU, C., YANG, H. (2004). Nanoporous materials. Nalwa, H. S. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (vol. 7, 263-285). United States: American Scientific Publishers.

Capítulo 4

Síntesis de nanoestructuras por métodos biológicos

Las nanoestructuras metálicas han sido ampliamente estudiadas desde el inicio del auge de la nanotecnología. Sin embargo, solo recientemente la biorreducción (el empleo de microorganismos, plantas vivas o extractos de plantas como agentes reductores y estabilizantes) ha adquirido importancia por las ventajas que ofrece sobre los métodos físicos o químicos. Entre tales ventajas destacan la eliminación de solventes orgánicos, agentes reductores y estabilizantes, no se necesitan altos consumos de energía ni equipos sofisticados para producir nanopartículas, además de que las reacciones se llevan a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura.

Cabe resaltar que en esta parte del libro se hace una breve pero completa revisión del estado del arte de los procesos de biorreducción para generar nanopartículas. Posteriormente, se describe el uso por primera vez de tres plantas: té verde (*Camellia sinensis*), nopal (*Opuntia ficus-indica*) y toronja (*Citrus paradisi*), como agentes reductores de los iones Au^{+3} , Ag^{+1} y Pt^{+4} . La formación de nanoestructuras de oro, plata y platino se desempeña a través de una reacción de reducción *in situ* de los precursores metálicos por medio de las biomoléculas presentes en los extractos acuosos de las plantas seleccionadas.

Los nanomateriales que se generan tienen aplicaciones en áreas tales como la catálisis química, la medicina (específicamente en imagenología, por sus propiedades ópticas) y la biotecnología, entre otras. Para muchas de estas aplicaciones se requiere fijar las nanopartículas en soportes sólidos. Por esta razón se explora el uso de biosoportes (hueso y celulosa) para soportar las partículas generadas por biorreducción y, de esta manera, obtener por vez primera un biocomposito a través de un proceso “verde”.

En el área de la nanotecnología, el desarrollo de técnicas para la síntesis controlada de nanopartículas metálicas (con forma, tamaño y composición bien definidos) continúa siendo un reto. Actualmente, existe una amplia gama de métodos de síntesis químicos y físicos, tales como la reducción química, la reducción electroquímica, la foto-reducción, la ablación láser, la evaporación por calor, etc. Estos mé-

todos están orientados a controlar las propiedades físicas de las partículas; sin embargo, muchos de esos métodos aún se encuentran en fase de desarrollo y a menudo experimentan problemas con la estabilidad de las partículas, con el control del crecimiento cristalino y con la agregación. Además, en algunos casos es necesaria la presencia de un agente pasivante para prevenir que las partículas empiecen a coalescer y pierdan sus dimensiones, y por tanto sus propiedades. Desafortunadamente, muchos pasivantes orgánicos (como el tiofenol o la tiourea) son lo suficientemente tóxicos como para contaminar el medio ambiente si la producción de nanopartículas fuese a gran escala.

Por esta razón, actualmente se han desarrollado rutas sintéticas simples, pero eficaces, para la preparación de nanopartículas con formas y tamaños controlados, pero que no sean agresivos con el ambiente; es decir, procesos que no empleen químicos tóxicos. La nanoquímica verde, basada en los principios de la química verde, provee máximos beneficios a la nanotecnología minimizando su impacto en el ambiente.

El desarrollo de procesos reales “ecoamigables” para la síntesis de nanomateriales es un aspecto importante de la nanotecnología, aunado al hecho de que la nanotecnología requiere la síntesis de nanomateriales de diferente composición química, tamaño y morfología, pero de forma controlada y homogénea. De esta manera, imitando a la naturaleza, la biosíntesis de nanopartículas se posiciona como un procedimiento de inmenso potencial para la generación de materiales nanoestructurados y se basa en el uso de microorganismos y plantas. Muchos organismos, tanto unicelulares como multicelulares, son conocidos porque producen materiales inorgánicos, tanto intracelulares como extracelulares. Se ha observado que esos materiales bioinorgánicos exhiben dimensiones desde la escala nanométrica hasta la escala macroscópica.

Los métodos biosintéticos que emplean microorganismos y bacterias (Joerger *et al.*, 2000), hongos (Shankar *et al.*, 2003), plantas vivas (Gardea-Torresdey *et al.*, 2002) y extractos de plantas (Huang

et al., 2007) han emergido en la última década como resultado de integrar la Biotecnología con la Nanotecnología, en una nueva disciplina, la Nanobiotecnología, que emerge con fuerza como una alternativa a procedimientos sintéticos de tipo químico o físico.

Microorganismos

El empleo de la actividad microbiana para las síntesis de nanopartículas ha emergido como una nueva alternativa viable para la obtención de nanopartículas metálicas. Las interacciones entre los microorganismos y los metales habían sido ya observadas por los microbiólogos en el grupo llamado “extremófilos”, sin embargo solo se ha usado recientemente para la biorremediación.

Los microorganismos, particularmente las bacterias y los hongos, a menudo están expuestos a condiciones ambientales extremas (temperaturas altas o bajas, pH altos, altas concentraciones de sales, etc.) y, para sobrevivir, deben tener la habilidad suficiente para resistir ese estrés ambiental. Los mecanismos de defensa específicos ayudan a los microorganismos a atenuar o eliminar el estrés, incluida la toxicidad ambiental proveniente de altas concentraciones de iones metálicos. Particularmente para este tipo de condición ambiental, tales mecanismos incluyen sistemas de flujo, alteraciones de la solubilidad y toxicidad, modificando el estado de oxidación de iones metálicos, formando complejos o precipitando intracelularmente, así como bloqueando sistemas de transporte para un ion metálico en específico. Estos bioprocesos son la base para muchas aplicaciones importantes de los microorganismos: la biolixiviación, la biorremediación, la corrosión microbiana... así como la biomineralización y la síntesis de nanopartículas.

Las bacterias intervienen en reacciones de precipitación mineral, directamente como catalizadores de reacciones químicas acuosas e indirectamente como reactivos geoquímicos (Bhattacharya y Gupta, 2005). Por este motivo se exploró sobre la posibilidad de usar bacterias para la remediación de aguas contaminadas con metales, y

a partir de esos estudios se descubrió la capacidad que tienen los microorganismos para sintetizar estructuras con dimensiones que están en el régimen nanométrico. Los sistemas biológicos proveen muchos ejemplos de microorganismos que producen partículas con nanoestructuras que tienen unas propiedades óptimas.

En la tabla 4.1 se resumen algunos de los microorganismos usados en la biosíntesis de nanomateriales y se describe el rango del tamaño de las partículas obtenidas (Prashant *et al.*, 2008).

► **Tabla 4.1.** Uso de microorganismos para la producción de nanopartículas

Microorganismo	Nano-partículas	Tamaño (nm)	Extracelular/ Intracelular	Referencia
<i>Aspergillus fumigatus</i> (hongo)	Ag	5-25	Extracelular	Bhainsa y D´Souza, 2006
<i>Colletrichum sp.</i> (hongo)	Au	20-40	Extracelular	Shankar, 2003
<i>Candida glabrata</i> (levadura)	CdS	2	Intracelular	Dameron, 1989
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> (bacteria)	Pd			Yong, 2002
<i>Fusarium oxysporum</i> y <i>Verticillium sp.</i> (hongos)	Fe ₃ O ₄	20-50	Extracelular	Bharde, 2006
<i>Fusarium oxysporium</i> (hongo)	Ag	5-15	Extracelular	Ahmad, 2003
<i>Fusarium oxysporium</i> (hongo)	Au	20-40	Extracelular	Mukherjee, 2002

Capítulo 4. Síntesis de nanoestructuras por métodos biológicos

<i>Fusarium oxysporium</i> (hongo)	Zr	3-11	Extracelular	Bansal, 2004
<i>Fusarium oxysporium</i> (hongo)	CdS	2-50	Extracelular	Ahmad, 2002
<i>Fusarium oxysporium</i> (hongo)	BaTiO ₃	4-5	Extracelular	Bansal, 2006
MKY3 (levadura)	Ag	2-5	Extracelular	Kowshik, 2003
Bacteria Magnetotactica	Fe ₃ O ₄ y Fe ₃ S ₄			Roh, 2001
<i>Rhodococcus sp.</i> (actinomiceto)	Au	5-15	Intracelular	Ahmad, 2003
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (bacteria)	Au	15-30	Extracelular	Husseiny, 2007
<i>Pseudomonas stutzeri</i> (bacteria)	Ag	Mayor a 200		Joerger, 2000
<i>Lactobacillus sp.</i>	Ag, Au y aleaciones	20-50	Extracelular	Nair y Pradeep, 2002
<i>Schizosaccharomyces pombe</i> (levadura)	CdS	1-1.5	Intracelular	Kowshik, 2002
<i>Tricothemicium sp.</i> (hongo)	Au		Extra e intracelular	Ahmad, 2005
<i>Thermomonospora sp.</i> (actinomiceto)	Au	8	Extracelular	Ahmad, 2003
<i>Verticillium sp.</i> (hongo)	Au	20	Intracelular	Mukherjee, 2001
<i>Verticillium sp.</i> (hongo)	Ag	25	Intracelular	Mukherjee, 2001b

<i>P. jadinii</i> (levadura)	Au	5-100	Intracelular	Gericke y Pinches, 2006
<i>V. luteoalbum</i> (hongo)	Au	5-100	Intracelular	Gericke y Pinches, 2006
<i>Thermomonospora sp.</i> (actinomiceto)	Au			Sastry, 2003
<i>Plectonema boryanum</i> UTEX 485 (cianobacteria)	Platos octaédricos de Au	6 mM-10nm	Pared celular	Lengke, 2006
<i>Fusarium oxysporum</i> (hongo)	Puntos cuánticos CdSe		Extracelular	Kumar, 2007
<i>Fusarium oxysporum</i> (hongo)	Partículas de Silica y Titania	5-15	Extracelular	Bansal, 2005

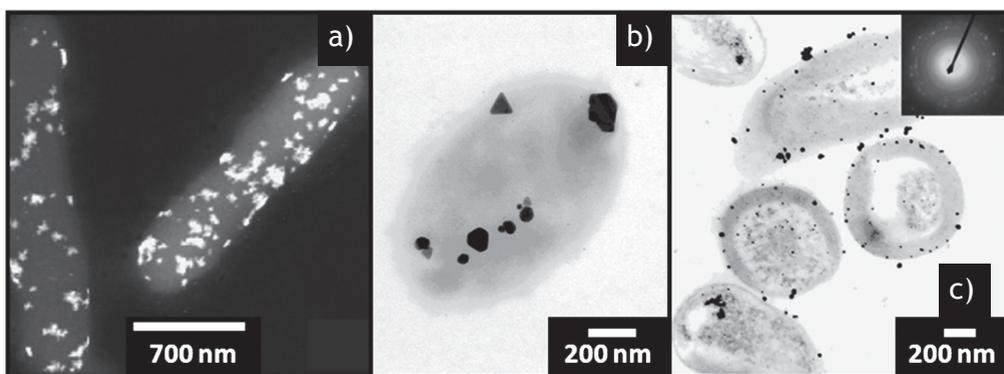
Bacterias

Tanto los microorganismos muertos como los vivos están ganando importancia para la biosíntesis, en virtud de que, en condiciones suaves, es posible resolver en su conjunto los problemas concernientes a las síntesis de nanopartículas y su estabilización. Entre los diferentes microorganismos, las bacterias procarióticas han sido las primeras que han llamado la atención, tal como lo demuestran los resultados reportados por Joerger *et al.*, quienes describieron la formación de partículas de plata en los polos celulares de propagación de *Pseudomonas stutzeri* AG259 (Joerger *et al.*, 2000).

Fu *et al.* reportaron la biosorción y la biorreducción de iones plata con la biomasa seca del *Lactobacillus sp.* A09 (Fu *et al.*, 2000).

Por otro lado, Nair y sus colaboradores demostraron la producción de nanocristales de plata, de oro y de una aleación de plata y oro asistida por cepas de *Lactobacillus sp.* (Nair y Pradeep, 2002). Las nanopartículas de oro se obtuvieron a partir de HAuCl_4 . Después de 12 horas de exposición se obtuvo la banda de absorción plasmónica característica del oro coloidal centrada en 540 nm; se observaron dos tipos de tamaños: uno en el rango de 20-50 nm y el otro por encima de 100 nm, los primeros se localizaron dentro y fuera de membrana celular, mientras que los segundos solo fueron detectados dentro. Por su parte, las partículas de plata se formaron a partir de AgNO_3 , tras 12 horas de exposición del microorganismo a la solución de Ag^{+1} . Las partículas más pequeñas observadas se encontraron en el rango de los 15 nm; mientras que las grandes, alrededor de 500 nm.

Es muy interesante también el trabajo de Macaskie *et al.*, que demuestra la reducción de Pd^{+2} a Pd^0 usando *Desulfovibrio desulfuricans* NCIMB 9307 a costa de H_2 como donador de electrones. La figura 4.1 muestra las micrografías representativas de algunas nanopartículas obtenidas con bacterias.



► **Figura 4.1.** a) Micrografía de TEM de campo oscuro de las células de *Shewanella algae* con nanopartículas de Pt (Konishi *et al.*, 2007). b) Imagen de TEM de campo claro de células de *Rhodobacter capsulatus* con nanopartículas de oro (Feng *et al.*, 2008). c) Nanopartículas de plata generadas dentro de *Pseudomonas stutzeri* (Joerger, R. *et al.*, 2000)

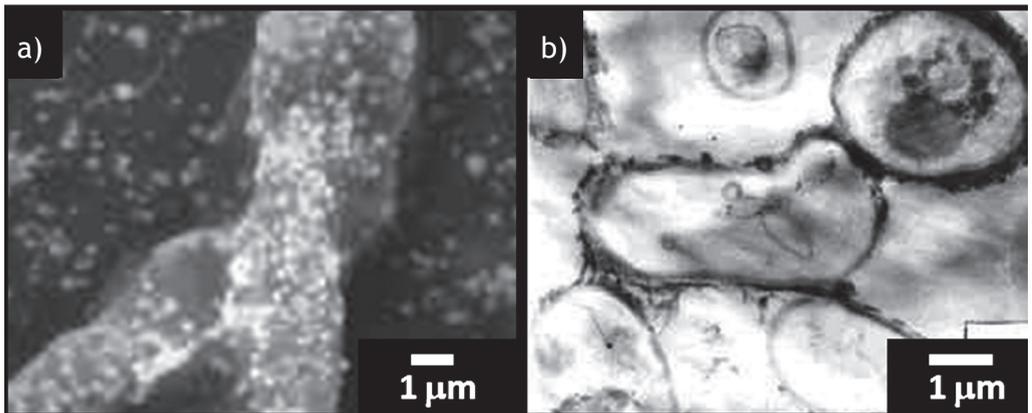
Hasta ahora se ha revisado solamente el amplio rango de los organismos procariontes para sintetizar nanopartículas. Una de sus principales ventajas es que fácilmente se pueden modificar mediante la ingeniería genética para hacer más eficiente el proceso de obtención de nanopartículas.

