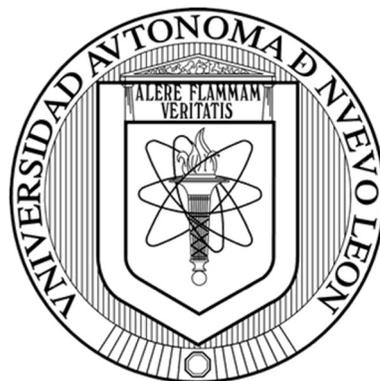


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS Y
ÓXIDOS METÁLICOS A ESCALA NANOMÉTRICA POR MÉTODOS NO
CONVENCIONALES NATURALES

Por

RUBÉN OMAR TORRES BARRERA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Noviembre, 2017

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
PARTÍCULAS Y ÓXIDOS METÁLICOS A ESCALA
NANOMÉTRICA POR MÉTODOS NO CONVENCIONALES
NATURALES

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS Y ÓXIDOS METÁLICOS A ESCALA NANOMÉTRICA POR MÉTODOS NO CONVENCIONALES NATURALES”, realizada por el alumno Rubén Omar Torres Barrera, con número de matrícula 1058192, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctorado en Ingeniería Física Industrial.

Aprobación de la Tesis:

Dra. Nora Elizondo Villarreal
Asesor de la Tesis

Dra. Elva Teresa Aréchiga Carvajal
Co Asesor de la Tesis

Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina
Co Asesor de la Tesis

Dr. Ernesto Torres López
Vocal

Dr. Manuel García Méndez
Vocal

Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar
Subdirector de Estudios de Posgrado
Centro de Investigaciones en Ciencias Físico Matemáticas
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas UANL

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

Agradecimientos

Por el apoyo brindado durante todo el tiempo que duro el programa doctoral le agradezco a mi asesora de tesis la Dr. Nora Elizondo Villarreal.

A mi co-asesora en la parte de biología la Dr. Elva Teresa Aréchiga Carvajal por las facilidades y la paciencia para poder laborar en conjunto

Al Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina co-asesor por su apoyo desde que era alumno de licenciatura.

A todo el personal del Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas, tanto académico, administrativo y de intendencia, ya que pude contar con ellos en todo momento.

A CONACyT por el apoyo brindado durante todo el programa.

Al Dr. César García del CICESE unidad Monterrey, por ayudarme con las caracterizaciones de AFM.

Al Dr. Edgar Mosquera de la Universidad de Chile, por dejarme colaborar con su grupo de investigación, así como a todos los que forman parte de él.

Al Dr. Joseba Orive por ayudarme con la interpretación de los difractogramas de rayos X.

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, 2017

A MI MADRE Y HERMANOS

Tabla de Contenidos

Parte	Página
ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.....	iii
Agradecimientos	iii
Tabla de Contenidos.....	v
APOYO VISUAL	ix
Lista de Tablas	ix
Lista de Figuras	x
Nomenclatura	xix
Ecuaciones.....	xx
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES.....	1
1.1 Nanociencia	1
1.2 Nanotoxicología	8
1.3 Ciencia Interdisciplinaria	10
1.4 Nanopartículas Metálicas por Medio de Biosíntesis (Green Chemistry).....	11
1.5 Métodos de Síntesis	13
1.5.1 Depósito químico en fase de vapor (CVD)	15
1.5.2 Deposito físico en fase de vapor (PVD).....	18
1.5.3 Molienda	19
1.5.4 Irradiación por Microondas	21
1.5.5 Poliol	22

1.5.6 Sol-Gel	25
1.5.7 Síntesis Hidrotermal/Solvotermal.....	27
1.6 Películas Delgadas	31
1.6.1 Fabricación de Películas Delgadas por Depósito de Solución Química.....	32
1.7 Técnicas de Caracterización.....	34
1.7.1 Espectroscopia	35
1.7.2 Difracción de Rayos X.....	45
1.7.3 Microscopia.....	51
1.8 Marco Teórico.....	61
1.9 Objetivo General	62
CAPÍTULO 2: SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ÓXIDO DE CERIO	63
2.1 Hipótesis.....	63
2.2 Objetivo.....	64
2.3 Experimentación	64
2.4 Resultados	69
2.4.1 Parámetros.....	69
2.4.2 Difracción de rayos x (DRX).....	69
2.4.3 Microscopia SEM.....	72
2.5 Conclusión	76
CAPÍTULO 3: PELÍCULAS DELGADAS DE PLATA Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS POR MEDIO DE BIOSÍNTESIS USANDO LAS HOJAS DE <i>PELARGONIUM ZONALE</i>.....	78
3.1 Hipótesis.....	78
3.2 Objetivos	79

3.3 Experimentación	79
3.4 Resultados	85
3.4.1 UV-VIS	85
3.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica.....	85
3.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	87
3.5 Conclusión	89
CAPÍTULO 4: NANOPARTÍCULAS METÁLICAS USANDO β -1-3 GLUCANA	
OBTENIDA DEL HONGO <i>USTILAGO MAYDIS</i>	
4.1 Introducción	90
4.2 Hipótesis.....	92
4.3 Objetivos	92
4.4 Experimentación	93
4.5 Resultados	96
4.5.1 UV Vis Espectroscopia.....	96
4.5.2 Microscopia de Transmisión de Electrones	98
4.6 Conclusión	99
CAPÍTULO 5: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS USANDO EL	
FRUTO DEL <i>CAPSICUM</i> COMO REDUCTOR.....	
5.1 Introducción	102
5.2 Hipótesis.....	105
5.3 Objetivo.....	106
5.4 Experimentación	106
5.5 Caracterización.....	108

5.5.1 UV Vis Espectroscopia.....	108
5.6 Conclusión	130
CAPITULO 6: CONCLUSIONES GENERALES	132
BIBLIOGRAFÍA	133
RESUMEN AUTOBIOGRAFICO	144

APOYO VISUAL

Lista de Tablas

TABLA 1	2
TABLA 2	65
TABLA 3	72
TABLA 4	74
TABLA 5	75
TABLA 6	94
TABLA 7	104
TABLA 8	105
TABLA 9	107
TABLA 10	130

Lista de Figuras

Figura 1. a) Tarjeta perforada, la cual contenía instrucciones, pero no almacenaba datos. b) Disco de 8 pulgadas con una capacidad de 80 Kbytes. c) Disco de 5.25 pulgadas con una capacidad de 1200 Kbytes. d) Disco de 3.5 pulgadas con distintas capacidades, dependiendo la versión.	4
Figura 2. Los 12 pasos de la “Green Chemistry” síntesis. ^[26]	13
Figura 3. Métodos de síntesis de nanopartículas, más comunes. ^[27]	14
Figura 4. Objetivos en común de los diversos métodos de síntesis para obtener nanopartículas.	15
Figura 5. Ilustración de un equipo de CVD.	16
Figura 6. Clasificación de métodos PVD. ^[32]	19
Figura 7. Funcionamiento de la molienda por bolas.	20
Figura 8. Formulas estructurales del el etilenglicol y el propilenglicol.	23
Figura 9. Estructura del PVP.....	24
Figura 10. Arreglo experimental del método polioli.....	25
Figura 11. Pasos del método sencillo Sol-Gel.	26
Figura 12. Diagrama de fases de agua, en el cual se muestra la zona donde la presión es mayor a 1atm; en esta zona se llevan a cabo dos tipos de modos de operación, el modo autógeno que es cuando en el sistema cerrado se encuentra un gas en equilibrio y la presión dentro de este sistema está dada directamente por la temperatura de una forma la cual es fiel a la figura. Sobre 374 °C el líquido no puede ser distinguido del	

gas, lo que complica su comportamiento, aun así muchas síntesis se llevan a cabo cerca de ese punto ^[47]	28
Figura 13. Definición de términos importantes para el proceso hidrotermal - solvotermal ^[49]	29
Figura 14. Ejemplo esquematizado de una autoclave, con recipiente de teflón y recubrimiento de acero inoxidable.	30
Figura 15. Métodos más usados para la fabricación de películas delgadas usando nanopartículas ^[50]	32
Figura 16. Proceso de inmersión para obtener películas delgadas.	33
Figura 17. Métodos de depósito de baño electroquímico, específicamente usados para soluciones químicas.	33
Figura 18. Algunos métodos de caracterización de los materiales.	35
Figura 19. Representación gráfica de la ley Beer-Lambert donde I_0 es la luz incidente, I es la luz refractada, c es la concentración de la solución y l es la distancia que recorre el haz de luz en el eje X, $\epsilon cl = A$, A es la absorción y ϵ el coeficiente de absorción molar.	40
Figura 20. Representación gráfica de la importancia de la concentración c en los análisis de absorbancia, las líneas rojas representan el plasmón obtenido.	40
Figura 21. El recuadro en rosa señala el área del espectro electromagnético que corresponde al Ultravioleta y al Visible, el cual tiene un rango de 10nm a 400nm para el ultravioleta y de 400nm a 750nm en el visible.	41
Figura 22. Funcionamiento básico del espectrómetro.	43
Figura 23. Conexión del espectrómetro a una computadora.	44