Hongos

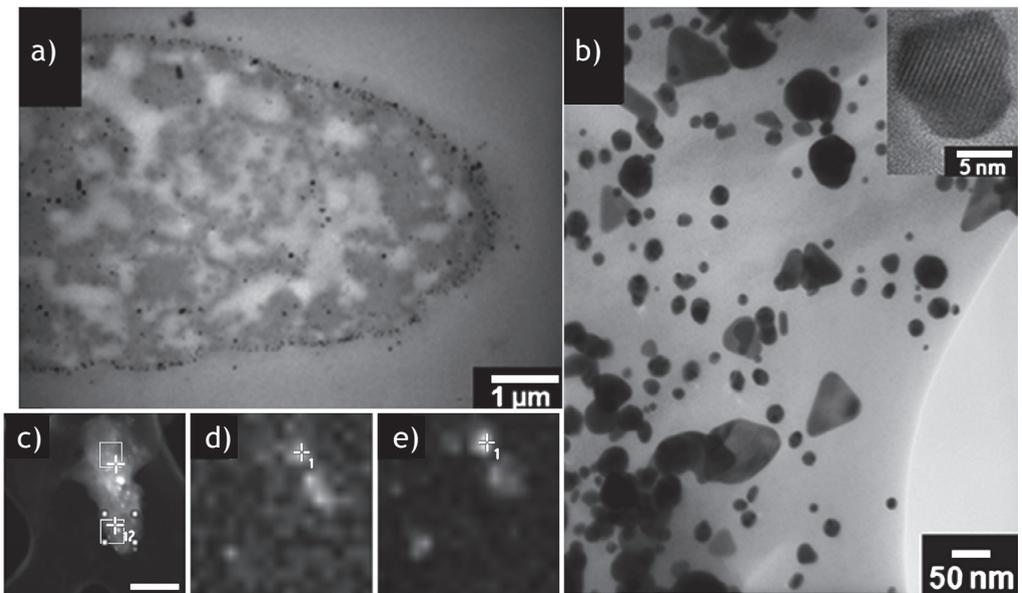
El uso de organismos eucariontes, especialmente los hongos, tiene mucho potencial debido a que ellos secretan grandes cantidades de proteínas que pueden incrementar su productividad en la obtención de nanoestructuras metálicas y son fáciles de manejar en el laboratorio. Además, se trata de procesos fácilmente escalables y económicamente viables. Por último, sería más simple procesar las aguas madres.

Uno de los trabajos pioneros que empleó los organismos eucariontes para obtener partículas metálicas de oro y plata con el hongo *Verticillium* fue reportado por Sastry *et al.*, 2003; Mukherjee *et al.*, 2001). Este reporte demostró que emplear hongos en lugar de bacterias hacía más simple el manejo y el procesado de la biomasa (figura 4.2).

Cabe resaltar uno de los primeros reportes en donde se generan partículas bimetálicas de oro y plata, tipo aleación empleando el hongo filamentoso *Neurospora crassa* (Castro-Longoria *et al.*, 2011) (figura 4.3).



► **Figura 4.2.** Micrografías de SEM y TEM, respetivamente, del hongo *Verticillium sp.* después de 72 horas de reacción con iones Ag^{+1} . Se aprecian las nanopartículas de plata formadas (Sastry, *et al.* 2003)



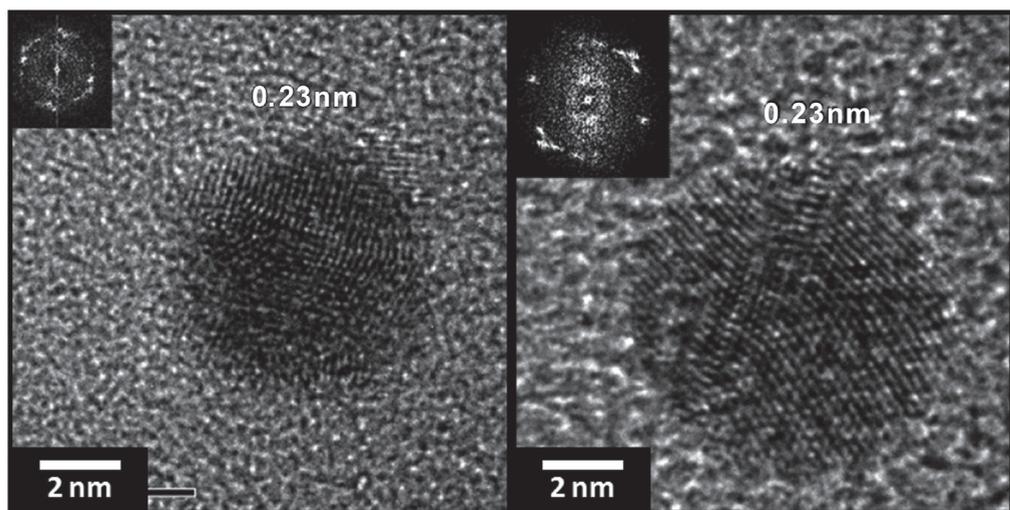
► **Figura 4.3.** a) Micrografía de TEM de un corte de una sección de *Neurospora crassa* con las nanopartículas bimetálicas de Au-Ag. b) Nanopartículas bimetálicas de Au-Ag. Mapeos EDS de una sección del micelio: c) después del proceso de biorreducción, d) corresponde al oro (Au) y e) corresponde a la plata (Ag) (Castro-Longoria, *et al.* 2011)

Plantas

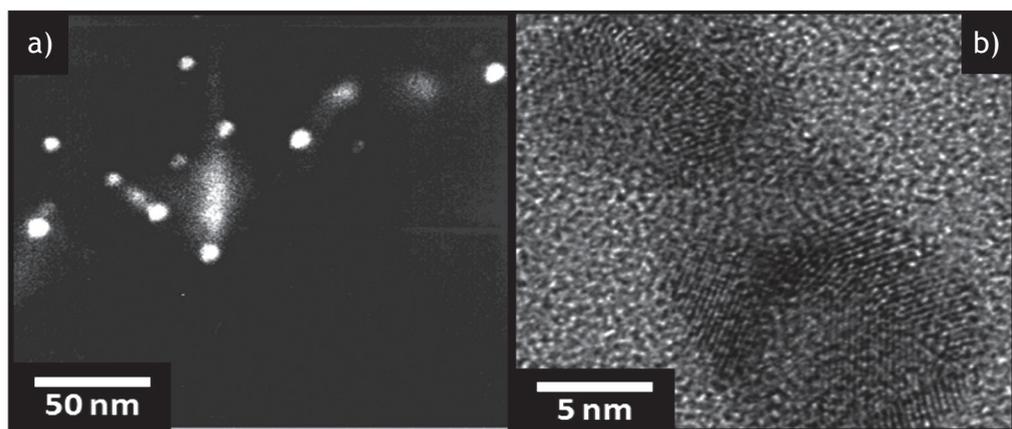
La nanobiotecnología ofrece la posibilidad de sintetizar nanoestructuras usando organismos vivos; dentro de los cuales, las plantas representan una opción excelente para obtener estructuras metálicas. El empleo de plantas para la síntesis de nanopartículas tiene una ventaja sobre otros procesos biológicos, particularmente aquellos que emplean microorganismos: no es necesario mantener cultivos celulares. Los procesos biosintéticos para nanopartículas son más útiles cuando se producen de forma extracelular, tal como sucede cuando se emplean extractos de plantas. Adicionalmente, su tamaño, dispersidad y forma se controlan de forma más rápida y simple. Las plantas resultan adecuadas para el escalamiento de los procesos de síntesis.

La historia del empleo de plantas para obtener nanopartículas se inició hace pocos años, cuando se demostró que las plantas vivas reducen iones metálicos dando lugar a la formación de nanopartículas metálicas. El primer reporte de nanopartículas obtenidas a partir de plantas vivas fue publicado en el año 2002. Se demostró que nanopartículas de oro, de 2 a 20 nm (figura 4.4), se podían formar dentro de plantas de *Medicago sativa* (alfalfa) (Gardea-Torresdey *et al.*, 2002). Posteriormente, se dedujo que la alfalfa también podía formar nanopartículas de plata cuando se exponía a un medio rico en iones de plata (figura 4.5) (Gardea-Torresdey *et al.*, 2003).

Específicamente, el sistema que emplea la biomasa de la alfalfa (*Medicago sativa*), seca y dispersa en agua para la síntesis de nanopartículas, se ha empleado no solo para generar nanopartículas mono y bimetálicas de metales nobles, sino también para los óxidos y los elementos de transición interna (tabla 4.2). También ha resultado ser un sistema bastante versátil para producir nanopartículas de diferentes tamaños y morfologías, cuyo pH varía durante el proceso de síntesis.



► **Figura 4.4.** Micrografías de HRTEM de las nanopartículas de oro obtenidas en las hojas de *Medicago sativa* después de un ciclo de biorremediación (Gardea-Torresdey *et al.*, 2002)



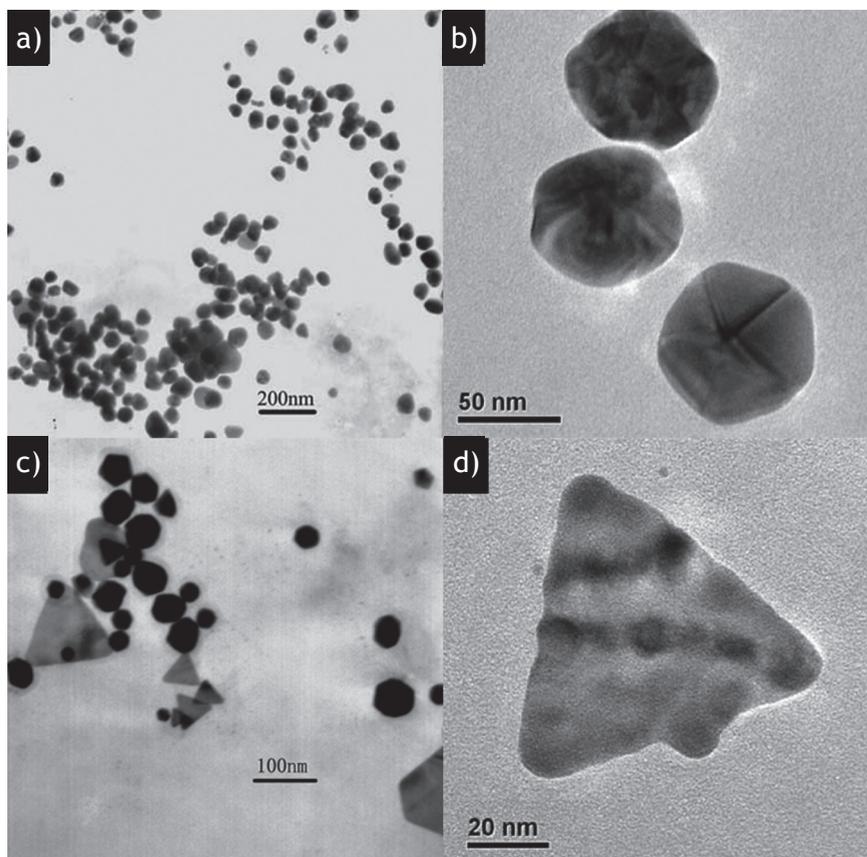
► **Figura 4.5.** Nanopartículas de plata: a) micrografía de TEM de campo obscuro utilizando un detector HAADF, b) micrografía HRTEM mostrando las partículas de plata generadas *in-vivo* con *Medicago sativa* (Gardea-Torresdey *et al.*, 2003)

► **Tabla 4.2.** Nanopartículas obtenidas por biorreducción con biomasa de plantas

Planta	Metal	Morfología	Tamaño	Referencia
<i>Capsicum annuum L</i>	Ag	Esféricas	10-40 nm	Shikuo, 2007
<i>Medicago sativa</i>	Au	Decahedrales, icosahedrales, formas irregulares, tetrahedrales y hexagonales planas	20-100 nm dependiendo del pH	Gardea-Torresdey, 1999
<i>Medicago sativa</i>	Au	Nanorrodillos	20 nm diámetro	Gardea-Torresdey, 2001
<i>Medicago sativa</i>	Eu-Au bimetálicas	Esféricas	2-30 nm, dependiendo del pH	Ascencio, 2003
<i>Medicago sativa</i>	Ti/Ni <i>core-shell</i>	Esféricas principalmente	2-6 nm, dependiendo del pH	Schabes-Retchkiman, 2006
<i>Medicago sativa</i>	Sm	Esféricas	2-8 nm a pH 4	Ascencio, 2004
<i>Medicago sativa</i>	Zn	Esféricas	2-5.6 nm dependiendo del pH	Ascencio, 2005
<i>Medicago sativa</i>	Yb	Esféricas	2-10 nm	Canizal, 2006
<i>Medicago sativa</i>	Óxido de Fe (Fe _{0.902} O) magnetita (Fe ₃ O ₄)	Esféricas	3.1 nm tamaño promedio	Herrera-Becerra, 2007

En la literatura se han reportado trabajos acerca de la síntesis de nanopartículas metálicas con restos o extractos de biomasa. La reducción de iones Au⁺³ y Ag⁺¹ con el extracto de la planta de *Aloe vera* conduce a la obtención de nanopartículas con diferentes formas: nano-

triángulos y nanopartículas esféricas respectivamente (Chandran *et al.*, 2006). En cuanto a la plata, se ha logrado obtener nanopartículas con un tamaño de 25 a 45 nm empleando extracto de *Capsicum annuum L* (pimiento rojo) (Shikuo *et al.*, 2007). También se ha publicado la formación de nanopartículas de plata con un tamaño de 55 a 80 nm (figura 4.6) y de nanopartículas de oro triangulares o esféricas a temperatura ambiente empleando la biomasa seca del *Cinnamomum camphora* (árbol de alcanfor) al utilizar AgNO_3 y KAuCl_4 como precursores de plata y oro, respectivamente (Huang *et al.*, 2007).

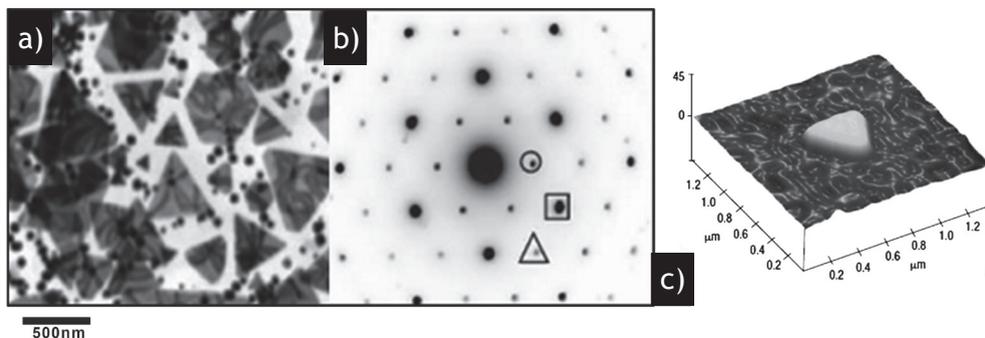


► **Figura 4.6.** Micrografías de TEM de las nanopartículas de plata (a y b) y oro (c y d) obtenidas con el extracto *Cinnamomum camphora* (Huang *et al.*, 2007)

Recientemente, se han obtenido nanopartículas de oro con mejor uniformidad en su morfología empleando *Cymbopogon flexuosus* como agente reductor. Las formas conseguidas son principalmente triangulares (figura 4.7), y además se pueden purificar con un simple proceso de centrifugación-lavado (figura 4.8) (Shiv Shankar *et al.*, 2004, 2005).

Las nanopartículas de oro con formas de triángulo truncado se emplean como sensores de alta selectividad para moléculas polares orgánicas (Singh *et al.*, 2006).

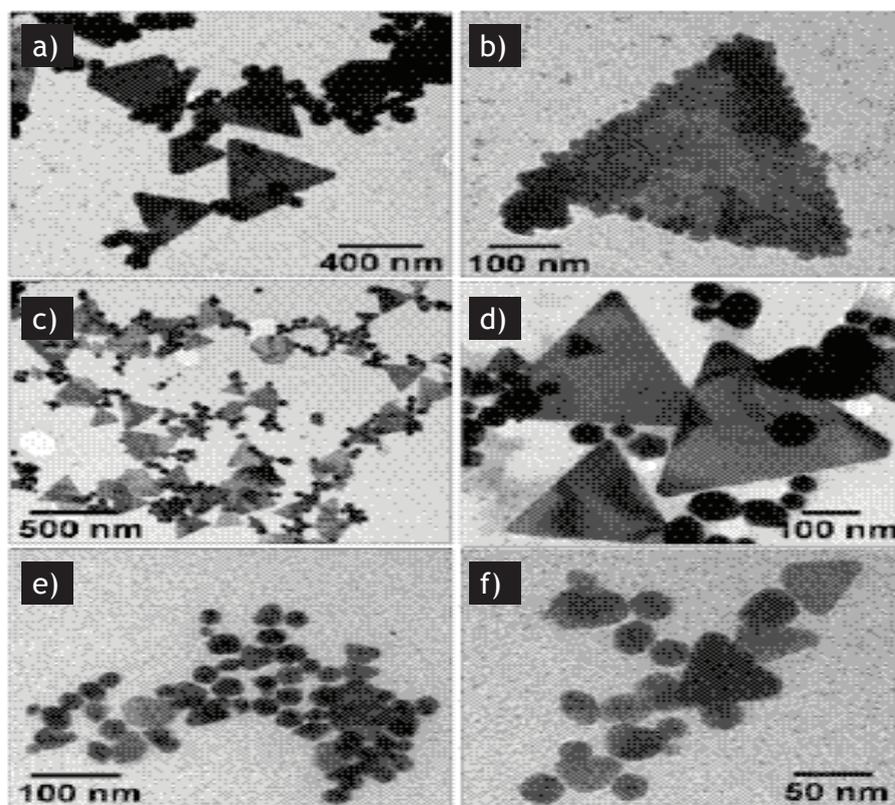
En relación con la caracterización óptica de nanopartículas metálicas, las dos técnicas que se han utilizado son espectroscopia UV-Vis y luminiscencia. La primera ha sido ampliamente explotada en el caso de nanopartículas de oro y plata. Es una técnica bien establecida para la caracterización de este tipo de nanopartículas. La técnica de espectroscopia UV-Vis se basa en determinar la banda de absorción que corresponde al plasmón de resonancia superficial de las nanopartículas metálicas. Tanto la teoría como el experimento indican que la posición de la banda de absorción depende del ta-



► **Figura 4.7.** a) Micrografía representativa de TEM, b) patrón de difracción de electrones de área selecta y c) imagen de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de nanopartículas de oro triangulares obtenidas con el extracto acuoso de *Cymbopogon flexuosus* a partir de una solución de $[\text{AuCl}_4]^-$ (Shiv Shankar *et al.*, 2004)

maño y la forma de las nanopartículas así como del medio que las rodea. De esta manera, en la literatura se ha reportado una gama de colores en soluciones coloidales, la cual se logra controlando la forma y el tamaño de las nanopartículas (Liz-Marzán, 2006).

En el grupo de investigación de la Facultad de Química de la UAEM, se han obtenido nanopartículas metálicas de oro, plata y platino a partir de métodos basados en la química verde, utilizando el poder reductor de los extractos de estas plantas: a) *Camellia sinensis* (té verde), b) *Opuntia ficus-indica* (nopal) y c) *Citrus paradisi* (toronja).



► **Figura 4.8.** Micrografías representativas de TEM de nanotriángulos de oro (Shiv Shankar, *et al*, 2005)

De manera general, la metodología para preparar partículas metálicas de oro, plata y platino con dimensiones nanométricas, asistida por extracto acuoso de *Camellia sinensis*, *Opuntia ficus-indica* y *Citrus paradisi*, se describe a continuación.

Materiales y métodos

Como sales precursoras se utilizan HAuCl_4 , AgNO_3 , y H_2PtCl_6 para generar las nanopartículas de oro, plata y platino, respetivamente. Las sales con una pureza del 99.99 % no son sometidas a ningún tratamiento, se emplean tal como las envía el proveedor Sigma-Aldrich. Se manejó agua desionizada durante la síntesis con el fin de evitar la presencia de otros iones metálicos que interfirieran en el proceso de nucleación y en el crecimiento de las partículas de los metales nobles. Todo el material de vidrio se lavó con agua corriente, y posteriormente con agua desionizada.

Preparación de los extractos

La planta de *Opuntia ficus-indica* y el fruto de *Citrus paradisi* deben estar frescos y sin residuos oxidados. En el caso de la *Camellia sinensis* se usan las hojas secas, sin ningún tratamiento previo, salvo la deshidratación.

De forma general, diferentes porciones de la plantas (10 g de pulpa de *Citrus paradisi* y 30 g de cladodios de *Opuntia ficus-indica*) se lavaron y cortaron en piezas pequeñas para colocarlos posteriormente en un matraz Erlenmeyer. En el caso de la *Camellia sinensis*, se emplearon 1.5 g de las hojas secas.

En todos los casos se pusieron a hervir en 100 mL de agua desionizada durante 10 minutos. El concentrado así preparado se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró al vacío.

Biosíntesis de nanopartículas de metales nobles

Se prepararon soluciones acuosas de HAuCl_4 , AgNO_3 y H_2PtCl_6 de concentración 10^{-2} M y 10^{-3} M, a estas soluciones se les agregaron diferentes volúmenes del extracto en un rango de 1 a 10 mL y se aforaron con agua desionizada hasta obtener un volumen de 20 mL.

En el momento en que se agregan los respectivos extractos a las soluciones con los iones $[\text{AuCl}_4]^-$, Ag^{+1} y $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ cambian de su color amarillo claro a rojo, amarillo obscuro y negro pálido respectivamente. Esta respuesta óptica es característica de los metales nobles nanoestructurados debido al plasmón de resonancia superficial. Estas soluciones se analizaron por espectroscopia UV-Vis durante 4 horas a partir del momento en el que se agregó el volumen definido de extracto. Los intervalos en que se analizaron fueron 30, 60, 90, 120 y 240 minutos, así como 24 horas. Por otra parte, las soluciones obtenidas a partir de la síntesis se analizaron después de 24 horas mediante microscopia electrónica de transmisión, para asegurarse de que la reacción se ha completado.

Caracterización

La espectroscopia de absorción UV-Vis NIR se estudió en un espectrofotómetro CARY 5000 a una resolución de 1 nm. Las muestras para la TEM se prepararon dejando evaporar una gota de la suspensión coloidal de nanopartículas de oro, plata o platino sobre rejillas de cobre recubiertas con carbono. La caracterización por TEM, HRTEM y SAED se llevó a cabo con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100 y FEI Tecnai F30 operando a un voltaje de aceleración de 200 kV. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

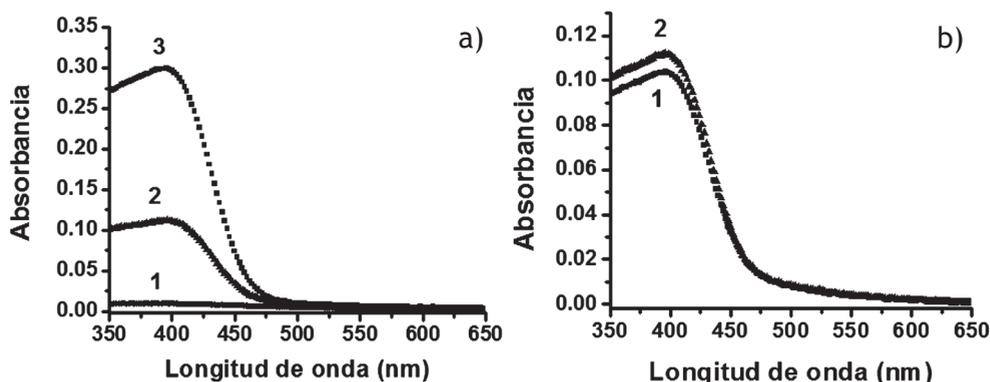
4.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de metales nobles por biorreducción (sistema con *Opuntia ficus-indica*)

Cuando el extracto acuoso de *Opuntia ficus-indica* se combinó con las soluciones de 10^{-3} M de AgNO_3 y HAuCl_4 , el color original cambió a una coloración amarilla y rojiza respectivamente, la cual se asoció con la presencia de nanopartículas de plata y oro como consecuencia del plasmón de resonancia superficial. Esta coloración se presenta pocos minutos después de que se haya agregado el extracto de *Opuntia ficus-indica*.

La composición química de la *Opuntia ficus-indica* es bien conocida y muestra estos componentes principales: agua (92 %), carbohidratos (~4-6 %), proteínas (~1 %), grasas vegetales (~0.2 %), minerales (~1 %) y vitaminas, principalmente el ácido ascórbico (vitamina C) (Salim *et al.*, 2009). Ha sido demostrado por Sun *et al.* (2009) que se pueden obtener nanopartículas de oro directamente por reducción del ion Au (III) con ácido ascórbico como agente reductor. Algunos de estos compuestos poseen propiedades antioxidantes, de hecho *Opuntia ficus-indica* está considerada como una gran fuente de antioxidantes naturales debido a que contiene polifenoles, sustancias responsables de su actividad antioxidante (Ayadi *et al.*, 2009). A este tipo de compuestos se les atribuye el poder reductor de iones metálicos en métodos biosintéticos, como ha sido previamente sugerido por Huang *et al.* (2007). Aunque se requieren estudios más profundos para establecer el mecanismo de formación y estabilización de las nanopartículas de oro, se puede asumir que los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$ presentes en biomoléculas como los polifenoles del extracto de *Opuntia ficus-indica* juegan un rol importante en la reducción de los iones Au (III) y Ag (I), aparte de que controlan el tamaño y la estabilidad de las nanoestructuras formadas.

El espectro UV-Vis de las nanopartículas de plata formadas después de 1 hora de reacción usando diferentes cantidades de extracto de *Opuntia ficus-indica* se observa en la figura 4.9a, donde los espectros 1, 2 y 3 corresponden a las reacciones que emplean 10, 5 y 1 ml de extracto para la reducción, respectivamente. Los espectros 2 y 3 presentan una sola banda de absorción centrada alrededor de 398 nm. En contraste, el espectro 1 exhibe una señal de muy baja intensidad a 404 nm, atribuible a la baja cantidad de biomoléculas para la reducción del ion Ag(I) y, como consecuencia, se forman pocas nanopartículas de plata. Los enlaces relativamente débiles entre los sitios nacientes de nucleación de las nanopartículas de plata permiten un crecimiento isotrópico del cristal y, por lo tanto, la formación de partículas esféricas.

Durante la síntesis de nanopartículas asistida por plantas, el control sobre el tamaño de la nanopartículas de plata depende del tiempo de reacción. En general, a medida de que se incrementa el tiempo de síntesis, las partículas crecen, se obtienen partículas de mayor tamaño y cambian de policristales hacia un monocristal. La figura 4.9b muestra los espectros UV-Vis después de 1 hora y 65 horas de reacción. El hecho de que ambos espectros tengan un comportamiento similar indica que, después de 65 horas, se tiene el mismo tipo de partículas en cuanto a su tamaño y forma (esferoides). Este comportamiento se presenta únicamente cuando 5 mL de extracto se emplean como agente reductor. Sin embargo, si dicha cantidad se aumenta al doble, la banda de UV-Vis desaparece después de 65 horas, debido a que las partículas coalescen y se forman partículas micrométricas que se precipitan como un sólido negro. Este proceso se puede atribuir a la pobre eficiencia con que las biomoléculas del extracto de *Opuntia ficus-indica* estabilizan las partículas de plata, y por lo tanto permiten el crecimiento de los cristales de plata hasta perder sus dimensiones nanométricas.

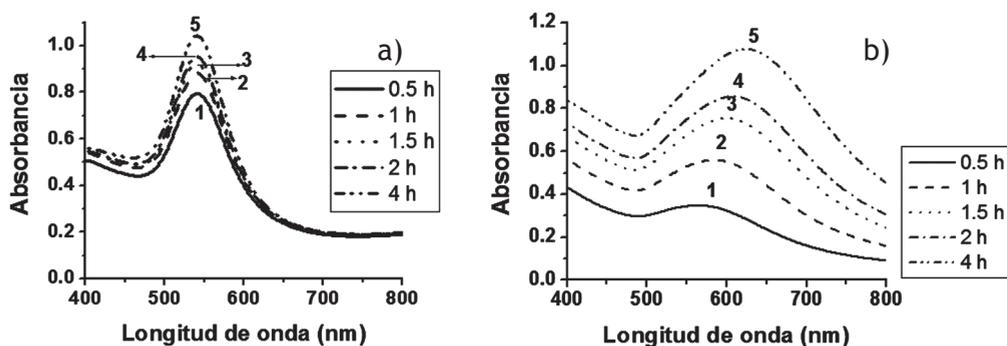


► **Figura 4.9.** Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de plata: a) formadas después de 1 hora de reacción con diferentes cantidades (1, 5 y 10 mL, curvas 1-3 respectivamente) de extracto de *Opuntia ficus-indica* con 5 mL de solución acuosa 10^{-3} M de AgNO_3 , y b) nanopartículas de plata formadas después de 1 hora y 65 horas de reacción (curvas 1 y 2, respectivamente), con 5 mL de extracto y 5 mL de solución acuosa 10^{-3} M de AgNO_3

Con la adición del extracto de *Opuntia ficus-indica* a la solución acuosa de HAuCl_4 las soluciones se tornan rojas o azules en función de la cantidad de extracto empleado, después de 1 hora de reacción. Esta respuesta óptica (Liz-Marzán, 2006) es un indicativo de la presencia de nanopartículas de oro. Las nanopartículas de oro se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis; con esta técnica se observa el plasmón de resonancia superficial que se presenta alrededor de 540 nm. Asimismo, se expone el efecto que ejerce el tiempo de reacción en la síntesis de las nanopartículas de oro, ya que la intensidad de la absorción a 540 nm en los espectros de UV-Vis aumenta proporcionalmente al tiempo, hasta alcanzar un valor estable después de aproximadamente 4 horas de reacción (figura 4.10a), cuando se emplea 1 mL de extracto de *Opuntia ficus-indica*. En cambio, la absorción máxima para el sistema que emplea el doble de volumen (2 mL) de extracto para la reducción está centrada a 560 nm y, además se presenta un claro corrimiento al rojo hasta una longitud de onda de 640 nm después de completada la reacción. Esta dependen-

cia del comportamiento de la banda de absorción plasmónica en un espectro de UV-Vis es característica de agregados de nanopartículas esféricas o de nanoestructuras con crecimientos anisotrópicos que cambian con el tiempo.

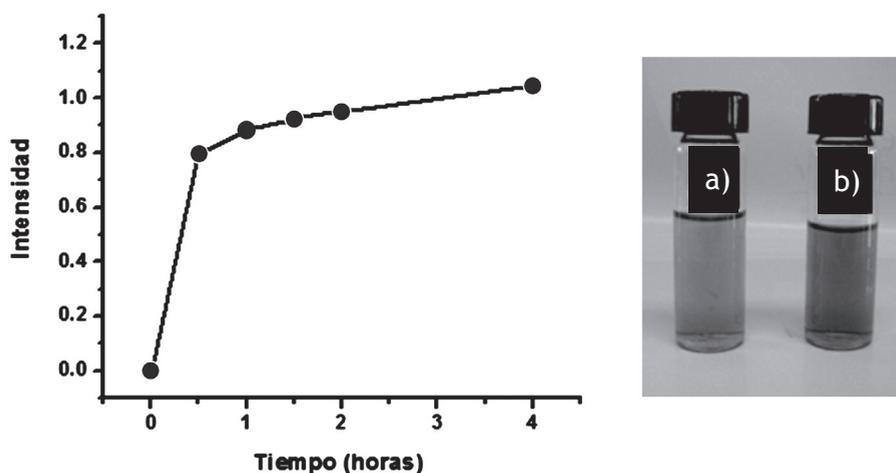
El efecto que ejerce el volumen de extracto durante la biosíntesis queda reflejado en el desplazamiento que presenta el máximo de la banda de absorción asociada con la resonancia plasmónica de las nanopartículas de oro. En la figura 4.10b se observa un ensanchamiento de la banda asociada con la resonancia plasmónica de las nanopartículas de oro, efecto que se atribuye al aumento en el tamaño de las partículas por arriba de 10 nm de diámetro; lo cual conduce a incrementar la dispersión de la luz, y como consecuencia se incrementa el ancho del espectro de UV-Vis. Se ha reportado que los efectos debidos a la dispersión de la luz por nanopartículas no son importantes para partículas de un tamaño menor a los 10 nm (Noguez, 2007). Cuando la partícula tiene un radio de 10 nm, esta co-



► **Figura 4.10.** Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de oro, colectados durante la reacción de a) 1 mL y b) 2 mL de extracto acuoso de *Opuntia ficus-indica* con 5 mL de una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ respectivamente (el volumen final de la mezcla de reacción se ajustó a 10 mL usando agua desionizada; las curvas 1-5 corresponden a 0.5, 1, 1.5, 2 y 4 horas de reacción, respectivamente

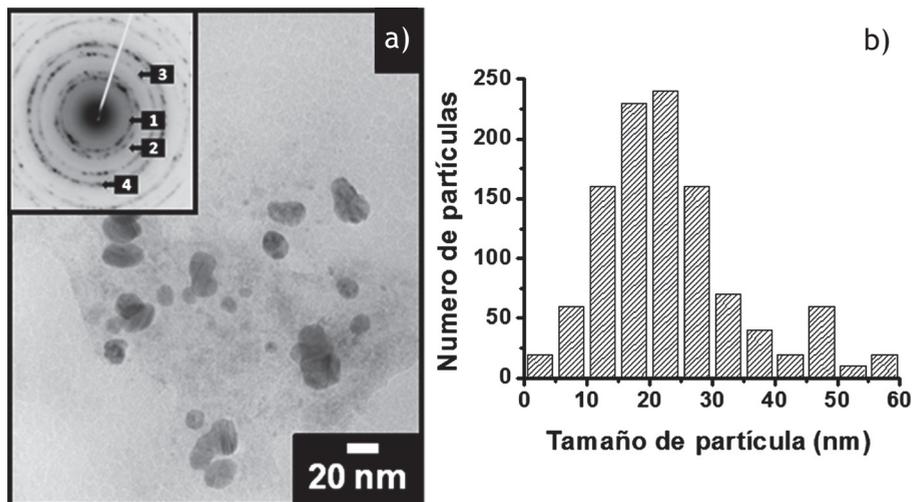
mienza a dispersar luz, aunque dispersa bastante menos luz de la que absorbe, por lo que se espera que su espectro UV-Vis no presente ensanchamientos debidos a efectos de dispersión. Sin embargo, cuando la partícula incrementa su radio, esta dispersa un poco más de luz de la que absorbe. Es decir, los modos de dispersión de la esfera dependen del radio de la misma. Además, se presentan desplazamientos de los modos de dispersión, provocando que el ancho del pico aumente conforme crece el tamaño de la esfera. En resumen, del análisis de los espectros de UV-Vis, se puede decir que incrementar el volumen de extracto de 1 mL a 2 mL (figuras 4.10a y 4.10b, respectivamente) aumenta el tamaño de las nanopartículas obtenidas. Además, la figura 4.10b muestra que, en los espectros de absorción para este sistema registrados en un intervalo de 0.5 hasta 4 horas, existe un desplazamiento de la banda de absorción máxima hacia longitudes de onda más grandes, que se puede atribuir a la presencia estructuras con forma de rodillos y platos; tales estructuras absorben en la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético.