Figura 24. Experimento de difracción implementado por Max Von Laue en el cual algunos de los rayos X que inciden en el cristal lo atraviesan sin desviarse, pero algunos son dispersados los cuales se registran en una película y forman un patrón de difracción, el cual se relaciona con la distribución atómica interna del cristal.	47
Figura 25. En el inciso a) se puede observar un arreglo tridimensional de estructuras de NaCl, en b) se puede observar un arreglo en dos dimensiones, mostrando los planos y la relación de la distancia entre planos y en c) se muestra un diagrama de la ley de Bragg.	49
Figura 26. Tipos de microscopia.	51
Figura 27. Funcionamiento interno de un Microscopio Electrónico de Barrido.	53
Figura 28. Micrografía en SEM de partículas de oro, obtenidas por el método de síntesis polirol.	54
Figura 29. Funcionamiento interno de un TEM.	55
Figura 30. Micrografía que muestra átomos de plata dentro de una nanopartícula de plata. ^[96]	56
Figura 31. Principios de la Microscopia de Fuerza Atómica.	58
Figura 32. Topografía de depósito de oro en un sustrato de vidrio a) micrografía que muestra la topografía de la superficie en 2 dimensiones tomada en un área de 3.56µm b) representación en 3 dimensiones.	59
Figura 33. Descripción del funcionamiento del AFM	60
Figura 34. Diagrama de la rugosidad dada por el "software" del AFM de un depósito de AU en un sustrato de vidrio.....	60
Figura 35. Estructuras tetragonales propuestas, aluminato, silicato y fosfato.	63

Figura 36. Proceso de experimentación para la síntesis de CeO ₂ a escala Nanométrica.	67
Figura 37. Gráfica del patrón estándar de difracción de CeO ₂ . ^[73]	70
Figura 38. Resultado de la difracción a) usando fosfato de sodio tribásico, b) con silicato y c) aluminato	71
Figura 39. Micrografía SEM donde se muestran partículas regulares de óxido de cerio usando como mineralizador fosfato de sodio monobásico de una escala de 5 micrómetros.....	72
Figura 40. Micrografía SEM donde se muestran partículas regulares de óxido de cerio usando como mineralizador fosfato de sodio monobásico de una escala de 500nm. 73	
Figura 41. Micrografía SEM donde se muestran partículas regulares de óxido de cerio usando como mineralizador silicato de sodio a una escala de 1µm.....	74
Figura 42. Micrografía SEM donde se muestran partículas regulares de óxido de cerio usando como mineralizador aluminato de sodio a una escala de .5µm.	75
Figura 43. Pelargonium Zonale, una planta muy común en diferentes regiones del planeta.	79
Figura 44. Pasos a seguir para la obtención del extracto orgánico	80
Figura 45. Extracto de las hojas de geranio, sin filtrar.....	82
Figura 46. Arreglo experimental con sistema de reflujo para obtener partículas metálicas.....	82
Figura 47. Arreglo experimental para obtener películas delgadas de plata.	83
Figura 48. Películas delgadas de plata obtenidas con el método propuesto en esta tesis; a) Con parámetros mostrados en los párrafos anteriores, b) con la concentración doble	

de nitrato de plata en un recipiente igual al de a) y c) la concentración doble de nitrato de plata y en otro tipo de recipiente más angosto.	84
Figura 49. Representación de la caracterización de UV-VIS con el pico máximo en 429nm.....	85
Figura 50. Película delgada de Ag analizada en AFM rugosidad en a) 2D, b) 3D y c) histograma de rugosidad en un área de 10 μ m X 10 μ m.	86
Figura 51. AFM de una película delgada, mostrando la rugosidad en a) 2D, en b) 3D y c) un histograma de rugosidad en un área de 500 μ m X 500 μ m.	86
Figura 52. a) Micrografía TEM de los experimentos b) resultados de EDS los cuales muestran la composición de la muestra.	87
Figura 53. a) Micrografía TEM de los experimentos b) resultados de EDS los cual muestran la composición elemental de la muestra.....	88
Figura 54. Representación gráfica del hongo Ustilago Maydis.....	90
Figura 55. Estructura de Glucana β -1-3 Lineal, como polisacárido obtenido por Ustilago Maydis.	93
Figura 56. Esta imagen muestra las reacciones de las muestras con .001M de AgNO ₃ a) Muestra 1mL/25mL, b) Muestra 2 1mL/20mL, c) Muestra 3 1mL/15mL, d) Muestra 4 1mL/10mL, e) Muestra 5 1mL/5mL; con .001 M AgNO ₃ después de 24 horas. f) Muestra 1 1mL/25mL, g) Muestra 2 1mL/20mL, h) Muestra 3 1mL/15mL, i) Muestra 4 1mL/20mL, j) Muestra 5 1mL/5mL; con 480 horas.	95
Figura 57. El espectro UV-VIS de nanopartículas de plata con diferentes disoluciones de agua con beta-Glucana en su estado más puro. a) Muestra 1 1mL/25mL, con un máximo pico en el plasmón en 437nm, b) Muestra 2 1mL/20mL con un pico máximo en el plasmón en 477nm, c) Muestra 4 1mL/10mL con máximo pico de plasmón en	

479nm, d) Muestra 5 1mL/5mL con el máximo pico de plasmón en 473nm; todas las muestras se midieron a 624 horas de reacción con temperatura ambiente sin agitación magnética.	97
Figura 58. El espectro UV-VIS de coloides de plata con diferentes disoluciones de AgNO ₃ . a) .1M AgNO ₃ , b) .01M AgNO ₃ , c).001M AgNO ₃ , d) .001M AgNO ₃ con agitación magnética; todas con 1mL de agua desionizada/25mL beta-glucana relación a temperatura ambiente.	98
Figura 59. a) Micrografía TEM de nanopartículas de plata obtenidas por reducción de AgNO ₃ b) Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas de plata.	99
Figura 60. Molécula de capsaicina.	103
Figura 61. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO ₃ así como los porcentajes de disolución a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y de parámetro variable el tiempo.	109
Figura 62. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo de la molaridad .01M en AgNO ₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.	111
Figura 63. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO ₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5%.	113
Figura 64. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO ₃ así como el	

tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h..... 114

Figura 65. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile piquín como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO_3 así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y e) 6.25%..... 115

Figura 66. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile piquín como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO_3 así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h..... 116

Figura 67. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile piquín como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO_3 así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y e) 6.25%..... 118

Figura 68. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile piquín como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO_3 así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h..... 119

Figura 69. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile poblano como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO_3 así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y e) 6.25%..... 120

Figura 70. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile poblano como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO_3 así como el

tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 336h.....	121
Figura 71. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile poblano como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO ₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5%.....	123
Figura 72. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile poblano como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo de la molaridad .1M en AgNO ₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h	124
Figura 73. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile serrano como reductor, teniendo de parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO ₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y e) 6.25%.....	125
Figura 74. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile serrano como agente reductor y nucleante, teniendo de parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO ₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.	126
Figura 75. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile serrano como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO ₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y e) 6.25%.	128
Figura 76. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile serrano como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en	

AgNO₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a)
144h, b) 168h, c) 334h. 129

Nomenclatura

UV VIS – Espectroscopia UV-Visible

SEM – Microscopia De Barrido Electrónico

TEM – Microscopia de Transmisión de Electrones

AFM – Microscopia de Fuerza Atómica

DRX – Difracción de Rayos X

AgNO₃ – Nitrato de Plata

CeO₂ – Oxido de cerio

HAuCl₄ – Ácido Tetracloroaúrico (III)

NPs – Nanopartículas

Ag – Plata

PVP – Polyvinylpyrrolidone

nm – Nanómetros

μm – Micrómetros

Ecuaciones

Ecuación 1.1	37
Ecuación 1.2	37
Ecuación 1.3	37
Ecuación 1.4	37
Ecuación 1.5	38
Ecuación 1.6	38
Ecuación 1.7	38
Ecuación 1.8	38
Ecuación 1.9	39
Ecuación 1.10	39
Ecuación 1.11	49
Ecuación 1.12	49
Ecuación 1.13	50
Ecuación 1.14	50
Ecuación 1.15	57

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.2)$$

$$E = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

$$A(\varphi) = A_0(\varphi)e^{-i(\omega t - \varphi)} \quad (1.4)$$

$$\omega = \frac{c}{\lambda_n} \quad (1.5)$$

$$n^* = n + i\kappa \quad (1.6)$$

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (1.7)$$

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (1.8)$$

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l} \quad (1.9)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon c l = A \quad (1.10)$$

$$d = \frac{a_0}{5} \quad (1.11)$$

$$d_{h,k,l} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.12)$$

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1.13)$$

$$2\theta_{hk} = 2 \operatorname{arcsin} \left(\frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a_0} \right) \quad (1.14)$$

$$F = -kx \quad (1.15)$$

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1 Nanociencia

Los orígenes de esta se le pueden adjudicar a Richard Feynman; ya que en una reunión de la “American Physical Society” (APS) en 1959, presentó una idea inusual, que en su tiempo tuvo polémica, así como detractores, el nombre del trabajo presentado era “*There`s a plenty of a room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics*”^[1], en esta charla se cuestiona el motivo por el cual no se habían escrito los 24 volúmenes de la enciclopedia británica sobre la cabeza de un alfiler; partiendo de esa cuestión comienza a esbozar ideas futuristas para su época. Básicamente el proponía en este artículo, modificar las estructuras a nivel atómico para así tener aplicaciones futuristas; pero en esta lectura nunca uso la terminología Nanociencia o nanotecnología.

Primeramente se tiene que definir el prefijo “nano” para poder entender bien el concepto de nanopartículas y después de Nanociencia. Nano es un prefijo que indica que es una parte de algo es decir nanómetro es una parte de un metro, que a su vez es una parte de un kilómetro; nano caloría es una parte de una caloría que a su vez es parte de una kilocaloría, así homológamente para la cuantificación que requiramos; distancia, volumen, capacidad calorífica, temperatura, energía, etc. En nuestra vida estos prefijos han formado parte de nuestra vida cotidiana, con términos como kilómetro, metro, centímetro, caloría, kilocaloría, kilowatts, etc. (Véase la TABLA 1).