En la figura 4.11 se grafica la intensidad del plasmón a 540 nm en función del tiempo de reacción, a partir de los datos de la figura 4.10a. Es fácil observar que la intensidad del plasmón a un tiempo de reacción de 2 horas es cercana a la intensidad después de 4 horas, lo que significa que la reacción se completa después de 2 horas. Las nanopartículas alcanzan en este corto periodo de tiempo su tamaño y su forma finales. El inserto de la figura 4.11 muestra el color final de las mezclas de reacción después de 4 horas. El color del extracto original es verde-amarillento suave y cambia a azul y azul pálido después 4 horas, con 1 mL y 2 mL de extracto de *Opuntia ficus-indica*, respectivamente. El color ya no cambia después de 4 horas. El característico color azul de las nanopartículas de oro en suspensión coloidal provee una huella característica que indica su formación.

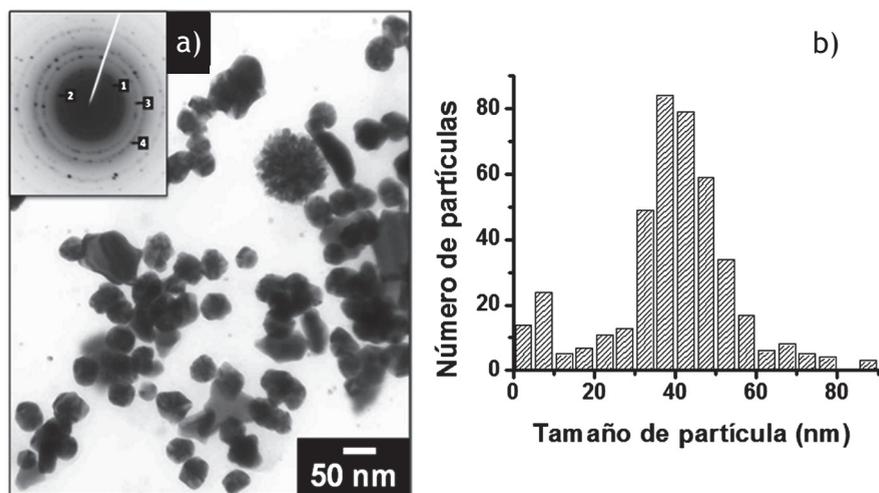


► **Figura 4.11.** Gráfica de la intensidad del plasmón de resonancia superficial a 540 nm en función del tiempo de reacción, para las nanopartículas de oro obtenidas a partir de 1 mL de extracto acuoso de *Opuntia ficus-indica* con 5 mL de una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Se presentan fotografías de las soluciones de nanopartículas después de 4 horas de reacción, correspondientes a los espectros a) y b) de la figura 4.10

Los resultados de la microscopía electrónica de transmisión permiten que se observe la morfología y el tamaño de las nanoestructuras de oro y plata que se habían obtenido por biorreducción con el extracto de *Opuntia ficus-indica*. El análisis revela que las nanopartículas de plata son predominantemente elipsoides, como se observa en la figura 4.12a. Tanto la micrografía como el histograma de dicha figura corresponden a las nanopartículas de plata formadas después 24 horas de reacción, a partir de 5 mL de extracto y 5 mL de solución acuosa de AgNO_3 . El tamaño de las partículas oscila entre 8 y 50 nm, con un promedio de $23.5 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. En el inserto de la figura 4.12a se reporta el patrón de difracción de electrones de área selecta, donde se observan los anillos de difracción 1, 2, 3 y 4, que corresponde a los planos (200), (220), (311) y (222) de la estructura FCC (cúbica centrada en caras) de la plata.



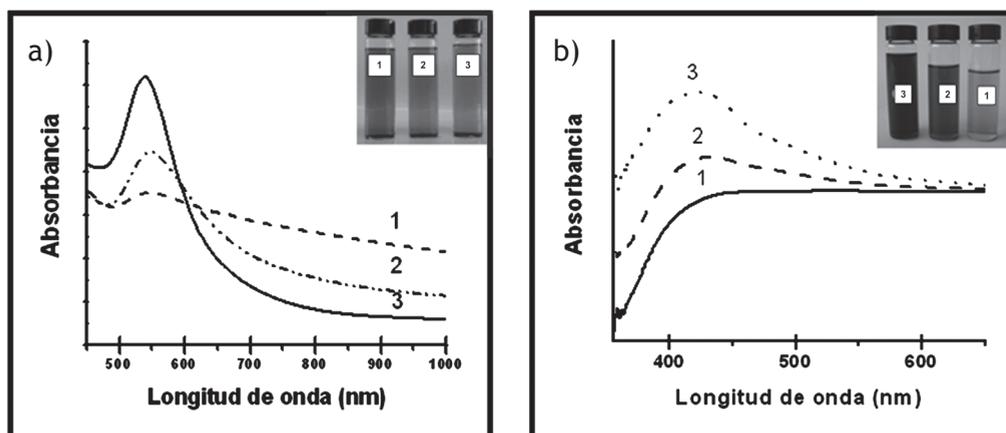
► **Figura 4.12.** a) Micrografía de TEM de la nanopartículas de plata sintetizadas a partir de 5 mL de extracto de *Opuntia ficus indica* con 5 mL de una solución acuosa de AgNO_3 . El inserto es el patrón de difracción de electrones, que corresponde a la estructura FCC de la plata. b) Distribución de tamaños de las nanopartículas de plata del sistema anterior



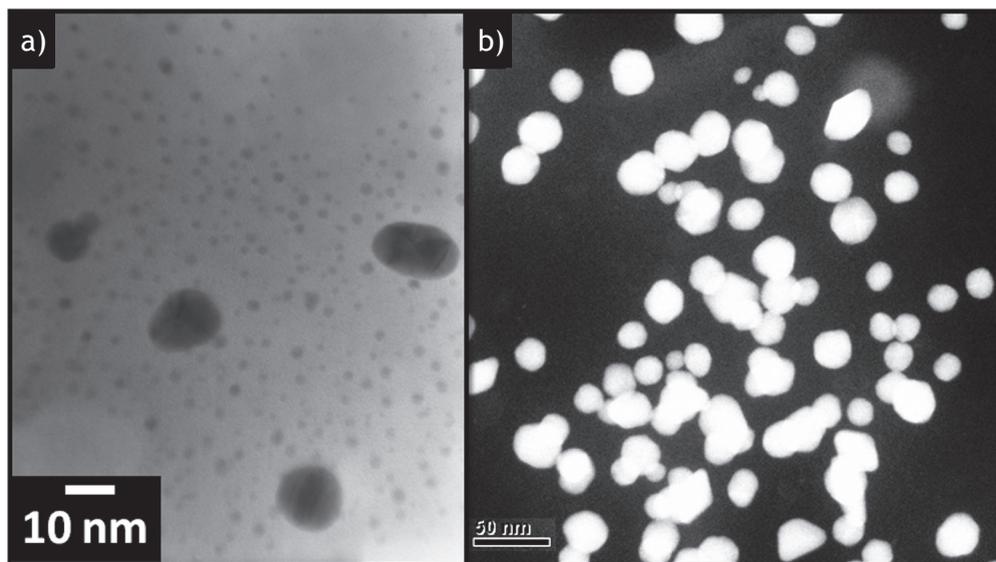
► **Figura 4.13.** a) Micrografía representativa de TEM de las nanopartículas de oro sintetizadas con 2 mL de extracto de *Opuntia ficus-indica* y $\text{HAuCl}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. El inserto corresponde al patrón de difracción de electrones asociado a la estructura FCC del oro. b) Dispersión del tamaño de las nanopartículas de oro para el sistema descrito en a)

4.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de metales nobles por biorreducción (sistema con *Camellia sinensis*)

Los primeros resultados muestran que pequeñas cantidades de solución acuosa de extracto de *Camellia sinensis* (té verde) son capaces de reducir AgNO_3 y HAuCl_4 , generando nanopartículas de plata y oro (Vilchis-Nestor *et al.*, 2008). Además, se ha podido demostrar que la forma, el tamaño y la distribución de tamaños de las nanopartículas metálicas van en función de la cantidad de agente reductor (extracto de *Camellia sinensis*) utilizado. Estos resultados indican la viabilidad y el elevado potencial para su escalamiento a nivel industrial del método de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas con forma y tamaño definidos, debido a la facilidad para manipular las características de las nanopartículas de metales nobles obtenidas por este método.



► **Figura 4.14.** a) Espectros de absorción de UV-Vis de nanopartículas de oro formadas después de 24 horas de reacción con diferentes cantidades de biorreductor y con 5 mL de una solución de HAuCl_4 10^{-3} M (las curvas 1-3 corresponden a 4, 2 y 1 mL de extracto de *Camellia sinensis*, respectivamente.) b) Espectros de absorción de UV-Vis de nanopartículas de plata formadas después de 24 horas de reacción con diferentes cantidades de biorreductor y con 5 mL de una solución de AgNO_3 10^{-3} M (las curvas 1-3 corresponden a 1, 5 y 10 mL de extracto de *Camellia sinensis*, respectivamente).



► **Figura 4.15.** Micrografías de a) TEM-campo claro y de b) TEM-campo oscuro de las nanopartículas de oro formadas después de 24 horas de reacción usando 0.2 mL de extracto de *Camellia sinensis*, respectivamente. En ambos casos se utilizaron para la síntesis 5 mL de una solución 10^{-3} M de HAuCl_4

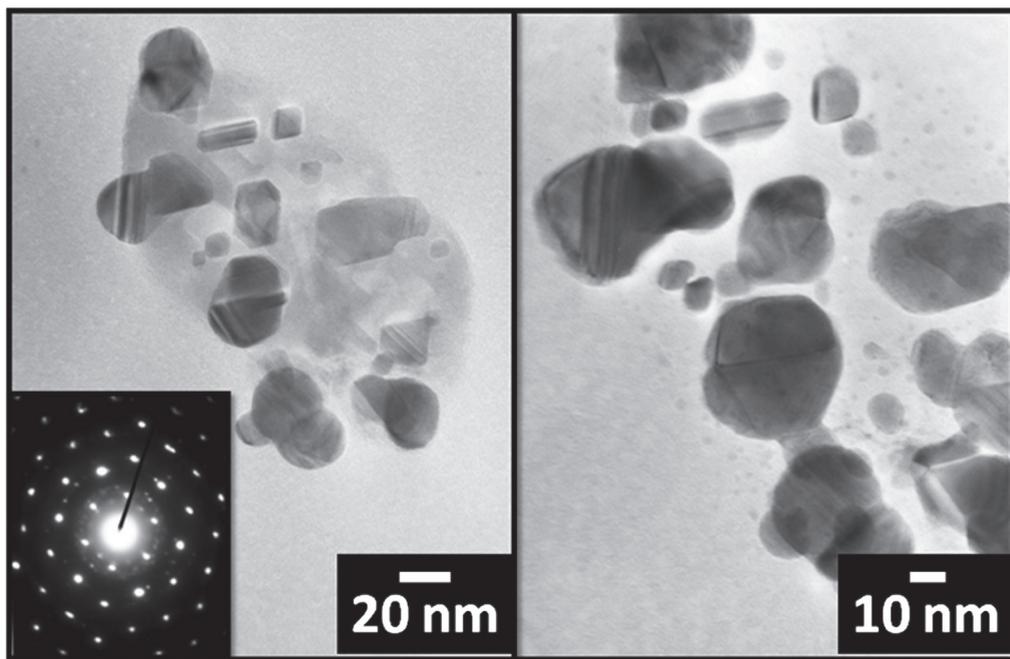
Las nanopartículas metálicas de oro y plata generadas con el extracto de *Camellia sinensis* se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis; aprovechando el plasmón de resonancia superficial característico de los sistemas nanoestructurados de oro y plata, respectivamente. El plasmón superficial es producto de las excitaciones colectivas de los electrones en la interface entre un conductor y un aislante, y son descritas como ondas electromagnéticas evanescentes. En el caso de las nanopartículas metálicas, las propiedades ópticas están dominadas por este fenómeno en la región visible, por lo que propiedades de las estructuras nanométricas como el tamaño, la forma, la naturaleza química e incluso el entorno químico quedan reflejadas en la forma y la intensidad de espectro de UV-Vis.

Las imágenes de TEM de las partículas polidispersas de oro obtenidas con 0.2 mL (a) y 1 mL (b) de agente reductor respectivamente

se muestran en la figura 4.15. Se observan nanopartículas con un crecimiento anisotrópico con contornos irregulares, con un tamaño promedio de 25 nm cuando se emplea 1 mL de extracto, en contraste se consiguen menores tamaños (2.5 nm) cuando la cantidad de extracto se reduce a 0.2 mL. Este estudio, aunado a los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis, expone que la concentración del extracto de té verde desempeña el rol principal para definir el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas. En forma general se observa que, incrementado la cantidad de extracto de *Camellia sinensis* de 0.2 a 1 mL, se forman partículas más grandes, pero más homogéneas en cuanto su forma, que tiende a ser esférica.

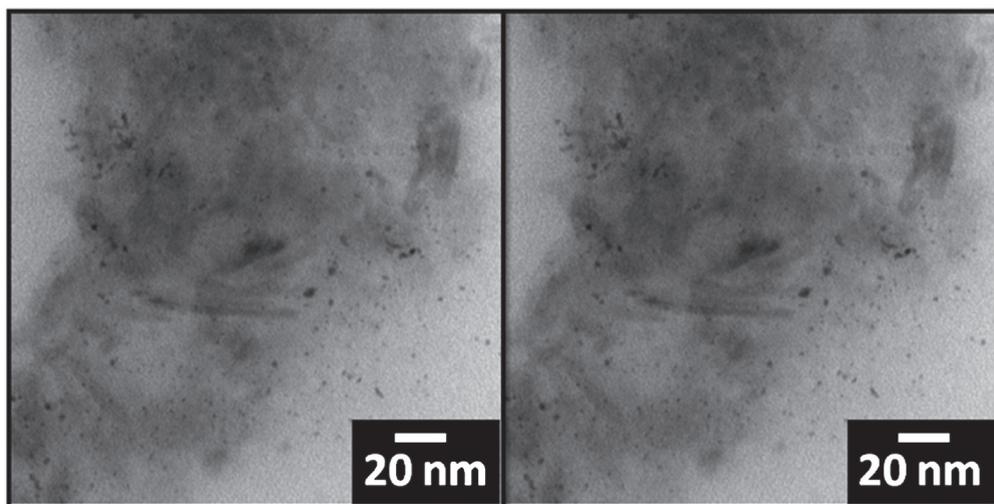
Una imagen representativa de las nanopartículas de plata que se generan por biorreducción asistida por extracto del té verde se observa en la figura 4.16. El inserto en la micrográfica corresponde al patrón de difracción de electrones de área selecta, el cual puede ser indexado sobre la base de la estructura cúbica centrada en caras (FCC) de la plata. Los puntos de difracción sugieren que las partículas crecen como monocristal. Por el contrario, cuando se emplean elevados volúmenes de extracto para reducir los iones Ag(I), se induce al crecimiento anisotrópico de las nanopartículas, de los cristales nacientes de plata generando nanopartículas de plata con mayores dimensiones. Este comportamiento se ha explicado a partir de que las interacciones entre las partículas de plata y las biomoléculas del extracto que actúan como estabilizantes son menores si se comparan con las nanopartículas de oro. Este es también el origen de las diferentes velocidades de formación de partículas estables de oro y plata cuando se emplean el mismo agente reductor y las mismas condiciones de reacción.

En el caso del platino, las micrografías de las nanopartículas obtenidas por biorreducción con el extracto del té verde, se muestran de la figura 4.17. La morfología de las nanopartículas tiene una morfología esférica principalmente, con un tamaño entre 2-10 nm.



► **Figura 4.16.** Imagen de TEM de nanoestructuras de plata formadas después de 24 horas de reacción, usando 2 mL de extracto de *Camellia sinensis* con 5 mL de 10^{-3} M de solución acuosa de AgNO_3 . El inserto muestra el patrón de difracción de electrones asociado con la estructura FCC de la plata

Los resultados de la biosíntesis de nanopartículas metálicas indican que el control del tamaño y la morfología de las nanoestructuras va directamente asociado a la interacción entre las biomoléculas (terpenoides, polifenoles y ácidos fenólicos, principalmente) y los metales. Los experimentos muestran que son los ácidos fenólicos presentes en el extracto acuoso de la *Camellia sinensis* los principales responsables para la reducción de los iones de plata, tetracloroaurato(III) y hexacloroplatinato(IV), así como de la estabilización de las nanopartículas por medio de interacciones electrostáticas. A pesar de que se hayan obtenido estos datos, es necesario invertir mayores esfuerzos en tratar de elucidar los mecanismos de reducción y estabilización que ocurren durante los procesos biológicos para la síntesis de nanopartículas metálicas.



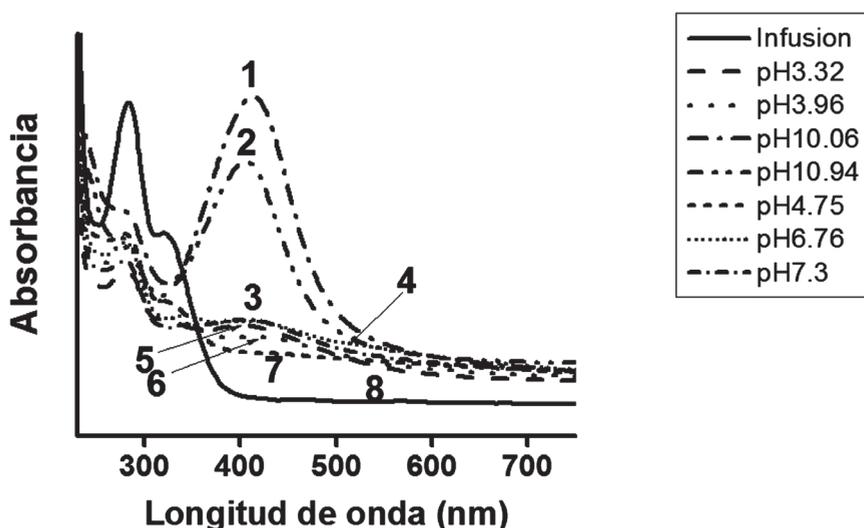
► **Figura 4.17.** Imagen de TEM de nanopartículas de Pt formadas después de 24 horas de reacción, usando 5 mL de extracto de *Camellia sinensis* con 5 mL de 10^{-3} M de solución acuosa de H_2PtCl_6

4.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de metales nobles por biorreducción (sistema con *Citrus paradisi*)

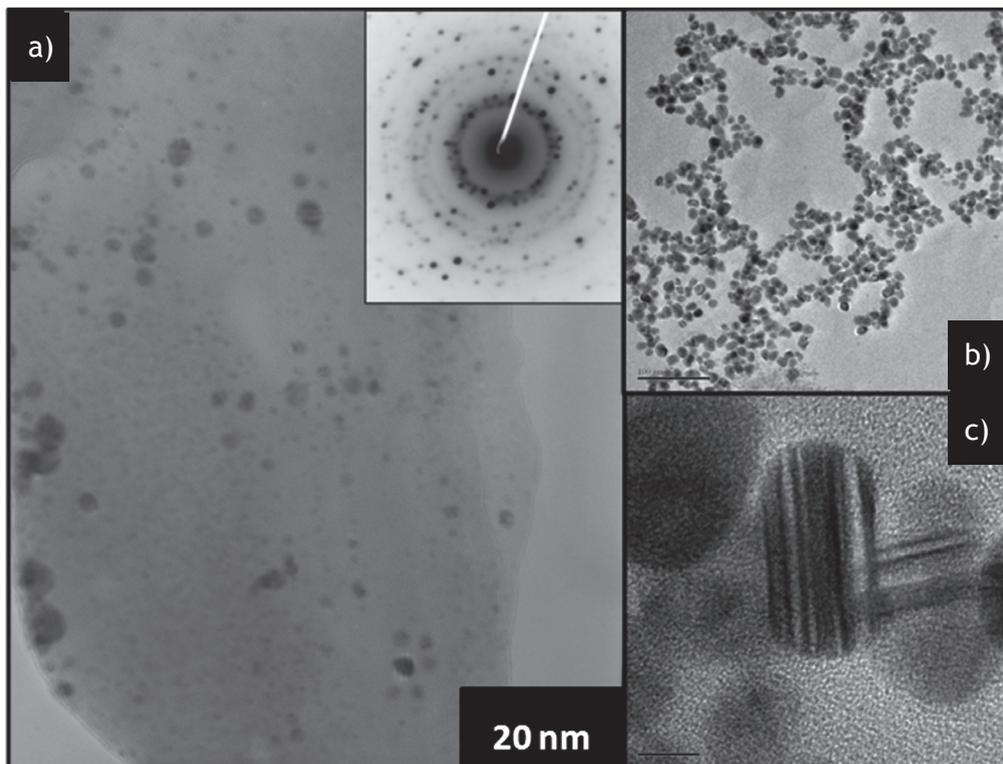
En el caso de la toronja, el extracto ha comprobado su utilidad para la generación de nanopartículas de plata y oro. Se ha observado que los tamaños promedio de las partículas obtenidas, y por ende su respuesta óptica, varía cuando se modifica el pH durante la reacción. Tal como muestran las diferentes bandas de absorción UV-Vis que aparecen en la figura 4.18 para la plata.

El sistema que emplea la toronja como agente reductor ha mostrado una marcada diferencia en la morfología entre las nanopartículas de plata y oro, aun cuando las condiciones de síntesis (temperatura, concentración de iones e incluso volumen de reductor) sean las mismas. En las figuras 4.19 y 4.20 se presentan las micrografías de TEM con partículas de plata y oro respectivamente, sintetizadas con 5 mL de una solución 10^{-3} M de las respectivas

sales precursoras y 10 mL del extracto acuoso de *Citrus paradisi*. Mientras que las nanopartículas de plata tienden a tener forma de esferas y elipsoides, con un crecimiento *single twined* y un tamaño promedio de 15.2 nm. En el caso de las partículas de oro de la figura 4.19, son más grandes y tienen un rango de tamaños desde 18 hasta 70 nm, con un promedio de 31 nm; sin embargo, las partículas se generan a partir de cristales *multiple twined* y se obtienen con variedad de formas, como triángulos, decaedros e icosaedros principalmente.



► **Figura 4.18.** Espectros UV-Vis de nanopartículas de plata obtenidas a diferentes pH, la banda de resonancia plasmónica se presenta alrededor de 400 nm



► **Figura 4.19.** Imágenes de TEM (a, b) y HREM (c) de nanopartículas de plata obtenidas con extracto acuoso de *Citrus paradisi* a un pH de 10.9 microscopía electrónica de transmisión. El inserto en (a) pertenece al patrón de difracción de área selecta (SAED) de nanopartículas de plata, que confirma la estructura cúbica centrada en caras de la plata

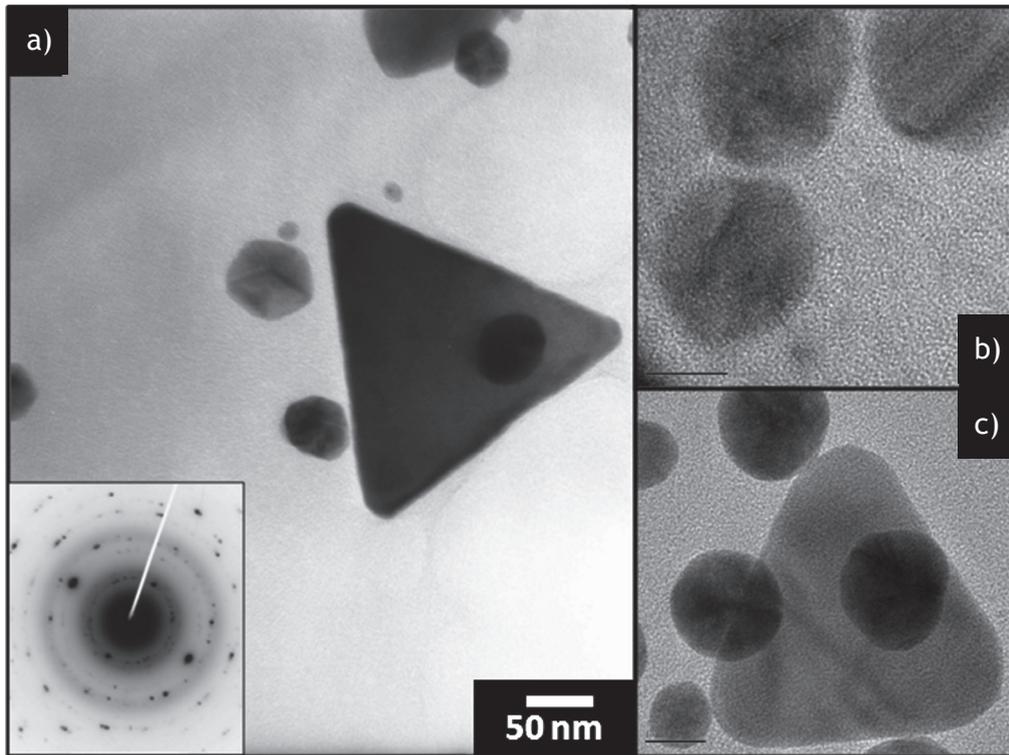


Figura 4.20. a) Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de oro obtenidas con *Citrus paradisi*. El inserto de la figura pertenece al patrón de difracción de área selecta (SAED) de nanopartículas de oro. b) y (c) Imágenes de microscopía de alta resolución de las nanopartículas de Au

4.4 Preparación de nanocompositos por biorreducción

Introducción

Para muchas de estas aplicaciones es necesario fijar las nanopartículas en soportes sólidos. Por esta razón se explora el uso de bio-soportes para soportar las partículas generadas por biorreducción, y de esta manera obtener por vez primera un biocomposito a través de un proceso “verde”.

Un material abundante, renovable, suficientemente estable químicamente y con buenas prestaciones estructurales, es la celulosa. Por esta razón se ha explorado la generación de biocompositos de nanopartículas de plata utilizando fibra de algodón como soporte y la *Camellia sinensis* como agente reductor. Otro soporte de origen natural pero de carácter inorgánico es el hueso de bovino, que también se ha empleado para soportar nanopartículas de platino, con miras a emplearlo en procesos catalíticos.

Bionanocomposito con celulosa: materiales y métodos

Para la preparación de los biocompositos se cortaron trozos de fibra de algodón y se funcionalizaron de acuerdo con el método reportado por (Dong e Hinestroza, 2009) para conseguir una carga negativa sobre la superficie de las fibras de algodón. La fibra de algodón se colocó en 5 ml de solución acuosa de iones $\text{Ag}^{+1} 10^{-3} \text{ M}$, preparada a partir de AgNO_3 durante periodos de 10, 20 y 30 minutos, a continuación se eliminó el exceso de Ag^{+1} de las fibras de algodón con lavados sucesivos con agua destilada. Simultáneamente, se preparó un extracto de té verde colocando 1.2 g de *Camellia sinensis* en 100 ml de agua destilada en ebullición por un periodo de 10 minutos.

Las fibras impregnadas con iones Ag^{+1} se trataron con una solución de 5 ml de extracto de *Camellia sinensis* diluidos 1:1 con agua destilada, durante periodos de tiempo de 0.5, 1 y 2 horas. Posteriormente, se eliminó el exceso de solución de las fibras con lavados continuos con agua destilada. Finalmente, las fibras de algodón funcionalizadas con partículas de plata se secaron en una estufa a una temperatura de 40 °C durante una hora.

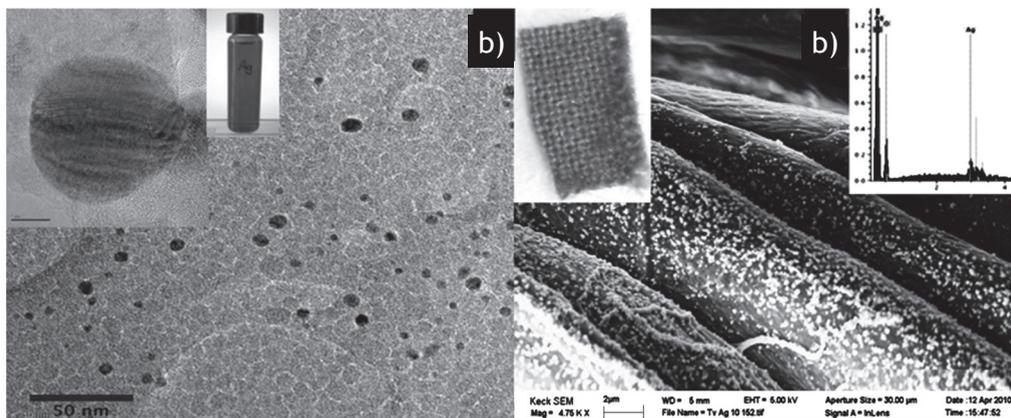
Bionanocomposito con celulosa: caracterización

La presencia de las nanopartículas de plata en la superficie de las fibras se observó por medio de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) en un microscopio LEO 1550. Para determinar el estado de oxidación de la plata sobre la superficie

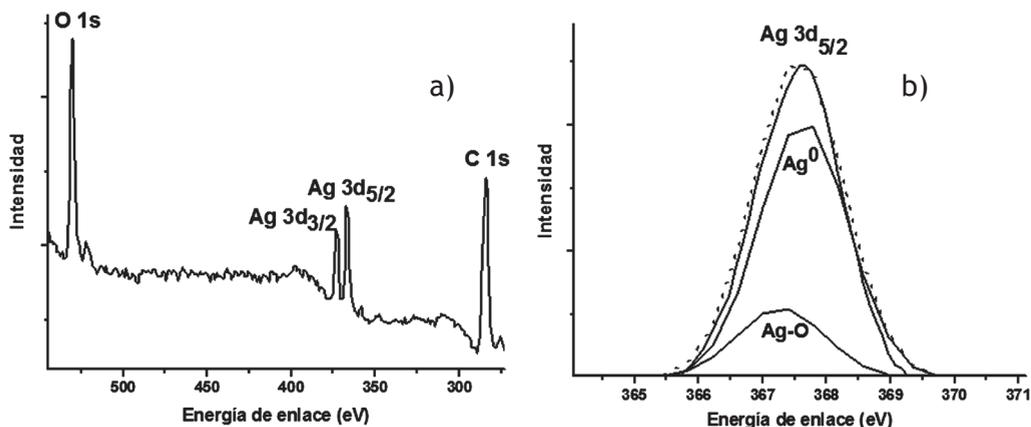
celulósica, así como los grupos funcionales involucrados en la estabilización de las partículas, se obtuvieron lecturas de las energías de enlace que presenta la plata por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), en un equipo JEOL JPS 9200.