TABLA 1

ALGUNOS PREFIJOS

10^n	Prefijo	Símbolo	Escala	Decimal
10^{24}	Yotta	Y	Cuatrillón	1 000 000 000 000 000 000 000 000
10^{21}	Zetta	Z	Mil trillones	1 000 000 000 000 000 000 000
10^{18}	Exa	E	Trillon	1 000 000 000 000 000 000
10^{15}	Peta	P	Mil billones	1 000 000 000 000 000
10^{12}	Tera	T	Billón	1 000 000 000 000
10^9	Giga	G	Mil Millones	1 000 000 000
10^6	Mega	M	Millon	1 000 000
10^3	Kilo	K	Mil	1 000
10^2	Hecto	H	Cien	1 00
10^1	Deca	Da	Diez	1 0
10^0				1
10^{-1}	Deci	d	Décimo	.1
10^{-2}	Centi	c	Céntimo	.01
10^{-3}	Mili	m	Milésimo	.001
10^{-6}	Micro	μ		.000 001
10^{-9}	Nano	n		.000 000 001
10^{-12}	Pico	p		.000 000 000 001

Es muy común el uso de los prefijos; en el área de computación, su evolución va ligada con el uso de bits, con lo cual actualmente un infante puede hacerse común el

término “Terabyte” ya que en la actualidad los discos duros de almacenamiento se dan en esa medida, incluso la de los videojuegos; hace unos años era impensable esto ya que estos datos hace 17 años se manejaban en gigabytes como medida máxima (actualmente se usa en las capacidades de los USB Drivers) y anteriormente en la década de los 90’s aún se hablaba de megabytes; tu podías almacenar datos en disquete flexibles de 3 ½ pulgadas los cuales se podían adquirir en tres diferentes presentaciones: Baja Densidad que eran de 780 kilobytes, de Alta Densidad con una capacidad de 1.44 Megabytes y los de Densidad extra que eran de 2.88 Megabytes; si retrocedemos se fabricaron disquetes de 5 ¼ pulgadas el cual el de Alta Densidad tenía una capacidad de 1200 kilobytes, finalmente en nuestro conteo, en 1967 la empresa IBM introdujo los disquetes de 8 pulgadas los cuales tenían una capacidad de 80 kilobytes, la cual en la época actual repercutiría el almacenamiento de un documento de procesador de texto muy básico, con puro texto y de una cuartilla de extensión; inicialmente la capacidad de los equipos de cómputo era muy inferior a la de la actualidad, además prácticamente se ocupaba más espacio físico. Después surgió el disco compacto, el cual tiene un principio de funcionamiento similar a las tarjetas perforadas, así mismo surgieron otros dispositivos parecidos a los disquetes con mayor capacidad, pero opacados por los discos compactos, los cuales a su vez tuvieron otros formatos de más capacidad (DVD, BLUE RAY, etc.) y por último fue la memoria flash. Esto lo tomé como ejemplo ya que es un ejemplo muy claro y tangible para todos, ya que el tamaño disminuyó y la capacidad de almacenamiento aumento, y con esto se puede entender que al trabajar en escala nanométrica se pueden tener muchas mejoras e innovaciones en muchas cosas que se pueden usar día con día. (Véase la Figura 1, la

cual describe de manera gráfica la evolución de los dispositivos de almacenamiento de información digital).

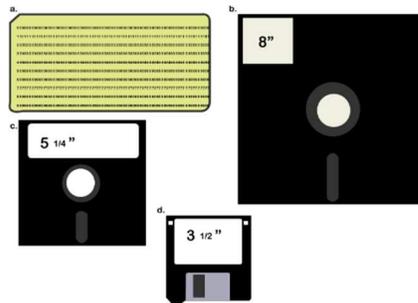


Figura 1. a) Tarjeta perforada, la cual contenía instrucciones, pero no almacenaba datos. b) Disco de 8 pulgadas con una capacidad de 80 Kbytes. c) Disco de 5.25 pulgadas con una capacidad de 1200 Kbytes. d) Disco de 3.5 pulgadas con distintas capacidades, dependiendo la versión.

Al pasar del tiempo poco a poco se ha ido decreciendo en el sufijo, es decir para una persona mayor de 40 años sin estudios especializados, le es difícil comprender el uso de micras como escala, de hecho se puede señalar como una escala para personas con una formación académica especializada, pero la gente que no cuenta con este tipo de formación académica solo comprende la escala mili; pasa igual con los nanómetros los cuales hace más de 30 años, era imposible imaginar que se pudiera pensar y trabajar en esta escala.

Es decir un nanómetro equivale al espesor de un cabello dividido 70 mil veces, lo cual es imposible verlo con nuestra capacidad de visualización, incluso un microscopio óptico no tiene la capacidad para poder visualizar algo de ese tamaño. (Más adelante se incluirá información acerca de lo que es la caracterización y los métodos para interpretar estas escalas).

En nuestro caso se trabaja con nanopartículas, las cuales básicamente son partículas pero de tamaño nano; para poder decir que estamos trabajando en una escala nanométrica se tiene que tener en alguna de sus dimensiones una medida de 1nm y máximo de 100nm.

Cabe señalar que las nanopartículas siempre han estado presentes tanto en la naturaleza, así como en aplicaciones desarrolladas por el ser humano; con el paso del tiempo y de los avances en esta área de investigación, se puede corroborar el uso de este tipo de partículas en épocas pasadas de la vida humana como por ejemplo la Copa de Licurgo que data del siglo IV, con la principal característica de reflejar o transmitir la luz, esto repercute directamente en el color del vidrio; al tratar de entender el fenómeno en este artilugio, se encontraron nano arreglos que contienen Au y Ag bajo unas condiciones especiales que justifican este fenómeno^[2] y los vidrios con efecto lustre, los cuales poseen una pequeña película de nanopartículas; los materiales que se usaban, el grosor de la película, entre otros parámetros dependían del área geográfica, de la época y de la civilización que los realizaba^[3], además se trató de explicar ciertos fenómenos de la naturaleza tanto en el reino animal, como en el vegetal; esto es muy importante ya que el ser humano siempre ha tratado de imitar a la naturaleza; ya que está demostrado que la naturaleza siempre busca gastar la menor energía posible en sus procesos, esto basándonos en el principio de mínima acción; esto va ligado al nano mundo ya que desde este punto de vista se puede dar explicación a ciertos fenómenos que están presentes en la naturaleza en sí; por ejemplo la flor de loto, la cual tiene propiedades de super hidrofobia, en un análisis se muestra que posee un arreglo de partículas en tamaño de micras, pero lo que provoca que tenga esta propiedad especial,

es que este tipo de arreglos que tienen valles y picos, está recubierta por nanopartículas de un material tipo cera^[4].

A demás se sabe de animales que poseen aditamentos en la escala nanométrica para tener ciertas ventajas tal es el caso del gecko que para adherirse a superficies, al extremo de su patas posee una especie de cerdas las cuales en escala de micrómetros, pero al final de estas tiene unos filamentos en la escala nanométrica las cuales son las causantes de la adhesión^[5], algunos animales tienen bacterias o nanopartículas magnéticas las cuales emplean para orientarse usando el campo magnético de la tierra; dichos organismos se denominan bacterias magnetostáticas las cuales básicamente son nanopartículas de Fe (hierro), Fe_3O_4 y Fe_3S_4 ^[6]. Este principio ha llamado la atención de científicos, los cuales buscan replicarlas artificialmente para tener este tipo de propiedades en diversas aplicaciones^[7].

Actualmente estas tienen muchísimas aplicaciones tanto en la industria eléctrica por ejemplo se sabe que un material dopado de ciertas nanopartículas puede mejorar de una gran manera sus propiedades de conducción eléctricas, como de resistencia.

Para muestra de las aplicaciones, se puede hablar de los dispositivos de almacenamiento de energía, los cuales se implementan en autos eléctricos, entre otras cosas y que son muy importantes para el uso de energías renovables, como en celdas solares o energía eólica. Actualmente los dispositivos EES (Electrochemical Energy Storage) como las baterías de Ion- Litio son muy populares tanto en investigación científica como en sus aplicaciones; pero como alternativa a las limitantes de estas, como el ciclo de vida y el rango de carga-descarga; se utilizaron las ventajas de la Nanociencia para crear polímeros nano estructurados con mejores propiedades eléctricas, mayor capacidad de retención de energía, etc. ^[8].

Estructuras de carbono tal como el fullereno C_{60} , el grafito o incluso los diamantes son usadas debido a sus propiedades físicas además de los rangos que poseen en las BAND GAPS; que presentan un menor costo son las que usan fullereno, además son flexibles y son ligeras, pero la eficiencia de conversión de energía comparados con los dispositivos fotovoltaicos inorgánicos.

“Bulk heterojunction” es un método eficiente para dejar a un lado esta problemática en él se generan acarreadores libres de carga y la carga que se trasfiere es posible en la interface del semiconductor. El aceptor que es el que ocupa el orbital molecular más grande recibe electrones desde la banda de conducción desde el semiconductor que funge como donador.

Se trabajó con nanodiamantes para tener el papel de semiconductores tipo P y las estructuras de fullereno por su parte son el conductor tipo N; formando dispositivos de estructuras híbridas, las cuales cambiaron sus propiedades por las nanoestructuras. ^[9]

Por otro lado se tiene reportado el uso de nanotubos de carbono para fortalecer ciertos materiales, tales como caucho para llantas, entre otros.

La industria de la construcción se vio beneficiada ya que al aumentar la resistencia de los materiales; los nanotubos de carbono cuando los mezclan con cemento (que es el principal material de construcción) pueden incrementar hasta 50 veces su capacidad de resistencia.