Bionanocomposito con celulosa: resultados

Para la preparación de los biocompositos, primero se realizó la inmersión de fibras de algodón cargadas aniónicamente en una solución de iones de plata(I). Posteriormente, se hizo una segunda inmersión de las fibras en una solución de *Camellia sinensis*. Por medio de la microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se observó la formación de las nanopartículas de plata sobre las fibras de celulosa (figura 4.21). El análisis por microscopia electrónica de transmisión (TEM) de las partículas de plata muestra que tienen un rango de tamaño de 5 a 11 nm.



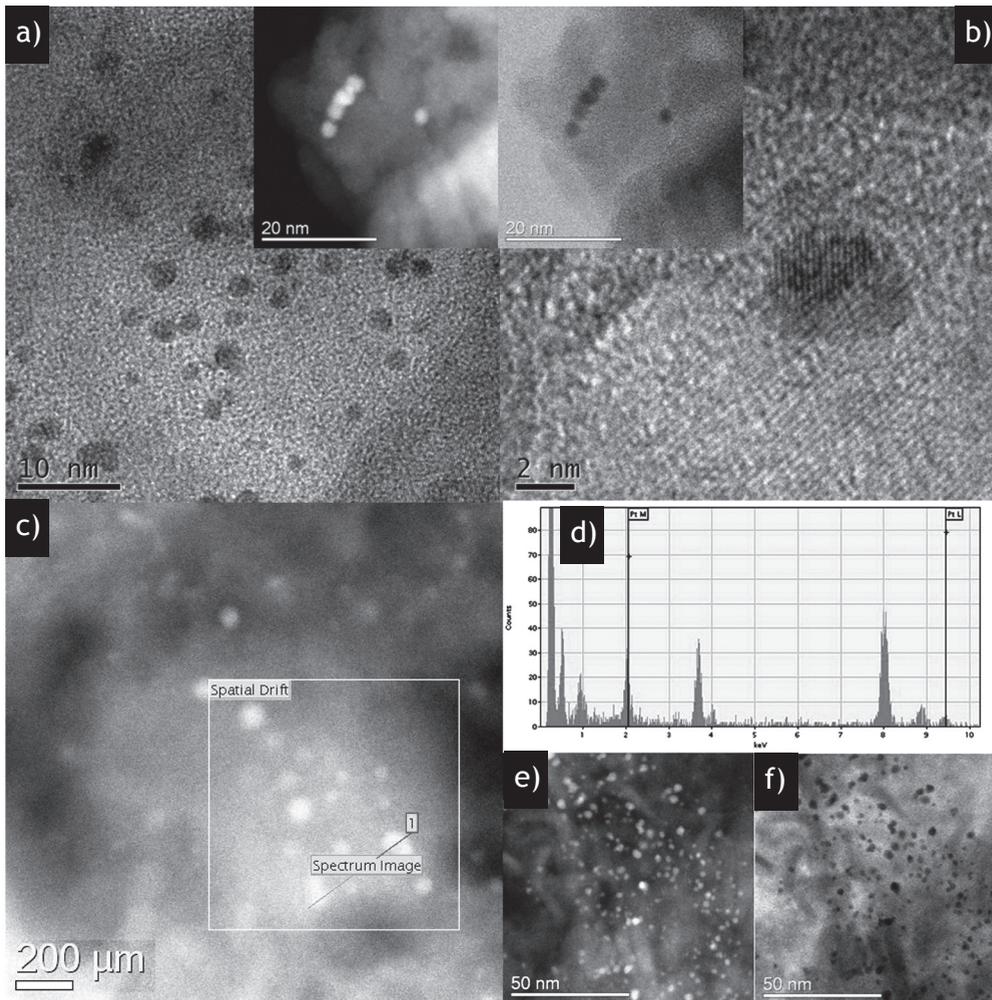
► **Figura 4.21.** a) Micrografía de TEM de las nanopartículas de plata generadas sobre las fibras de celulosa con el extracto acuoso de *Camellia sinensis* como agente reductor; el inserto de a) muestra la foto de las nanopartículas en dispersión coloidal después de 24 horas de reacción. b) Imagen de FESEM y espectro EDS de las fibras de algodón recubiertas con nanopartículas de plata sintetizadas por biorreducción con *Camellia sinensis*, respectivamente; el inserto muestra una fotografía de las fibras de algodón decoradas con nanopartículas de plata



► **Figura 4.22.** Espectros XPS de las fibras de algodón impregnadas con nanopartículas de plata: a) Espectro *survey* del biocomposito, b) Espectro de Ag 3d_{5/2} mostrando dos especies de plata, asociadas con Ag⁰ de las nanopartículas y Ag⁺¹ del precursor metálico respectivamente

Los biocompositos (fibra más nanopartículas de plata) fueron analizados mediante XPS para determinar las energías de enlace de la plata reducida. En la figura 4.22a se muestra el espectro completo donde se observan las señales de la plata, el oxígeno y el carbono. Para determinar los estados de oxidación en los que se encontraba presente la plata se realizó nuevamente un análisis XPS únicamente en esa zona. La figura 4.22b muestra el espectro XPS de la plata, donde se puede observar que, al realizar una deconvolución de la zona 3d_{5/2}, se encontró que la plata presentaba dos energías de enlace correspondientes a plata metálica (Ag⁰) y un complejo formado con oxígeno (Ag-O), lo cual confirma la efectividad del método de reducción propuesto para la formación de nanopartículas de plata a partir de los iones plata (Ag⁺¹) impregnados en la fibra de algodón y utilizando como agente biorreductor extracto de *Camellia sinensis*.

A través de las mediciones por XPS del nanocomposito de Ag-celulosa se confirma que el metal se encuentra como plata metálica (Ag⁰) y un complejo formado por Ag(I) y oxígeno.



► **Figura 4.23.** Nanopartículas de Pt soportadas en hueso después de 24 horas de reacción, usando 2 mL de NaBH_4 10^{-2} M con 5 mL de 10^{-3} M de solución acuosa de H_2PtCl_6 . Imagen de TEM (a) y HRTEM (b) del bio-composito, respectivamente; los insertos son micrografías de BF-STEM y HAADF-STEM des estas nanopartículas. La imagen en c) corresponde a la micrografía HAADF-STEM del composito en a), y el espectro en d) se tomó a partir del barrido indicado en c). Micrografías de BF-STEM (e) y HAADF-STEM (f) de las nanopartículas de Pt sintetizadas sobre el hueso de bovino empleando *Camellia sinensis* como agente reductor

Bionanocomposito con hueso de bovino

En este caso, empleando la síntesis asistida por métodos biológicos se pueden soportar nanopartículas metálicas en hueso de bovino como biotemplate. La caracterización por microscopía electrónica de transmisión se realizó en un equipo JEOL ARM 200F operado a un voltaje de aceleración de 80 kV, en modalidad STEM-HAADF y STEM-BF. En la figura 4.23 se muestran las nanopartículas de platino sobre el hueso de bovino.

Conclusiones

La integración multidisciplinaria entre la Biotecnología y la Nanotecnología, entre la así llamada Nanobiotecnología, destaca como la respuesta al reto de desarrollar procesos de síntesis de materiales nanoestructurados que sean amigables con el ambiente. La efectividad de los protocolos de síntesis ha sido ampliamente demostrada por varios grupos de investigación, incluido el nuestro, pero teniendo en cuenta la complejidad de los sistemas biológicos involucrados y los materiales que aun no se han evaluado. Las posibilidades para explorar son aún demasiadas. Sin embargo, el reto más importante permanece: ¿Cómo elucidar el mecanismo particular de formación, crecimiento y estabilización de las nanopartículas durante la biosíntesis, sea asistida por microorganismos o plantas?

Agradecimientos

El doctor Alfredo R. Vilchis expresa su agradecimiento al doctor Miguel Avalos Borja, del IPICYT-LINAN, así como al señor Francisco Ruiz, del CNyN-UNAM, por su invaluable apoyo con la microscopía electrónica de transmisión.

Parte de este proyecto fue apoyado por una subvención del Instituto Nacional de la Salud de las Minorías y Disparidades en Salud (G12MD007591) de los institutos nacionales de salud para la caracterización por STEM-HAADF en el Kleberg Advanced Microscopy Center.

Bibliografía

- AHMAD, A., MUKHERJEE, P., MANDAL, D., SENAPATI, S., KHAN, M. I., KUMAR, R., SASTRY, M. (2002). Enzyme mediated extracellular synthesis of CdS nanoparticles by the fungus *Fusarium oxysporum*. *J Am Chem Soc*, 124, 12108-12109.
- AHMAD, A., MUKHERJEE, P., SENAPATI, S., MANDAL, D., KHAN, M. I., KUMAR, R., SASTRY, M. (2003a). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. *Colloids Surf B Biointerf*, 28, 313-318.
- AHMAD, A., SENAPATI, S., KHAN, M. I., KUMAR, R., RAMANI, R., SRINIVAS, V., SASTRY, M. (2003b). Intracellular synthesis of gold nanoparticles by a novel alkalotolerant actinomycete *Rhodococcus* species. *Nanotechnology*, 14, 824-828.
- AHMAD, A., SENAPATI, S., KHAN, M. I., KUMAR, R., SASTRY, M. (2003c). Extracellular biosynthesis of monodisperse gold nanoparticles by a novel extremophilic actinomycete, *Thermomonospora* sp. *Langmuir*, 19, 3550-3553.
- AHMAD, A., SENAPATI, S., KHAN, M. I., KUMAR, R., SASTRY, M. (2005). Extra-/intracellular, biosynthesis of gold nanoparticles by an alkalotolerant fungus, *Trichothecium* sp. *J Biomed Nanotechnol*, 1, 47-53.
- ASCENCIO, J. A., MEJIA, Y., LIU, H. B., ANGELES, C., CANIZAL, G. (2003). Bioreduction Synthesis of Eu-Au Nanoparticles. *Langmuir*, 19, 5882-5886.
- ASCENCIO, J. A., RINCON, A. C., CANIZAL, G. (2005). Synthesis and Theoretical Analysis of Samarium Nanoparticles: Perspectives in Nuclear Medicine. *J. Phys. Chem. B*, 109, 8806-8812.
- ASCENCIO, J. A., RODRÍGUEZ-MONROY, A. C., LIU, H. B., CANIZAL, G. (2004). Synthesis and Structure Determination of Ytterbium Nanoparticles. *Chem. Lett*, 33, 1056-1057.
- AYADI, M.A., ABDELMAKSOU, W., ENNOURI, M., ATTIA, H. (2009). Cladodes from *Opuntia ficus indica* as a source of dietary fiber: Effect on dough characteristics and cake making *Industrial Crops and Products*, 30, (1), 40-47.

Capítulo 4. Síntesis de nanoestructuras por métodos biológicos

- BANSAL, V., PODDAR, P., AHMAD, A., SASTRY, M. (2006). Room-temperature biosynthesis of ferroelectric barium titanate nanoparticles. *J. Am Chem Soc*, 128, 11958-11963.
- BANSAL, V., RAUTARAY, D., AHMAD, A., SASTRY, M. (2004). Biosynthesis of zirconia nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. *J. Materials Chem*, 14, 3303-3305.
- BANSAL, V., RAUTARAY, D., BHARDE, A., AHIRE, K., SANYAL, A., AHMAD, A., SASTRY, M. (2005). Fungus-mediated biosynthesis of silica and titania particles. *J. Materials Chem*, 15, 2583-2589.
- BHAINSA, K.C., D'SOUZA, S. F. (2006). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus fumigatus*. *Colloids Surf B: Biointerf* 47, 160-164.
- BHARDE, A., RAUTARAY, D., BANSAL, V., AHMAD, A., SARKAR, I., YUSUF, S. M., SANYAL, M., SASTRY, M. (2006). Extracellular biosynthesis of magnetite using fungi. *Small*, 2, 135-141.
- BHATTACHARYA, D., GUPTA, R. K. (2005). Nanotechnology and Potential of Microorganisms. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25,199-204.
- CANIZAL, G., SCHABES-RETECHKIMAN, P. S., PAL, U., LIU, H. B., ASCENCIO, J. A. (2006). Controlled synthesis of Zn⁰ nanoparticles by bioreduction. *Materials Chemistry and Physics*, 97, 321-329.
- CASTRO-LONGORIA, E., VILCHIS-NESTOR, A. R., AVALOS-BORJA, M. (2011). Biosynthesis of silver, gold and bimetallic nanoparticles using the filamentous fungus *Neurospora crassa*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83, 42-48.
- CHANDRAN, S. P., CHAUDHARY, M., PASRICHA, R., AHAMD, A., SASTRY, M. (2006) Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe Vera Plant *Extract. Biotechnol. Prog.*, 22, 577-583.
- DAMERON, C. T., REESER, R. N., MEHRA, R. K., KORTAN, A. R., CARROLL, P. J., STEIGERWALDM, M. L., BRUS, L. E., WINGE, D. R. (1989). Biosynthesis of cadmium sulphide quantum semiconductor crystallites. *Nature*, 338, 596-597.
- DONG, H., HINESTROZA, J. (2009). Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. *ACS Applied Materials and Interfaces*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 1 (4), 797-803.
- FU, J., LIU, Y., GU, P., TANG, D., LIN, Z., YAO, B., WEN, S. (2000). Spectroscopic characterization on the biosorption and bioreduction of Ag (I) by *Lactobacillus* sp. A09. *Acta Phys.-Chim. Sci.*, 16, 779-782.
- GARDEA-TORRESDAY, J., TIEMMAN, K., GAMEZ, G., DOKKEN, K., TEHUACANERO, S., JOSE-YACAMAN, M. (2001). Multiple twinned gold nanorods grown by bioreduction techniques. *J. Nanoparticles Res*, 3, 475-481.

- GARDEA-TORRESDEY, J. L., GOMEZ, E., PERALTA-VIDEA, J. R., PARSONS, J. G., TROIANI, H., JOSE-YACAMAN, M. (2003). Alfalfa Sprouts: A Natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 19(4), 1357-1361.
- GARDEA-TORRESDEY, J. L., PARSONS, J. G., GÓMEZ, E., PERALTA-VIDEA, J., TROIANI, SANTIAGO, H. E., YACAMAN, P. (2000). Formation and Growth of Au Nanoparticles inside Live Alfalfa Plants. *Nano. Lett.*, 2, 397.
- GARDEA-TORRESDEY, J. L., TIEMANN, K. J., GAMEZ, G., DOKKEN, K., TEHUACANERO, S., JOSÉ-YACAMÁN, M. (1999). Gold nanoparticles obtained by bio-precipitation from gold (III) solutions. *Journal of Nanoparticle Research*, 1, 397-404.
- GERICKE, M., PINCHES, A. (2006). Microbial production of gold nanoparticles. *Gold Bull*, 39, 22-28.
- HERRERA-BECERRA, R., ZORRILLA, C., ASCENCIO, J. A. (2007). Production of Iron Oxide Nanoparticles by a Biosynthesis Method: An Environmentally Friendly Route. *J. Phys. Chem. C*, 111, 16147-16153.
- HUANG J. et al. (2007). Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried Cinnamomum camphora leaf. *Nanotechnology* 18, 104-115.
- HUSSEINY, M. I., EL-AZIZ, M. A., BADR, Y., MAHMOUD, M. A. (2007). Biosynthesis of gold nanoparticles using Pseudomonas aeruginosa. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc*, 67, 1003-1006.
- JOERGER, R., KLAUS, T., GRANQVIST, C. G. (2000). Biologically produced silver-carbon composite materials for optically functional thin film coatings. *Adv. Mater.*, 12, 407-409.
- KOWSHIK, M., ASHTAPUTRE, S., KHARRAZI, S., VOGEL, W., URBAN, J., KULKARNI, S. K., PAKNIKAR, K. M. (2003). Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnology*, 14, 95-100.
- KOWSHIK, M., DESHMUKH, N., VOGEL, W., URBAN, J., KULKARNI, S. K., PAKNIKAR, K.M. (2002). Microbial synthesis of semiconductor CdS nanoparticles, their characterization, and their use in the fabrication of an ideal diode. *Biotechnol Bioeng*, 78, 583-588.
- KUMAR, S. A., AYOUBUL, A. A., ABSAR, A., KHAN, M. I. (2007). Extracellular biosynthesis of CdSe quantum dots by the fungus, Fusarium Oxysporum. *J. Biomed Nanotechnol*, 3, 190-194.
- LENGKE, M., FLEET, M. E., SOUTHAM, G. (2006). Morphology of gold nanoparticles synthesized by filamentous cyanobacteria from gold (I)-thiosulfate and gold (III)-chloride complexes. *Langmuir*, 22, 2780-2787.
- LIZ-MARZÁN, L. M. (2006). Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir*, 22, 32-41.