Además en materiales como el hormigón se aprovecha la capacidad de conducción eléctrica que adquiere el mezclarlo con nanotubos de carbono. ^[10]

Estos son solo algunos ejemplos de las ventajas de usar nanotecnología, a estas se les suman las aplicaciones en el área de la medicina, las cuales van desde métodos de curación hasta la fabricación de pomadas y otros medicamentos; el uso de esta ayuda

a incrementar propiedades de los materiales; ya que a los materiales que son dopados con nanopartículas pueden adquirir de manera ventajosa las propiedades de dicho material ya que a esta escala pueden poseer otras propiedades termodinámicas, ópticas, eléctricas, dureza, rigidez, elasticidad; y si se conocen cuáles son las propiedades que se buscan puede ser muy ventajoso.

1.2 Nanotoxicología

Primero tendríamos que definir toxicología, que se refiere a todo lo nocivo generado por sustancias químicas; es toda una ciencia que se encarga de estudiar los efectos nocivos para la salud provocados por estas sustancias que pueden ser tóxicas en menor o mayor cantidad.

La nanotecnología es el estudio de la toxicidad de los nanomateriales, las nanopartículas y los nanocompositos.

Debido a los efectos cuánticos del pequeño tamaño y la gran superficie en relación al volumen, los nanomateriales tienen propiedades únicas en comparación con sus propiedades cuando son más grandes.^[11]

Los nanomateriales, incluso cuando se hacen de elementos inertes como el oro, se vuelven muy activos en dimensiones nanométricas. Los estudios nanotoxicológicos tienen por objeto determinar si son perjudiciales, y en qué medida estas propiedades pueden ser una amenaza para el medio ambiente y para los seres humanos^[12].

Las nanopartículas comprenden tamaños inferiores a los 100 nm de diámetro (aproximadamente), y pueden ser divididas en nanopartículas derivadas de combustión (como el hollín del diésel), nanopartículas fabricadas (como los nanotubos de carbono)

y nanopartículas de origen natural (de las erupciones volcánicas, química atmosférica, etc.). Las nanopartículas típicas que se han estudiado son: el dióxido de titanio, alúmina, óxido de zinc, negro de carbón, los nanotubos de carbono, y los "nano-C60".

Algunas nanopartículas parecen ser capaces de trasladarse de su sitio de deposición a sitios distantes, tales como la sangre y el cerebro. Esto ha dado lugar a un cambio radical en la forma de ver a la sustancia xenobiótica en esta subdivisión de la toxicología ^[13]. Por ejemplo, en lugar de limitarse a los pulmones, las nanopartículas no solo pueden provocar alguna inflamación local, sino que pueden traspasar los alveolos de los mismos y pasar al torrente sanguíneo, y de allí pueden ir a cualquier parte del cuerpo. El pulmón se compone de dos partes bien diferenciadas: vías aéreas (transportan el aire hacia dentro y fuera de los pulmones) y los alvéolos (áreas de intercambio de gases muy irrigadas sanguíneamente). Las vías respiratorias son una barrera relativamente robusta, ya que un epitelio, protegido con una capa viscosa de mucosidad, impide que haya contacto de los gases que entran (y demás partículas en suspensión) con el torrente sanguíneo. En el área de intercambio de gases, la barrera entre la pared alveolar y los capilares, es muy delgada. El aire en el lumen de los alvéolos es sólo 0,5 micras de distancia del flujo de sangre. La gran área superficial de los alvéolos y el intenso contacto aire-sangre en esta región hace que los alvéolos estén menos protegidos contra los daños medioambientales si se compara con las vías respiratorias.

La nanotoxicología ha revolucionado la toxicología, ya que además de efectos locales como la mayoría de tóxicos, puede llegar a sitios insospechados antes, debido al pequeño tamaño que tienen. ^[14]

1.3 Ciencia Interdisciplinaria

La tendencia de la ciencia actual es de carácter multidisciplinario, es decir para lograr tener más alcance en las investigaciones; es de trascendental importancia tener el punto de vista desde otras áreas de la ciencia para poder tener muchas y diferentes respuestas a las preguntas que se van formulando conforme la investigación siga avanzando, y llegar al punto donde se debate con la opinión de expertos en las diferentes disciplinas.

En esta tesis se presentan diversos métodos de síntesis de nanopartículas los cuales son alternativos, es decir se sabe que una de las problemáticas que se tienen en las síntesis, tanto física como química de nanopartículas es la cantidad de energía que se utiliza para lograr obtener nanopartículas con propiedades deseadas, esto significa un incremento en el presupuesto, además de que muchas veces el experimento no puede ser escalable, es decir que se aplique a situaciones de procesos industriales, médicos por mencionar algunos.

Los métodos que se presentan en este documento fueron propuestos desde una perspectiva multidisciplinaria, detrás de estos se encuentra la experiencia de expertos en inmunología, química, física, biología, fisicoquímica, ingeniería con participación en capítulos específicos de esta tesis.

1.4 Nanopartículas Metálicas por Medio de Biosíntesis (Green Chemistry)

La Nanociencia y la nanotecnología son un campo de estudio que está en crecimiento de una manera exponencial, debido a sus aplicaciones en la tecnología, en el área médica, materiales nanoestructurados, etc.

La biosíntesis es una manera alternativa de sintetizar materiales, esta busca obtener los materiales de una manera amigable con el ambiente, al utilizar elementos biológicos para llevar a cabo las reacciones de reducción y nucleación para obtener los nanomateriales; existen diversas investigaciones de este tipo donde se obtienen nanopartículas usando extractos de plantas como por ejemplo *Rosa Berberifolia*, *Geranium Maculatum*, *Aloe Barbadensis*, *Curcubita Digitata*^[15], *Chenopodium album*^[16], la pulpa de *Beta vulgaris subsp. vulgaris var. altissima*^[17], extracto de pera^[18], *Tanacetum vulgare*^[19], *Jatropha Curcas*^[20], jugo de limón^[22], hongos^[23,24], etc.; este camino para obtener nanomateriales tiene ventajas en comparación con el método químico y físico ya que no se necesitan altas presiones, tiene bajo costo, ocupa un mínimo de energía, de tiempo, bajas temperaturas y reactivos no tóxicos^[25].

Como es sabido los principales métodos de síntesis de nanopartículas recaen en el método Físico y el método Químico; básicamente un método de síntesis Físico es ir dividiendo el material hasta obtener nanopartículas, las ventajas de este, es que se obtiene gran cantidad de material, uniformidad y mucho ordenamiento; estos parámetros hacen que sea la mejor opción para poder tener una aplicación escalable, pero por otro lado se requieren de equipos especializados los cuales son muy costosos de adquirir y darles mantenimiento sumando estos dos parámetros aumenta el costo de producción y por ende de aplicación, debido a esto tienen una limitante ya que no

cualquiera cuenta con los recursos económicos para realizar estos tipos de métodos. A esto se le suma el uso de mucha energía, en contra de una de las principales formas en que actúa la naturaleza, la cual nos dice que se requiere la menor cantidad de energía posible para realizar un trabajo. Aunado a lo ya mencionado se le agrega el costo extra que se requiere para generar tal cantidad de energía. En contraste con los métodos químicos que llegan a ser más económicos y más precisos, por tal motivo en muchos casos se requiere de gente especializada en el tema y con experiencia en síntesis. Estos métodos gastan menos energía que los métodos físicos, y requiere equipos menos especializados, pero tiene unas desventajas como lo son el uso de soluciones acuosas a base de ácidos, o el uso de reactivos químicos peligrosos para el medio ambiente e incluso para el ser humano, generan residuos peligrosos que incluso para desecharlos se requiere de un servicio especializado para controlarlos, y desecharlos.

En esta tesis dichos reactivos naturales se utilizaron como agentes reductores, agentes estabilizadores y nucleantes de una sal metálica. Las reacciones que se llevan a cabo por este método nos permiten obtener nanopartículas metálicas con un control de tamaño y dejan un residuo más fácil de tratar. Además estos métodos tienen un gasto menor de energía por ende resultan ser más económicos que los métodos antes mencionados.

Esta tesis propone la implementación de este tipo de síntesis, pero buscando utilizar la menor cantidad de energía posible, y solo utilizando el material necesario, incluso para lograr abarcar los 12 pasos de la llamada “Green Chemistry” síntesis ^[26].

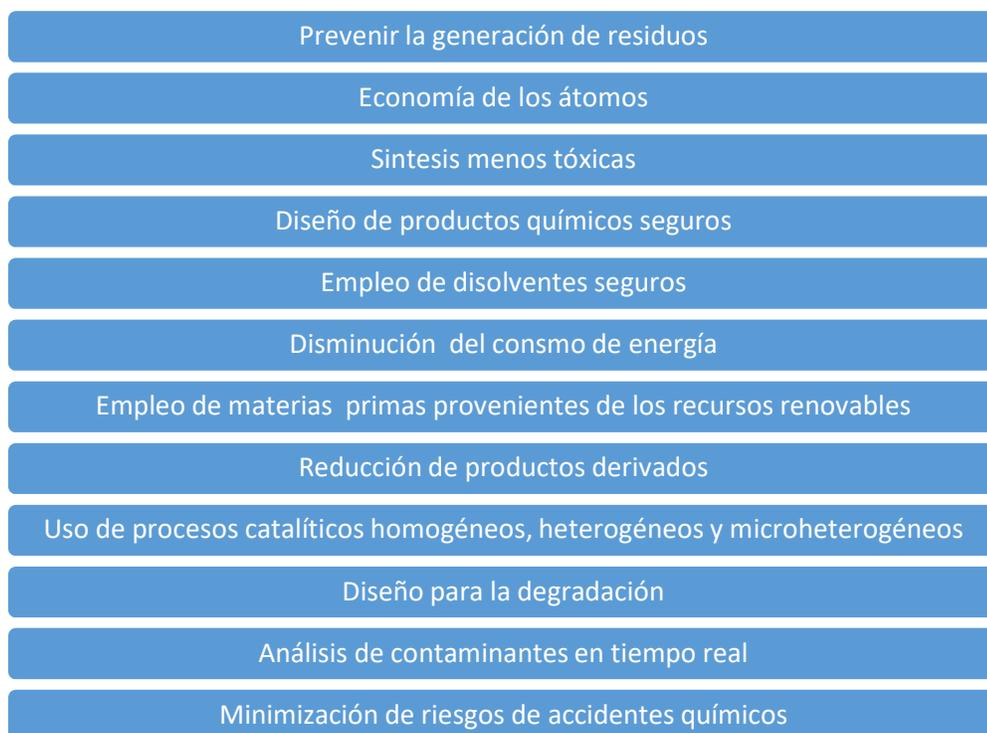


Figura 2. Los 12 pasos de la “Green Chemistry” síntesis. [26]

1.5 Métodos de Síntesis

A continuación se mencionaran algunos de los muchos métodos de síntesis existentes, primeramente se pueden dividir en top-down (de arriba hacia abajo) y bottom-up (de abajo hacia arriba); una subdivisión de estos sería la fase líquida o la fase sólida. (Véase Figura 3).

Top-Down	Sólidos	Trituración	En Seco Húmedo
	Bottom-up	Sólidos	Metodos Químicos
Metodos Físicos			PVD <ul style="list-style-type: none"> • Plasma • Calor Inducido • Hidrólisis por flama • Haz de electrones • Láser • Haz Molecular Epitaxial
Líquidos		Fase Líquida	Reducción Química <ul style="list-style-type: none"> • Polyol • Ácido Orgánico • Borohidrato de sodio • Azúcar Reducción de manera indirecta <ul style="list-style-type: none"> • Fotoreacción • Rayos Gamma • Ondas Ultrasónicas • Plasma Líquido Secado por spray Pirólisis por spray Hidrotermal Supercrítico
		Métodos de Sedimentación	Sol-Gel/Gel-Sol co-Precipitación Precipitación Alcalina Hidrólisis Química Coloidal

Figura 3. Métodos de síntesis de nanopartículas, más comunes. [27]

Como ya se mencionó antes, en esta tesis se busca la obtención de nanopartículas con métodos alternativos, pero para poder proponer algo así, se tiene que tener una serie de conocimientos acerca de los métodos tradicionales; ya que los métodos

propuestos son de la unión de dos métodos, o simplemente un método modificado, en los siguientes puntos se tiene una explicación breve de algunos de los métodos de síntesis más usados.

Todos los métodos tienen el fin común, pero lo realmente trascendente y que todos los métodos tienen en común, dejando de lado los costos se mencionan la Figura 4^[27].

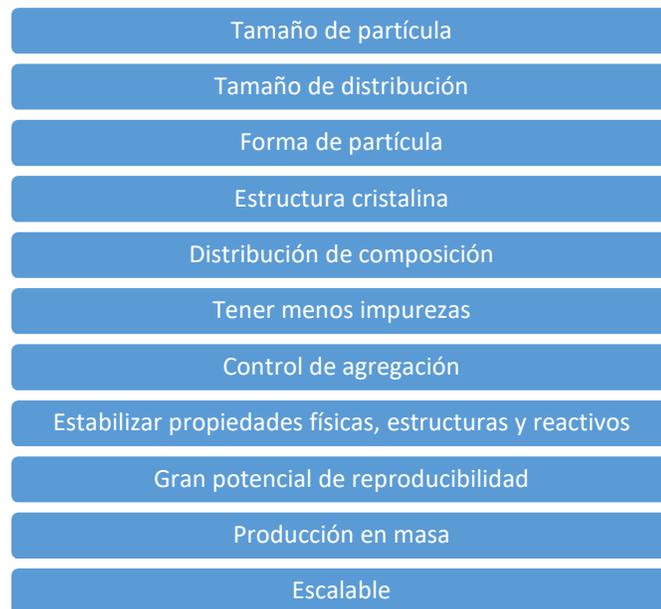


Figura 4. Objetivos en común de los diversos métodos de síntesis para obtener nanopartículas.

1.5.1 Depósito químico en fase de vapor (CVD)

Como su nombre lo indica es un proceso de síntesis químico, el cual es muy preciso y debido a que lleva reacciones con gases volátiles, se puede decir que este proceso es de alta pureza; la mayoría de las veces es para obtener depósitos en películas delgadas

pero también se pueden obtener nanopartículas a granel de alta pureza, las cuales se pueden tener en polvo, además se pueden obtener composites.

Este método en un modo sencillo de explicar que consiste en meter un flujo de un gas a un reactor, y este dentro de él puede contener uno o dos materiales calentados; es justo aquí donde ocurren las reacciones químicas entre estos dos reactivos, las cuales repercuten en el resultado del material que se busca; esto quiere decir que como parámetros principales tendremos temperatura y presión; que a su vez requieren de energía.



Figura 5. Ilustración de un equipo de CVD.

Entre los parámetros que se pueden manipular además de los ya mencionados con anterioridad, está la velocidad de flujo y la mezcla de los gases.

Hay ciertas condiciones para elegir las reacciones químicas:

- El precursor tiene que ser volátil
- Las reacciones tienen que poder terminar en un depósito sólido esto significa que la energía libre de Gibbs puede ser negativo ($\Delta G < 0$)

Dentro de este método de síntesis se engloban métodos de síntesis muy específicos, como la pirólisis, la cual se basa en elevar la temperatura para descomponer un gas y a su vez se obtiene un sustrato de ésta; reducción se usa hidrógeno a altas temperaturas para reducir haluros, carbonylhaluros, y oxyhaluros; oxidación en la cual se usa oxígeno con la intención de producir óxidos; formación de compuestos en este se pueden obtener nitruros, carburos o compuestos de boro en películas; dismutación la cual básicamente son reacciones redox en las cuales existen dos valores de valencia de un metal en dos diferentes temperaturas estables y la suma de potenciales de los correspondientes pares redox es mayor de 0, cuando sucede esto un metal sólido puede ser depositado en el sustrato, aunado se requiere una transferencia de masa de caliente a frío; Transferencias reversibles en las cuales la temperatura juega un papel primordial en el resultado obtenido.

En las ventajas que se tienen de este método, esta que se pueden obtener películas de materiales que son difíciles de evaporar, los experimentos se pueden reproducir de manera sencilla al poder controlar los parámetros, se pueden obtener grandes cantidades de materiales y se pueden obtener películas epitaxiales.

Sus desventajas son que: ocupa altas temperaturas, los procesos son muy complejos, y se usan gases corrosivos o tóxicos. El costo del equipo depende de las especificaciones que se requieran, pero en un rango de precio se estima de US \$2,100-43,000^[28], a esto se le tiene que sumar la instalación, los tanques de gas, los controladores de flujo de los tanques, las mangueras además de la energía eléctrica requerida para que el horno llegue a altas temperaturas, se le agrega el mantenimiento y las reparaciones en caso de ser necesarias; los costos al tener un equipo mandado a construir baja el costo, pero para reacciones de química fina no se recomienda.

Este método es ideal para la síntesis de nanotubos de carbono ^[29], además por medio de co- pirolisis se busca el reciclaje de polietileno de baja densidad y el polipropileno^[30], así mismo se tiene reportada la cinética de la pirolisis del propileno^[31], se ha sintetizado grafeno con diferentes materiales usados como sustrato, y con varios precursores de carbono, se reporta que el sustrato de cobre es el mejor para obtener capas sencillas de grafeno debido a la absorción que tiene con los átomos de carbono^[32].

1.5.2 Deposito físico en fase de vapor (PVD)

Este proceso es similar al anterior, pero no lleva ninguna reacción química que tenga producto; pueden ocurrir algunas reacciones pero en las cuales no se afecta al producto adquirido.

Este proceso consta de calentar un material, llevarlo a la condensación y depositarlo en el sustrato, esta explicación es a groso modo y de manera sencilla, este método se trabaja en el vacío, al contrario de CVD, en el cual el vacío es opcional.

Las desventajas que se mencionan en este método son las altas temperaturas que maneja, que hay ciertos materiales que son difíciles de evaporar y que en ocasiones se presentan dificultades para los depósitos en el sustrato.

Este método tiene otras opciones más complejas, que solo la evaporación a continuación se presentan las siguientes:

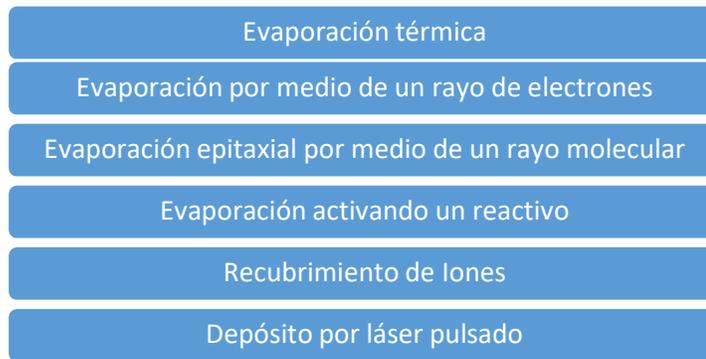


Figura 6. Clasificación de métodos PVD. ^[32]

Los métodos de evaporación se pueden categorizar por la energía que se emplea para lograrlo, esto es de suma importancia ya que ciertos materiales no logran ser evaporados con determinada fuente de energía, por ejemplo el método común de evaporación el cual consta básicamente de calentar el material por medio de una corriente eléctrica muy grande, esto está limitado a ciertos materiales como C, Cr, Fe, Mo, Ni, Pd, Rh, Ti, Al. ^[33]

Como lo dice su nombre el PVD es un método físico y el CVD es un método químico, su principal diferencia es el proceso con que se efectúa.

1.5.3 Molienda

La molienda mecánica es un proceso de síntesis que recae en la categoría de métodos físicos aunque con el método de altas energías puede haber reacciones químicas, este proceso consta de reducir el material, en una bola de molienda mecánica,

para grandes escalas, este es el método más económico^[34]. (Véase la Figura 7 para ver su funcionamiento de manera ilustrada).