Capítulo 4. Síntesis de nanoestructuras por métodos biológicos

- MUKHERJEE, P., AHMAD, A., MANDAL, D., SENAPATI, S., SAINKAR, S. R., KHAN, M. I., PARISHCHA, R., AJAY, P. V., ALAM, M., KUMA, R., SASTRY, M. (2001a). Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelia matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis. *Nano Lett*, 1, 515-519.
- MUKHERJEE, P., AHMAD, A., MANDAL, D., SENAPATI, S., SAINKAR, S. R., KHAN, M. I., RAMANI, R., PARISHCHA, R., KUMAR, P. A. V., ALAM, M., SASTRY, M., KUMAR, R. (2001b). Bioreduction of AuCl₄ ions by the fungus, *Verticillium* sp. and surface trapping of the gold nanoparticles formed. *Angew Chem Int Ed*, 40, 3585-3588.
- MUKHERJEE, P., SENAPATI, S., MANDAL, D., AHMAD, A., KHAN, M. I., KUMAR, R., SASTRY, M. (2002). Extracellular synthesis of gold nanoparticles by the fungus *Fusarium oxysporum*. *Chem Bio Chem*, 3, 461-463.
- NAIR, B., PRADEEP, T. (2002). Coalescence of nanoclusters and formation of sub-micron crystallites assisted by *Lactobacillus* strains. *Cryst. Growth Des.*, 2, 293.
- NOGUEZ, C., (2007). Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *Phys. Chem. C*, 111, 3806-3819.
- PRASHANT, M., NISHA, K. R., SUDESH KUMAR YADAV. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Nanopart Res*, 10, 507-517.
- ROH, Y., LAUF, R. J., McMILLAN, A. D., ZHANG, C., RAWN, C. J., BAI, J., PHELPS, T. J. (2001). Microbial synthesis and the characterization of metal-substituted magnetites. *Solid State Commun*, 118, 529-534.
- SALIM, N., ABDELWAHEB, C., RABAH, C., AHCENE, B. (2009). Chemical composition of *Opuntia ficus-indica* (L.) fruit. *African Journal of Biotechnology*, 8, 1623-1624.
- SASTRY, M., AHMAD, A., KHAN, M. I., KUMAR, R. (2003). Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete. *Curr Sci*, 85, 162-170.
- SCHABES-RETECHKIMAN, P. S., CANIZAL, G., HERRERA-BECERRA, R., ZORRILLA, C., LIU, H. B., ASCENCIO, J. A. (2006). Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles. *Optical Materials*, 29, 95-99.
- SHANKAR, S. S., AHMAD, A., PASRICHA, R., SASTRY, M. (2003). Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *J. Mater. Chem.*, 13, 1822-1826.
- SHIKUO, L., YUHUA, S., ANJIAN, X., XUERONG, Y., LINGGUANG, Q., LI, Z. (2007). Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annuum* L. extract. *Green Chem*, 9, 852-858.

- SHIV SHANKAR, S., RAI, A., AHMAD, A., SASTRY, M. (2005). Controlling the Optical Properties of Lemongrass Extract Synthesized Gold Nanotriangles and Potential Application in Infrared-Absorbing Optical Coatings. *Chem. Mater.*, 17, 566-572.
- SHIV SHANKAR, S., RAI, A., ANKAMWAR, B., SINGH, A., AHMAD, A., SASTRY, M. (2004). Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. *Nature Materials*, 3, 482-488.
- SINGH, M. C., CHAUDHARI M., SASTRY, M. (2006). Construction of conductive multilayer films of biogenic triangular gold nanoparticles and their application in chemical vapour sensing. *Nanotechnology*, 17, 2399- 2405.
- SUN, K., QIU, J., LIU, J., MIAO, Y. (2009). Preparation and characterization of gold nanoparticles using ascorbic acid as reducing agent in reverse micelles. *Mater. Sci.*, 44, 754-758.
- VILCHIS-NESTOR, A. R., SANCHEZ-MENDIETA, V., CAMACHO-LOPEZ, M. A., GOMEZ-ESPINOZA, R. M., ARENAS-ALATORRE, J. A. (2008). Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract. *Mater. Lett.*, 62, 3103-3105.
- YONG, P., ROWSEN, N. A., FARR, J. P. G., HARRIS, I. R., MACASKIE, L. E. (2002). Bioreduction and biocrystallization of palladium by *Desulfovibrio desulfuricans* NCIMB 8307. *Biotechnol. Bioeng.*, 80, 369-379.

Conclusiones

Los metales nanoestructurados representan una clase importante de nanomateriales con múltiples aplicaciones: óptica, sensores, catálisis y medios de registro magnético, entre otras. Las propiedades (ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas) que exhiben las nanopartículas metálicas tienen una fuerte dependencia de su forma y tamaño, así como de la naturaleza del metal o los metales involucrados.

En el presente libro se exploran diferentes metodologías para obtener estructuras metálicas, por métodos físicos, químicos y biológicos. En cada una de estas propuestas de síntesis se han obtenido resultados satisfactorios; sin embargo, existen preguntas sin responder para cada aplicación, así como desventajas que se han de corregir antes de hacer un escalamiento a nivel industrial.

Los nanomateriales metálicos tienen propiedades ópticas muy interesantes, principalmente debido a la fuerte absorción plasmónica a nivel de superficie y a los efectos de incremento de campos electromagnéticos. El plasmón de resonancia superficial es útil para aplicaciones de detección de sustancias o elementos en química y biología, mientras que el intrigante fenómeno de SERS es importante para aplicaciones analíticas.

En cuanto a la parte catalítica, los metales con dimensiones en el régimen de los nanómetros tienen una incuestionable ventaja sobre los mismos materiales en “bulto”: su gran área superficial. En las páginas de la presente obra se demuestra la utilidad de nanopartículas en problemas concretos del ámbito de ecológico.

Es inobjetable que las aplicaciones de las nanopartículas metálicas aumentarán cada vez más en diferentes campos, por lo que será inevitable que estén presentes en nuestra vida cotidiana. Queda claro que una área pendiente y que debe ser ampliamente estudiada es la referente a los efectos toxicológicos que puedan presentar los materiales metálicos nanométricos. Es posible suponer que, así como para otras aplicaciones, el tamaño y la morfología son factores clave para provocar efectos adversos en los

organismos vivos. Lo que abre una ventana muy amplia para la nanotoxicología.

La nanotecnología tiene el enorme reto de hacer que el beneficio del uso de las nanopartículas llegue a manos de todos, de forma económica y con el menor impacto ecológico. Una estrategia es fijar las nanopartículas metálicas en materiales que actúen como soportes, para generar un nanocomposito. Y, si el soporte es de origen natural, mucho mejor. Así, el desarrollo futuro de novedosos nanobiocompositos con propiedades mejoradas y multifuncionales se prevé como una área de investigación abierta y emergente, con muchas posibilidades debido a la gran abundancia y diversidad de los biopolímeros existentes en la naturaleza, y también gracias a las ventajas de la sinergia entre estos biomateriales y los metales nanoestructurados.

Resulta evidente que el dominio sobre la forma y el tamaño de una nanoestructura metálica permite el control de sus propiedades y su utilidad para una aplicación determinada. Bajo esta perspectiva, el rumbo que la nanociencia, y en particular la nanotecnología, será la búsqueda y la optimización de metodologías para obtener nanopartículas metálicas con una forma y un tamaño controlados como objetivo principal; sin embargo, resulta importante también que sean procedimientos sencillos, “ecoamigables” y económicamente viables.

Sigue siendo un reto importante elucidar el mecanismo de generación de las semillas y el de nucleación en la mayoría de los métodos de síntesis actuales para nanopartículas. Es indudable que el control de la cristalinidad y el crecimiento de la “semilla” es un requisito indispensable para obtener nanoestructuras que tengan unos buenos rendimientos y que posean las características requeridas.

La síntesis de nanopartículas metálicas es un campo de rápido crecimiento gracias al gran potencial que se tiene para generar materiales funcionales. Para alcanzar dicho objetivo queda claro que será necesaria una interacción multidisciplinaria y la colabo-

Conclusiones

ración entre biólogos, químicos, físicos e ingenieros, para solucionar los problemas de síntesis de las partículas con características deseadas, para estudiar sus propiedades y sus efectos en el ambiente, así como para explorar las nuevas aplicaciones de los materiales metálicos nanoestructurados que resulten viables para ser utilizados.

El único límite es... la imaginación.

Índice alfabético

A

- ablación láser, 25
 - nanopartículas de plata, 29
 - en un medio líquido, 25
 - — desventajas, 26
 - — ventajas, 26
- ácido metacrílico, 59
- aerogeles, 9
- aeronaves, 10
- agricultura, derivados como biosor-
bentes, 121
- agua, contaminación, 95
- aguas contaminadas
 - con metales, remediación, 149
 - con metales pesados, 119
 - remoción de cromo (VI), 119
 - — conclusiones, 140
- alcóxidos metálicos, 56
- alcoxisilanos, 56
- aleado mecánico, 20
 - desventajas, 21
 - ventajas, 20
- alfalfa. Véase *Medicago sativa*, 156
- Aloe vera*, síntesis de nanopartícu-
las, 158
- aplicaciones biomédicas, 27
- árbol de alcanfor, síntesis de nano-
partículas, 159
- arreglos bidimensionales de nano-
partículas, 5

aserrín tratado, como biosorbente, 121

Aspergillus fumigatus, producción de nanopartículas, 150

átomos metálicos solvatados, dispersión de, 24

azul de metileno, 95, 97

— cinéticas de sorción

— — con caña de maíz, 106

— — con composito de caña de maíz y nanopartículas de Fe-Cu, 106

— estructura química, 96

— modelos cinéticos, 109

B

bacteria magnetotáctica, producción de nanopartículas, 151

bacterias

— remediación de aguas contaminadas con metales, 149

— síntesis de nanopartículas, 152

— y reacciones de precipitación mineral, 149

biocomposito de cáscara de naranja y nanopartículas de hierro y de óxido de hierro

— cinética de la adsorción de Cr (VI), 135

— efecto del pH en la capacidad de adsorción, 133

— espectro de XPS de la región 2p_{3/2}

— — del cromo, 139

— — del hierro, 138

— imagen de MEB

— — después del contacto con solución de Cr (VI), 137

— espectro de EDS, 125

— — después del contacto con solución de Cr (VI), 137

— parámetros de Langmuir y capacidad máxima de adsorción, 137

— preparación del biocomposito, 124

— remoción de Cr (VI)

— — ajuste al modelo de Langmuir, 136

— — materiales y métodos, 122

— — resultados, 124

biocompositos

— obtención mediante un proceso “verde”, 147

— reducción y remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas, 131

biolixiviación, 149

biomasa de caña de maíz, 97

biomineralización, 149

biorreducción, 147

biorremediación, 149

biosorbentes, 121

— remoción de, 96

bottom-up, 3, 19

bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB), 60

building blocks, 3

C

calentamiento-condensación en gas inerte. Véase método de Joule, 22

Camellia sinensis, 147

— caracterización de nanopartículas de metales nobles, 171

— preparación de los extractos, 162

- síntesis de nanopartículas, 161, 162
- — de metales nobles, 171
- Candida labrata*, producción de nanopartículas, 150
- caña de maíz
- análisis EDS, 117
- — después de la sorción de azul de metileno, 117
- biomasa de, 97
- micrografías de MEB, 116
- — después de la sorción de azul de metileno, 116
- Capsicum annum*, síntesis de nanopartículas, 158, 159
- cáscara de naranja
- biocomposito con nanopartículas de hierro y óxido de hierro, 124
- cinética de la adsorción de Cr (VI), 135
- como biosorbente, 121
- efecto del pH en la capacidad de adsorción, 133
- espectro de XPS de la región del
 - — Fe 2p_{3/2}, 130
 - — C1s, 128
 - — O1s, 128
- espectros de EDS, 125
- imágenes de MEB, 125
- parámetros de Langmuir y capacidad máxima de adsorción, 137
- preparación como soporte de nanopartículas, 123
- remoción de cobre (VI) de aguas contaminadas, 119
- — ajuste al modelo de Langmuir, 136
- — conclusiones, 140
- — materiales y métodos, 122
- — preparación del biocomposito, 124
- — resultados, 124
- catálisis, 11
- celdas solares, 11
- y nanopartículas, 8
- células cancerígenas, remoción mediante nanopartículas magnéticas, 27
- Chichén Itzá, pigmentos mayas en las ruinas de, 6
- Cinnamomum camphora*, síntesis de nanopartículas, 159
- Citrus aurantium*, como biosorbente, 122
- Citrus paradisi*, 147
- preparación de los extractos, 162
- síntesis y caracterización
 - — de nanopartículas, 161, 162
 - — de metales nobles, 175
- cloruro de metiltionina, 95
- clusters, 5
- cobre sintetizado por reducción de sales metálicas, difractograma, 92, 93
- cobre, 100. Véase también nanopartículas de cobre
- Colletrichum* sp., producción de nanopartículas, 150
- colorantes
- eliminación de soluciones acuosas, 95

- — caracterización de los materiales, 98
- — conclusiones, 118
- — materiales y métodos, 97
- — mediante composito de caña de maíz, 95
- — mediante nanopartículas metálicas (Fe, Cu, Ni), 95
- — mediante nanopartículas de Fe-Cu, 95
- — resultados, 99
- — sorción en batch, 99
- eliminación del agua residual, 96
- en aguas residuales de la industria textil, 95
- composito de caña de maíz con nanopartículas de Fe-Cu, 97
- análisis EDS, 117
- — después de la sorción de azul de metileno, 117
- eliminación de colorantes de soluciones acuosas, 95
- micrografías de MEB, 116
- — después de la sorción de azul de metileno, 116
- composito Fe_3O_4 -ácido polimetacrílico, 64
- histograma de tamaño de las partículas, 65, 66
- imagen de contraste Z, 72
- micrografías de campo claro, 64, 65
- partícula de magnetita
- — orientación cristalina preferencial, 75
- — planos con la transformada de Fourier, 75
- patrón de difracción para partículas del, 70
- composito Fe-ácido polimetacrílico, 60, 66
- histograma del tamaño de las partículas, 68
- imagen de contraste Z, 73
- micrografía con tratamiento digital, 69
- micrografía de campo oscuro, 67
- micrografías de las nanopartículas de hierro, 67
- partículas de hierro, 76
- patrón de difracción de las partículas metálicas del hierro, 71
- compositos de poliestireno con nanopartículas de plata. Véase matriz polimérica con nanopartículas de plata, 45
- contaminación del agua, 95
- contaminantes, 96
- corrosión microbiana, 149
- corteza del árbol de eucalipto, como biosorbente, 121
- cristal simple con estructura cristalina
- bcc, patrón de difracción electrónica, 76
- fcc, patrón de difracción electrónica, 74
- cromo (VI)
- como contaminante de aguas, 119
- curva de calibración utilizada para los estudios de remoción de Cr (VI), 132

- reducción y remoción de soluciones acuosas mediante biocompositos, 131
- remoción en aguas contaminadas, 119, 140
- — materiales y métodos, 122
- — preparación del biocomposito, 124
- — resultados, 124
- toxicidad, 119
- cúprico pentahidratado, 81
- Cymbopogon flexuosus*
- nanopartículas de oro triangulares obtenidas con, 160
- síntesis de nanopartículas, 160