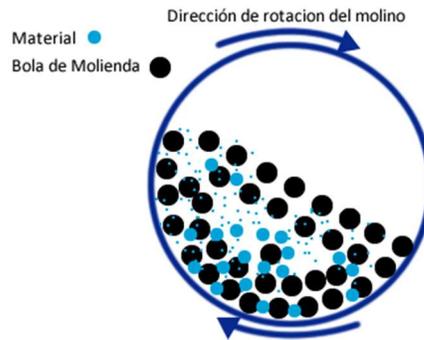


Figura 7. Funcionamiento de la molienda por bolas.

La versatilidad de este método se refleja en la calidad de los equipos, ya que existen de uso industrial los cuales tienden a parecerse a una mezcladora de cemento, y los hay ya más especializados para los laboratorios, incluso equipos muy sofisticados como lo son los de altas energías.

La cinética va a depender del material, y el resultado final va de la mano de parámetros como el tipo de molino, la temperatura a la que se encuentra, el tiempo de molienda, la velocidad en que es molida, el tamaño de las bolas de molienda, etc.

La molienda con bolas, se puede dividir en la simple y la de alta energía, en la de altas energías se pueden tener incluso reacciones químicas, es por periodos de tiempo mayores, se puede tener una atmósfera en vacío o incluso con gases, en esta se reportan cambios en las estructuras, y se puede tener una temperatura controlada, algo que no sucede con el método tradicional de molienda por bolas.

Nanopartículas o nanocompositos basados en Al, Mg, Co, Cu, Ni, Ti, C, son los que más se han trabajado con este método; la principal ventaja de este método son los parámetros controlados, ya que debido a eso se pueden obtener diferentes fases y se tiene poco riesgo de obtener un resultado contaminado; un reto es obtener materiales por este método a temperatura ambiente ya que por diversos factores sobre todo por las colisiones dentro del dispositivo se aumenta la temperatura ^[35].

En cuanto a costos un equipo de .4L de capacidad está en un rango de 1000 a 2000 USD dependiendo de los accesorios requeridos, y del voltaje que se ocupa para su funcionamiento ^[36]. Los equipos de altas energías por ende son más costosos, pero con un mejor desempeño, en este caso para tener materiales de menor tamaño e incluso especializado.

1.5.4 Irradiación por Microondas

Este método de síntesis fue muy prometedor hace ya algunos años, ya que una de sus principales ventajas es que el tiempo en el que se llevan a cabo las reacciones es muy corto, por ende la energía utilizada durante el tiempo que toma realizar la síntesis es muy poca, comparada con otros métodos ^[37].

El reactor que se utiliza para la síntesis por microondas provee un control sobre los parámetros de manera excelente, la mezcla que ocurre durante la reacción la cual involucra una elevada presión, así mismo una alta temperatura, esto hace que sea reproducible totalmente. Además de la ventaja de la rapidez en que se llevan a cabo los experimentos, se agrega que el tipo de calentamiento; el cual es irradiado por microondas a diferencia de los métodos convencionales de calentamiento, este se lleva

a cabo de manera uniforme sobre los reactivos y puede calentarlos más allá del punto de ebullición a altas temperaturas^[38].

Otra de las ventajas de este método, es su sencillez para realizar los experimentos ya que usualmente este tipo de equipos va acompañado de un "software" de computadora, muy amigable.

Incluso se puede decir que un aspecto importante es el "software", y entre más sencillo es más costoso, ya que para llegar a esto se requiere el uso de algoritmos especializados que requieren de un trabajo de ingeniería de "software" muy sofisticado. El costo de los equipos está en un rango aproximado que va desde los 4000USD a los 40000USD^[39].

1.5.5 Poliol

La versatilidad de este método se da gracias a que se pueden tener diferentes morfologías y tamaños, además el poliol sirve como solvente y agente reductor^[40].

Este método comúnmente se utiliza para obtener nanopartículas metálicas, agregándole una sal metálica a la solución polimérica, esto genera una reducción de la sal metálica de manera exógena, ya que la solución polimérica funciona como agente reductor y estabilizador, esto repercute directamente en el control de formación de las nanopartículas y la estabilidad de dispersión^[41].

Comúnmente la solución polimérica son alcoholes polyhídricos conocidos como α -diols como por ejemplo 1,2-ethanediol comúnmente llamado Etilenglicol, 1,2-propanediol conocido como propilenglicol o etherglycols, como el dietilenglicol o el trietilenglicol^[42]. Vease en la siguiente ilustración grafica sus fórmulas estructurales.

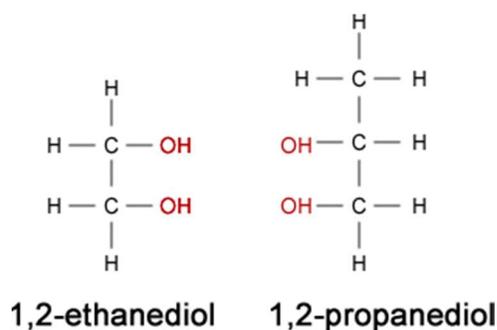


Figura 8. Formulas estructurales del el etilenglicol y el propilenglicol.

Cuando esta solución es calentada al punto de ebullición y además es agitada, comienza la reducción, la temperatura varía de acuerdo de la solución polimérica que se utilice.

La temperatura y la agitación son los dos parámetros principales para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas, la cual consta de dos pasos, la nucleación y el crecimiento. La nucleación se lleva a cabo de manera escalonada, esta etapa es donde se forma el núcleo.

Después comienza la etapa de crecimiento, aunque puede ser que la nucleación no haya sido uniforme y ciertas partículas, se desfasen en el tiempo. El resultado final depende principalmente de los dos parámetros antes mencionados, debido a estos, se pueden obtener diferentes morfologías, tamaños, forma, grado de agregación. Para evitar aglomeraciones en la síntesis de metales nobles se agrega un agente de protección a la solución polimérica comúnmente polivinilpirrolidona (PVP) ^[43] (Véase la Figura 9) o un surfactante ya sea ácido oleico ^[44] o ácido láurico.

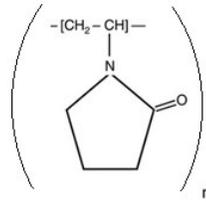


Figura 9. Estructura del PVP.

Con este tipo de síntesis se pueden tener resultados muy finos, pero tiene la desventaja de que para realizarlo se ocupa más material de lo que se obtiene como resultado, esto hace que no sea conveniente al momento de que se desea escalar el procedimiento. A parte de los parámetros como lo son temperatura y agitación (el cual varía dependiendo de las revoluciones que se le den al agitador magnético), se tiene el cómo se lleva a cabo la solución de poliol, que polímero utilizas, el tipo de condensador, el cómo controlas la temperatura en este tipo de sistemas, en caso de usar PVP o ácido se tiene que ver la calidad de estos, o en el caso del PVP cuantas partes por millón son ideales para la síntesis, sumándole que al final el lavado y el tratamiento de los resultados obtenidos puede ser tedioso. A continuación se muestra el arreglo y un ejemplo de crecimiento.



Figura 10. Arreglo experimental del método poli-ol.

1.5.6 Sol-Gel

Este método es una forma de obtener nanopartículas, principalmente óxidos metálicos, forma parte de un método líquido por cimentación; para entender este método de síntesis es necesario definir lo que es un coloide, un coloide se puede definir como una suspensión, en la cual se tienen partículas pequeñas suspendidas en un líquido, las partículas tienen un rango de tamaño de 1nm a 1000nm aproximadamente, esto significa que las fuerzas de gravedad las cuales dependen de la masa, son despreciables y las interacciones de corto alcance.

Este método consta de dos partes las cuales cumplen con un espacio físico y al momento de interaccionarlas, la reacción de estos dependiendo de la temperatura principalmente dará como resultado las partículas deseadas; las partes a las que se refiere son el SOL y el GEL.

El SOL se puede definir como una solución coloidal donde hay partículas o polímeros suspendidos en un líquido o este puede ser un AEROSOL lo cual se define

como partículas o polímeros suspendidos en un gas. Por otro lado una EMULSIÓN se puede definir como una suspensión de un líquido agregado por medio de gota por gota en un líquido. Cualquiera de estas formas de coloides se puede utilizar para obtener las partículas deseadas.

Un GEL consiste en una red tridimensional, en una red de Gel coloidal consta de la aglomeración de partículas coloidales por otro lado un Gel polimérico consta de una subestructura polimérica a la cual se le agregan partículas sub coloidales. Este Gel consta de ser una semimasa la cual se consigue en cuanto la parte líquida y la parte sólida forma la red tridimensional antes mencionada.

Al tener la fase de gel ya se han formado otros tipos de enlaces como Metal-Oxígeno-Metal o Metal-Hidróxido-Metal, el siguiente paso es eliminar la fase líquida de este gel por métodos de tratamiento térmico como lo es la calcinación. En la Figura 11 se representa de manera simple la forma más sencilla de este método, ya que puede haber ciertas variaciones de este, con el propósito de tener resultados más finos y más exactos.

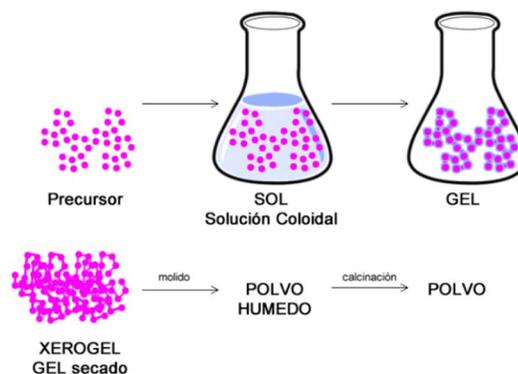


Figura 11. Pasos del método sencillo Sol-Gel.

La versatilidad de este método se ha puesto a la vanguardia de la investigación, como por ejemplo de los ya tradicionales materiales obtenidos, este método se ha implementado para obtener materiales multifuncionales, este tipo de materiales es un compuesto donde cada uno de los materiales que los componen aporta las propiedades de los materiales de manera individual ^[45].

Los materiales que se obtienen a través de este método de síntesis, además de que son homogéneos y que se tiene un gran control en el tamaño y en la forma, con las ventajas de este método, como lo es la porosidad controlada, que son inertes químicamente incluso las capacidades mecánicas que se pueden adquirir, lo hacen ideal para aplicaciones tecnológicas, como la construcción de biosensores, materiales láseres e incluso para la entrega retardada de alguna droga de un medicamento ^[46].

Un método relativamente económico, pero aun así tiene un gasto energético ya que necesita temperaturas de los 200°C a los 600°C, esto quiere decir que adicional al gasto energético se necesita un buen horno para poder cerciorarse de tener un material cristalino y no amorfo.

1.5.7 Síntesis Hidrotermal/Solvotermal

El método solvotermal o también conocido bajo el nombre de hidrotermal cuando se utiliza agua, se utiliza principalmente para obtener material inorgánico de forma cristalina, en este método se crea una disolución, del material inorgánico en un medio líquido, se eleva la temperatura de esta dentro de un reactor especial y esto a su vez eleva la presión; de esta manera se lleva a cabo la cristalización. Los principales

parámetros entonces es temperatura, presión y volumen, a continuación se muestra el diagrama de fases del agua con el principal objetivo de que se entienda la importancia que juega la parte acuosa en este método, debajo de los 100°C la presión es debajo de 1 bar y sobre la temperatura en la que se hierve el agua es el rango de presión donde el método hidrotermal es óptimo [47].

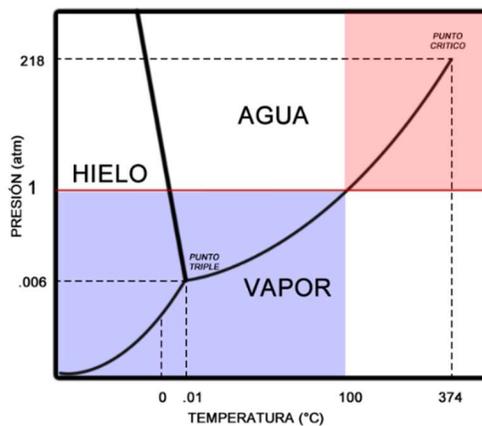


Figura 12. Diagrama de fases de agua, en el cual se muestra la zona donde la presión es mayor a 1 atm; en esta zona se llevan a cabo dos tipos de modos de operación, el modo autógeno que es cuando en el sistema cerrado se encuentra un gas en equilibrio y la presión dentro de este sistema está dada directamente por la temperatura de una forma la cual es fiel a la figura. Sobre 374 °C el líquido no puede ser distinguido del gas, lo que complica su comportamiento, aun así muchas síntesis se llevan a cabo cerca de ese punto [47].

Cuando la temperatura es mayor a los 374°C se entra en el punto crítico del agua, las propiedades de los materiales que son agregados a la autoclave junto con el agua, comienzan a cambiar algunas de sus propiedades drásticamente, sobre todo la constante dieléctrica y la solubilidad que son de trascendental importancia para este método [48].

Bajo el mismo principio de funcionamiento se pueden utilizar otros medios acuosos, incluso se pueden utilizar aditivos. A continuación se presenta una terminología para poder comprender algunos términos en el proceso hidrotermal/solvotermal ^[49].

Precusores	Reactivos en forma de solución, gel y/o suspensión
Mineralizadores	Aditivos que pueden ser orgánicos o inorgánicos, estos van en altas concentraciones (10M) y su principal función es controlar el pH de la solución
Aditivos	Pueden ser orgánicos o inorgánicos y se emplean en concentraciones muy bajas, estos ayudan a promover la dispersión de las partículas o manejar la morfología del cristal

Figura 13. Definición de términos importantes para el proceso hidrotermal - solvotermal ^[49].

El uso de altas temperaturas y presiones para llevar a cabo este proceso de síntesis, implica que este proceso utiliza un recipiente especializado en el cual se lleva a cabo este proceso, dichos recipientes deben soportar las condiciones antes mencionadas para esto se utilizan recipientes de presión, reactores sellados mejor conocidos como autoclaves y bombas de alta presión. En general estos constan de varios filtros de seguridad, para que estas no exploten al ser sometidas a las condiciones extremas de alta temperatura y alta presión, aunado a que este consta de un recipiente de un material especial el cual debe tener la propiedad de que no reaccione durante el proceso, además de todos sus aditamentos de seguridad, este debe ser sencillo de armar y desarmar. En

la siguiente imagen se recrea una autoclave con su recipiente interno fabricado en teflón, y la parte exterior está fabricada con acero inoxidable.

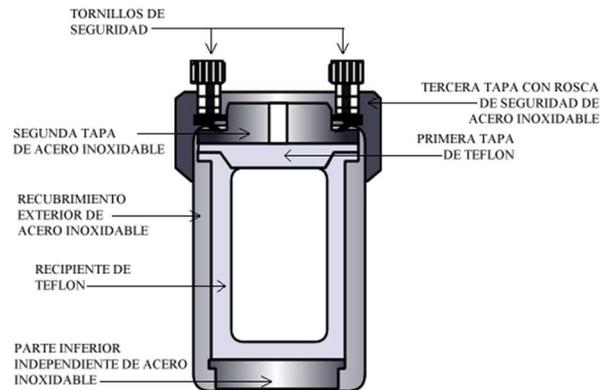


Figura 14. Ejemplo esquematizado de una autoclave, con recipiente de teflón y recubrimiento de acero inoxidable.

El teflón empleado para este tipo de reactores no es el comercial, si no uno especializado el cual tiende a deformarse a mayor temperatura.

La formación de las partículas por este proceso así como en otros de los antes mencionados se lleva a cabo por dos pasos: la nucleación y el crecimiento.

Una de las ventajas de este método, es la versatilidad que se puede tener en el material resultante, teniendo un perfecto control de síntesis y morfologías, se pueden obtener polvos, fibras o cristales; esto se agrega a que el material resultante se obtiene bajo condiciones como temperatura, presión y cierto volumen, lo cual hace que resulten nanopartículas metálicas más fácilmente con una buen distribución de tamaño que por otros métodos, se tiene menos gasto de energía y el material necesario es

sustancialmente más económico que en algunos métodos, sumándole que es un método con el cual se puede trabajar en conjunto con otros métodos.

1.6 Películas Delgadas

En uno de los siguientes capítulos se tratará la síntesis de lo que es una película delgada, por lo que es de trascendental importancia tener en claro la definición de estos, así como algunos métodos para su fabricación. Se entiende por películas delgadas a capas de material, con un espesor en este caso, a escala nanométrica, como se señaló antes que en una de sus dimensiones esté en el rango de 1 a 100 nanómetros; si vemos el sistema como un eje de coordenadas (x,y,z) , donde 'x' y 'y' son las dimensiones de la superficie y 'z' es la dimensión de la profundidad, entonces 'x' y 'y' pueden ser de tamaño infinito, y 'z' se da en un rango de 1-100 nm. Este tipo de recubrimientos se utiliza principalmente para mejorar las propiedades de un sólido; propiedades como la dureza, la conductividad eléctrica, propiedades ópticas, resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión, solo por mencionar algunas.

Generalmente se utiliza el vacío en la fabricación de las películas delgadas lo cual repercute en que se tengan ciertas ventajas, sobre todo en que el experimento realizado sea totalmente reproducible es decir en sus parámetros como en el recubrimiento obtenido ya que este tendrá todas las propiedades obtenidas, además de que se trabaja al vacío asegura la pureza del resultado final, eliminando el resultado de cualquier tipo de residuo. En el siguiente esquema se pueden ver algunos métodos de obtención de las películas delgadas con nanopartículas ^[50].

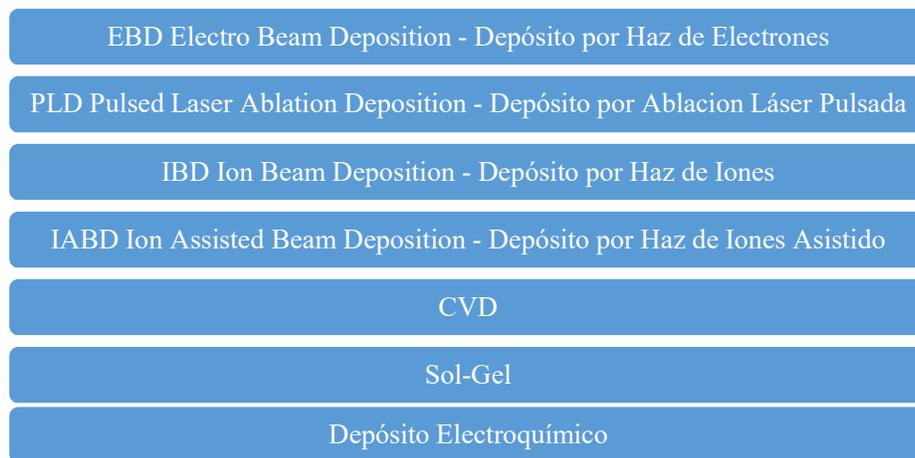


Figura 15. Métodos más usados para la fabricación de películas delgadas usando nanopartículas ^[50].