D

- derivados de la agricultura, como biosorbentes, 121
- desbaste iónico, 21
- desventajas, 22
- Desulfovibrio desulfuricans*
- producción de nanopartículas, 150
- reducción de paladio, 153
- dispersión de átomos metálicos solvatados, 24
- desventajas, 24
- ventajas, 24
- dispersión Raman mejorada en superficies (SERS), efecto de la, 8
- dodecanotiol, 60
- dominios en ionómeros, 57

E

- ecoamigable, proceso, 148
- electrónica, 9
- Elovich, modelo de segundo orden, 107
- espectro absorción de nanopartículas de plata, 42
- estabilidad coloidal y nucleación de nanopartículas, 7
- estructura cristalina
- bcc, patrón de difracción electrónica, 76
- fcc, patrón de difracción electrónica, 74
- eucalipto, corteza del árbol como biosorbente, 121

F

- fármacos, 10
- nanomateriales en el diseño de, 59
- Fe. Véase hierro, 77
- Fe₃O₄. Véase magnetita, 75
- Fe-Cu. Véase nanopartículas de Fe-Cu, 101
- fibras de algodón impregnadas con nanopartículas de plata, espectros XPS, 181
- fotografía, haluro de plata, 6
- fotoquímica, 11
- haluro de plata, 6
- Freundlich, modelo de, 134
- Fusarium oxysporium*, producción de nanopartículas, 151, 150, 152

H

haluro de plata, en fotoquímica y fotografía, 6

n-hexanol, 59

hierro, 100. *Véase también* nanopartículas de hierro

— con estructura cristalina bcc

— — imagen de alta resolución, 77

— — planos con la transformada de Fourier, 77

— partícula

— — con celda cúbica centrada en cuerpo, 78

— — transformada de Fourier, 78

hilo de seda, caracterización para impregnación con nanopartículas de plata, 30

hilos de sutura, 28

— clasificación, 28

— impregnación con nanopartículas de plata, 27

Ho & McKay, modelo de pseudo segundo orden, 108

hongos, síntesis de nanopartículas, 154

I

imanes de alto potencial, 9

índigo carmín, 95, 97

— análisis EDS después del contacto con nanopartículas

— — de cobre, 114

— — de hierro, 113

— — de níquel, 114

— cinética de sorción

— — con cobre nanoestructurado, 104

— — con níquel nanoestructurado, 104

— — con óxido de hierro nanoestructurado, 104

— cinética de remoción mediante materiales metálicos nanoestructurados, 111

— estructura química, 96

— micrografías de MEB después del contacto con nanopartículas

— — de cobre

— — de hierro, 113

— modelos cinéticos, 109

industria automotriz, 11

industria cosmética, 12

industria textil, colorantes en aguas residuales de la, 95

J

Joule. *Véase* método de Joule, 22

L

Lactobacillus sp.

— biosorción y biorreducción de iones plata, 152

— nanocristales de plata y oro, 153

— producción de nanopartículas, 151

Lagergren, modelo de pseudo primer orden, 107

Langmuir, modelo de, 134

ligantes, 56

Lycurgus calice del siglo xv, 6

M

magnetita

- en el composito Fe₃O₄-ácido polimetacrílico
- — orientación cristalina preferencial, 75
- — planos con la transformada de Fourier, 75
- imagen de la partícula, 75
- planos cristalinos, 74
- magnetita fcc, planos de la celda unitaria, 73, 74
- máquinas herramienta, 9
- materiales
 - aislantes térmicos, 9
 - cerámicos, 9
 - magnéticos inmersos en matrices, 59
 - nanoestructurados, constantes cinéticas, 109
 - poliméricos, tribología de, 39
 - sólidos mesoporosos, 58
- matriz polimérica con nanopartículas de plata, 37
 - ablación láser, 40
 - caracterización de las nanopartículas, 41
 - conclusiones, 47
 - marcas de desgaste, 44
 - materiales y métodos, 40
 - preparación de los compositos, 40
 - resistencia al desgaste, 45
 - resultados, 42
 - valores de fricción, 46

Medicago sativa

- nanopartículas de oro, 156, 157
- nanopartículas de plata, 156
- síntesis de nanopartículas, 158

metales coloidales, 7

- y tinción histológica, 7
- metales pesados, 119
- metalurgia, 10
- método de Joule, 22
 - desventajas, 23
 - ventajas, 23
- método de microemulsión, 53
- método de reducción química de sales metálicas, 54
- método de sol-gel, 55
 - etapas, 56
- método electroquímico, 55
 - etapas elementales, 55
- micelas inversas, 57
- microemulsión, método de síntesis de nanoestructuras, 53
- microorganismos
 - aplicaciones, 149
 - biosíntesis de nanomateriales, 150
 - como biosorbentes, 121
 - empleo en la síntesis de nanopartículas metálicas, 149
 - producción de nanopartículas, 150
- microorganismos extremófilos, 149
- MKY3 (levadura), producción de nanopartículas, 151
- modelo de
 - Elovich, 107
 - Freundlich, 134
 - Ho & McKay, 108
 - Lagergren, 107
 - Langmuir, 134
 - pseudo primer orden o de Lagergren, 107

- pseudo segundo orden o de Ho & McKay, 108
- segundo orden o de Elovich, 107
- motores automotrices, 9

N

nanoaleación estequiométrica de Fe-Cu

- conclusiones, 94
- definición de red, 85
- difractograma de la nanoaleación por el método lento, 91
- difractograma de rayos X por el método rápido, 90
- distribución de tamaño de partícula para el método
 - — lento, 83
 - — rápido, 83
- espectro de EDS a pH 7, 88
- influencia del pH en la reducción de los metales, 84-89
- micrografía (HRTEM), 83
- micrografías de partículas menores a 5 nm, 84
- obtención, 80
 - — caracterización, 82
 - — materiales y métodos, 81
 - — método lento, 81
 - — método rápido, 81
 - — resultados, 82
- sintetizada por el método
 - — rápido, espectro Mössbauer, 94
 - — lento, espectro Mössbauer, 94
- nanobiomateriales, 5
- nanobiorrodillos, 5
- nanobiotecnología, 149, 156
- nanocables, 5
- nanocompositos
 - de Fe-ácido polimetacrílico, 59
 - — caracterización, 62
 - — caracterización de las partículas, 59
 - — conclusiones, 79
 - — esquema de la obtención, 63
 - — — con CTAB y dodecanotiol, 62
 - — materiales y métodos, 59
 - — preparación
 - — — de las nanopartículas de hierro, 60
 - — — del composito polimérico, 61
 - — resultados, 63
 - — síntesis y caracterización de, 59
 - — preparación por biorreducción, 178
 - — caracterización, 179
 - — conclusiones, 183
 - — materiales y métodos, 179
 - — resultados, 180
- nanoestructuras, 4
 - propiedades físicas y químicas, 4
 - de oro, 147
 - de plata, 147
 - — imagen de TEM, 174
 - de platino, 147
 - metálicas, 1, 147
 - síntesis por métodos
 - — biológicos, 145
 - — físicos, 17
 - — químicos, 51
 - y sus ensamblajes, 5

- nanomateriales
 - clasificación, 4
 - de dimensión cero, 4
 - de dos dimensiones, 5
 - de tres dimensiones, 5
 - de una dimensión, 4
 - dimensiones típicas, 5
 - diseño de fármacos, 59
 - en el tratamiento de residuos peligrosos, 59
 - nanoquímica de los, 4
 - obtenidas por biorreducción con biomasa de plantas, 158
- nanopartículas, 5, 53
 - aplicación en celdas solares, 8
 - aplicaciones, 6
 - arreglos bidimensionales de, 5
 - empleando nanorreactores, 57
 - en el área biomédica, 27
 - estabilidad coloidal y nucleación, 7
 - métodos sintéticos, 19
 - monocristalinas, 32
 - preparación de, 19
 - producidas por microorganismos, 150
 - propiedades, 53
 - policristalinas, 32
 - síntesis
 - — métodos biológicos, 19
 - — métodos físicos, 19
 - — métodos químicos, 19
 - — por bacterias, 152
 - superredes tridimensionales de, 5
 - y resonancia magnética nuclear (RMN), 27
- nanopartículas bimetalicas de Au-Ag, 155
- nanopartículas coloidales de plata, 7
- nanopartículas de cobre
 - análisis EDS después del contacto con
 - — índigo carmín, 114
 - — remazol amarillo, 114
 - análisis elemental por dispersión de energía de rayos X, 115
 - micrografías de MEB, 103
 - — después del contacto con
 - — — índigo carmín, 114
 - — — remazol amarillo, 114
 - micrografías de MET, 100
- nanopartículas de Fe-Cu
 - eliminación de colorantes de soluciones acuosas, 95
 - micrografía de MET, 101
- nanopartículas de hierro
 - análisis EDS después del contacto con
 - — índigo carmín, 113
 - — remazol amarillo, 113
 - análisis elemental por dispersión de energía de rayos X, 115
 - micrografías de MEB, 103
 - — después del contacto con
 - — — índigo carmín, 113
 - — — remazol amarillo, 113
 - micrografías de MET, 100
 - remoción de cobre (VI) de aguas contaminadas, 119
 - — conclusiones, 140

- nanopartículas de metales nobles
 - síntesis y caracterización por biorreducción, 163
 - — *Camellia sinensis*, 171
 - — *Citrus paradisi*, 175
 - — *Opuntia ficus-indica*, 164
- nanopartículas de níquel
 - análisis EDS después del contacto con
 - — remazol amarillo, 114
 - — índigo carmín, 114
 - análisis elemental por dispersión de energía de rayos X, 115
 - micrografías de MEB, 103
 - — después del contacto con
 - — — índigo carmín, 114
 - — — remazol amarillo, 114
 - micrografías de MET, 101
- nanopartículas de oro
 - aplicaciones biomédicas, 27
 - espectros de absorción UV-Vis, 167, 171
 - intensidad del plasmón de resonancia superficial, 169
 - micrografías TEM-campo claro y TEM-campo oscuro, 172
 - microscopia electrónica de transmisión (TEM), 178
 - triangulares obtenidas con *Cymbopogon flexuosus*, 160
- nanopartículas de óxido de hierro
 - imagen de MET, 127
 - remoción de cobre (VI) de aguas contaminadas, 119
- nanopartículas de plata
 - ablación
 - — en agua, 33
 - — en etanol, 34
 - — láser, 29
 - — — en un medio líquido, 31
 - aplicaciones, 28
 - — biomédicas, 28
 - caracterización para su uso en hilos de sutura, 30
 - en matriz polimérica, 37
 - espectro absorción, 42
 - — UV-Vis, 166, 176
 - imágenes de TEM y HRETM, 177
 - impregnación en seda, 29
 - impregnadas en fibras de algodón, espectros S, 181
 - micrografía de TEM de las, 180
 - obtenidas por ablación láser, 43
 - soportadas en seda, 36
 - — con propiedades antibacterianas, 27
 - uso en hilos de sutura, 27
 - — conclusiones, 37
 - — resultados, 30
- nanopartículas de platino
 - imagen de TEM, 175
 - soportadas sobre hueso, 182
- nanopartículas esféricas, 159
- nanopartículas magnéticas, remoción de células cancerígenas, 27
- nanopartículas metálicas, 6
 - aplicaciones de las, 8
 - campos de aplicación, 9
 - caracterización óptica, 160
 - descripción de los colores de las, 7
 - eliminación de colorantes de soluciones acuosas, 95
 - propiedades mejoradas, 8

- propiedades únicas, 8
- síntesis mediante microorganismos, 149
- nanopartículas soportadas, 56
- nanoquímica, 3
- en los nanomateriales, 4
- nanoquímica verde, 148
- nanorreactores, 57
- tipos, 57
- nanotecnología, 3
- aplicaciones más prometedoras, 12
- y aguas contaminadas con metales pesados, 119
- nanotriángulos, 158, 159
- de oro, 161
- nanotubos, 5
- Neurospora crassa*, partículas bimetalicas de oro y plata, 154, 155
- níquel. *Véase también* nanopartículas de níquel, 101
- nopal, 147
- síntesis de nanopartículas, 161

O

- óptica, 9
- Opuntia*, como biosorbente, 121
- Opuntia ficus-indica*, 147
- composición química, 164
- preparación de los extractos, 162
- síntesis de nanopartículas, 161, 162
- — de metales nobles por biorreducción, 164

- oro. *Véase también* nanopartículas de oro
- en el moldeado del vidrio, 6
- partículas de pasivadas con moléculas de CTAB y dodecanotiol, 61
- óxido de hierro, 127 *Véase también* nanopartículas de óxido de hierro

P

- P. jadinii*, producción de nanopartículas, 152
- partículas de oro pasivadas con moléculas de CTAB y dodecanotiol, 61
- partículas esféricas, polarización para, 7
- pasivantes orgánicos, 148
- pigmentos mayas en las ruinas de Chichén Itzá, 6
- pimiento rojo. *Véase Capsicum annum*, 159
- pinturas autolimpiables, 11
- plantas, síntesis de nanopartículas, 156
- plata. *Véase* nanopartículas de plata
- nanopartículas coloidales de, 7
- Plectonema boryanum* UTEX 485, producción de nanopartículas, 152
- polarización para partículas esféricas, 7
- poliestireno, 40
- polímeros mejorados, 11
- polimetacrílico, 60
- procesos “ecoamigables”, 148

Pseudomonas aeruginosa, producción de nanopartículas, 151

Pseudomonas stutzeri

— formación de partículas de plata, 152

— nanopartículas de plata, 153

— producción de nanopartículas, 151

puntos cuánticos, 5

R

Raman, dispersión mejorada en superficies (SERS), efecto de la, 8

reducción química de sales metálicas, método de, 54

refrigeración magnética, 10

remazol amarillo, 95, 97

— análisis EDS después del contacto con nanopartículas

— — de hierro, 113

— — de cobre, 114

— cinética de remoción mediante materiales metálicos nanoestructurados, 112

— cinéticas de sorción con

— — cobre nanoestructurado, 105

— — níquel nanoestructurado, 105

— — óxidos de hierro nanoestructurado, 105

— estructura química, 96

— micrografías de MEB después del contacto con

— — nanopartículas de hierro, 113

— — nanopartículas de cobre, 114

— modelos cinéticos, 109

residuos peligrosos, nanomateriales en el tratamiento de, 59

resonancia magnética nuclear (RMN), y nanopartículas, 27

Rhodobacter capsulatus, nanopartículas de oro, 153

Rhodococcus sp., producción de nanopartículas, 151

ruby glass, 6

— color, 7

ruinas de Chichén Itzá, pigmentos mayas en las, 6

S

sales metálicas, método de reducción química de, 54

salvado de trigo, como biosorbentes, 121

Schizosaccharomyces pombe, producción de nanopartículas, 151

sector energético, 11

sector textil, 11

separaciones químicas magnéticamente asistidas (MACS), 59

Shewanella algae, nanopartículas de platino, 153

síntesis de nanoestructuras

— por métodos físicos, 17

— por métodos químicos, 51

síntesis electroquímica, 55

sistema bimetálico Fe-Cu, síntesis de nanopartículas, 80

sol-gel, método de, 55

Índice alfabético

soluciones acuosas, reducción y
remoción de Cr (VI) me-
diante biocompositos, 131
sorción en *batch*, 99
sulfato, 81
sulfato ferroso heptahidratado, 81
superredes tridimensionales de
nanopartículas, 5

T

Tamarindus indica, como biosor-
bente, 121
té verde, 147
— síntesis de nanopartículas, 161
teflón, 39
tetrahidrofurano (THF), 40
Thermomonospora sp., produc-
ción de nanopartículas,
151, 152
tiofenol, 148
tiourea, 148

top-down, 3, 19
toronja, 147
— síntesis de nanopartículas, 161
tribología, 37
— definición, 38
— en materiales poliméricos, 39
Tricothemcium sp, producción de
nanopartículas, 151

V

V. luteoalbum, producción de nano-
partículas, 152
Verticillium sp.
— nanopartículas de plata, 155
— producción de nanopartículas, 150
— partículas metálicas de oro y
plata, 154
— producción de nanopartículas, 151
videograbado, 10
vidrio, oro en el moldeado del, 6