1.6.1 Fabricación de Películas Delgadas por Depósito de Solución Química

Este método de obtención de películas delgadas consta en someter un sustrato a una solución, esta forma de obtener las películas delgadas es una manera sencilla, sin tener dispositivos tan sofisticados o atmósferas controladas. Al no tener la atmósfera controlada algunas veces este tipo de películas puede no tener la pureza deseada.

Factores como la limpieza del sustrato toman un rol importante en este tipo de métodos ya que debido al procedimiento de limpieza que puede ser sencillo simplemente con detergente lavaplatos común o métodos más sofisticados como tratamientos químicos, incluso hasta pueden tener un tratamiento térmico post-lavado.

La importancia del material toma primordial importancia, ya que para ciertos materiales hay un método óptimo, por ejemplo para un polímero o para un metal. Métodos como el Sol-Gel se emplean para obtener los materiales, entre otros.

Y en general se pueden tener depósitos por inmersión (Figura 16), los cuales constan de sumergir el sustrato en una solución, sacarlo y evaporar el solvente, también el depósito por un "spray" el cual consta de rociar la solución en el sustrato, y otros más sofisticados como la inyección de tinta.^[51]

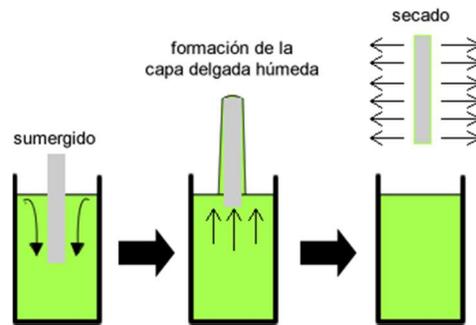


Figura 16. Proceso de inmersión para obtener películas delgadas.

Como se mencionó anteriormente hay métodos muy específicos, como en caso de las soluciones químicas se encuentran los métodos en la siguiente Figura 17.

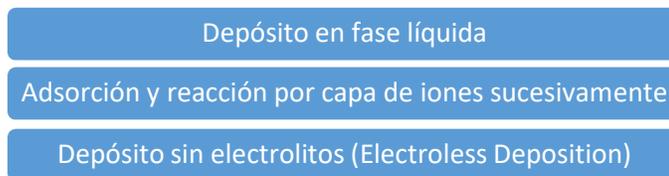


Figura 17. Métodos de depósito de baño electroquímico, específicamente usados para soluciones químicas.

Posteriormente en esta tesis, se mostrará una variación de este método en la cual se combina con otra técnica para así obtener películas delgadas.

1.7 Técnicas de Caracterización

Estas técnicas hacen referencia a un mapeo de ciertas características de las propiedades físicas, químicas, estructurales, térmicas, mecánicas, ópticas, etc.

Este listado de propiedades nos ayudan a calificar los materiales obtenidos, por otro lado esto nos ayuda a saber qué es exactamente lo que obtuvimos y podemos compararlo con lo que se espera de la teoría.

Esto forma parte transcendental en los pasos de la investigación experimental sobre todo en la obtención de materiales, ya que con esto nos cercioramos de la pureza del material, de la cantidad de material obtenido, el tamaño de partícula, si la cristalización está presente, si se presenta una aglomeración, los enlaces químicos que posee, propiedades ópticas, magnéticas, térmicas, entre otras.

En la siguiente tabla se presentan algunos nombres de los principales métodos de caracterización, cabe señalar que para la elaboración de esta tesis se utilizaron los métodos de caracterización que se mencionan más adelante.

Espectroscopia

- Absorción
- UV VIS
- RAMAN
- Flourecencia
- Rayos X
- De Llama
 - Emisión Atómica
 - Absorción Atómica
 - Flourecencia Atómica
- Emisión de Plasma
 - Plasma Corriente Continua
 - Emisión Optica por descarga Luminiscente
 - Plasma Atómica acoplada Inductivamente
 - Ruptura Inducida por Láser
 - Inducida por Microondas
- Arco o Chispa
- Ultravioleta
- Infrarroja
- Resonancia Magnética Nuclear
- Fotoemisión
- Mössbauer
- Etc

Difracción de Rayos X

Microscopía

- Óptica
- Electrónica de Transmisión (TEM)
- Electrónica de Barrido (SEM)
- Fuerza Atómica (AFM)

Figura 18. Algunos métodos de caracterización de los materiales.

A continuación se dará una explicación más detallada de algunos métodos que se utilizaron para el desarrollo de los resultados de esta tesis.

1.7.1 Espectroscopia

Para adentrarnos a la espectroscopia óptica, primeramente se debe de recalcar el comportamiento de dualidad de la luz, un estudio que inicio con Sir Isaac Newton

(1643-1727) que proponía que la luz viajaba en partículas muy difíciles de detectar, por otro lado Christiaan Huygens (1629-1695) argumentaba que esta viajaba en forma de ondas; grandes científicos pasaron resolviendo esta cuestión como Thomas Young (1773-1829) con su experimento de las rendijas comprobó que efectivamente, la luz se comportaba como una onda; Agustín Fresnel (1799-1827) por su parte tomando las investigaciones previas de Young y Huygens teniendo resultados increíbles en lo experimental e incluso en lo teórico con tal impacto que pudo comprobar teóricamente el experimento de Thomas Young; James Clark Maxwell (1831-1879) escribió sus famosas 4 ecuaciones, que además de demostrar que existe un campo eléctrico y magnético en ausencia de carga eléctrica pudo describir con una matemática elegante la propagación de las ondas.

Albert Einstein (1879-1955) recibió el premio Nobel de física en 1921, por el efecto fotoeléctrico propuesto en 1905, un experimento que era imposible explicar con la teoría de ondas, y para esto propuso partículas a las que llamo fotones.

Louis Víctor de Broglie (1892-1987) basado en el efecto foto eléctrico, propuso que todos los objetos tienen la propiedad onda-partícula y su comportamiento se basaba dependiendo del experimento, en el caso del mundo macroscópico la masa de los objetos es muy grande esto repercute a que la longitud de onda sea demasiado pequeña y no se manifieste, el recibió el premio Nobel en 1929.

La espectroscopia en la que nos enfocaremos, es la espectroscopia óptica, por eso es importante saber el trasfondo de este fenómeno para poder entender el funcionamiento del análisis que se llevara a cabo.

Partimos de la primicia propuesta por Albert Einstein si tomamos la luz como una partícula.

Ecuación 1.1

$$E = h\nu$$

Donde h es la constante de Planck cuyo valor es $6.66 \times 10^{-34} \text{Js}$

La frecuencia en ondas electromagnéticas, con c como la velocidad de la luz en el vacío, se muestra en la siguiente expresión.

Ecuación 1.2

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Así, la energía de una onda electromagnética es directamente proporcional al recíproco de la longitud de onda. El número de onda κ representa el recíproco de la longitud de onda, en la espectroscopia vibracional.

Ecuación 1.3

$$E = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$$

En caso de que la luz la veamos con comportamiento de onda electromagnética, la propagación queda de esta manera.

Ecuación 1.4

$$A(\varphi) = A_0(\varphi)e^{-i(\omega t - \delta)}$$

Donde A es la amplitud, ω es la frecuencia, t el tiempo, δ el ángulo de la fase, y φ el ángulo de polarización. Por otro lado la frecuencia ω puede expresarse en términos de la longitud de onda λ .

Ecuación 1.5

$$\omega = \frac{c}{\lambda_n}$$

La ecuación 1.4 expresa la propagación de la onda de luz en un medio no absorbente, para modificarlo a un medio donde existe la absorbancia, en la ecuación 1.4 se tiene que sustituir el índice refractivo n en su forma compleja n^* .

Ecuación 1.6

$$n^* = n + i\kappa$$

Donde n y κ no toman valores negativos. El coeficiente de absorción α está dado por.

Ecuación 1.7

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$$

De la misma ecuación 1.4 se puede definir la intensidad I .

Ecuación 1.8

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

Donde l es el largo del camino que toma la luz en un medio absorbente. La ecuación de la ley Beer-Lambert parte de la ecuación anterior.

Ecuación 1.9

$$I = I_0 e^{-\epsilon cl}$$

Donde ϵ es el coeficiente de absorción molar, c es el coeficiente de concentración de absorción del compuesto. Usualmente esta ley se escribe en su forma logarítmica.

Ecuación 1.10

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl = A$$

La absorción de la luz provoca una transición a un estado de excitación. Esto va a depender de la energía y de la naturaleza química de los compuestos a analizar, esto hace que los estados de excitación varíen mucho. En el rango infrarrojo se presentan excitaciones de rotaciones y vibraciones, por su parte en el rango de UV VIS es causado por excitaciones electrónicas y vibracionales.^[52]

Esta expresión explica que es lo que pasa cuando un haz de fotones se propaga a lo largo de la dirección del eje X, y este pasa a través de una muestra uniforme de moléculas absorbentes (Ver Figura 19).^[53]

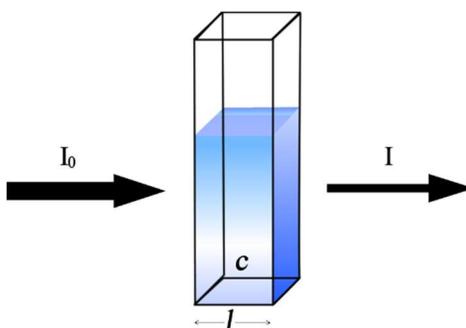


Figura 19. Representación gráfica de la ley Beer-Lambert donde I_0 es la luz incidente, I es la luz refractada, c es la concentración de la solución y l es la distancia que recorre el haz de luz en el eje X, $\epsilon cl = A$, A es la absorción y ϵ el coeficiente de absorción molar.

La concentración es primordial, para este tipo de estudios ya que cuando la concentración es muy débil, va a repercutir directamente en nuestro resultado, y en el caso de que la concentración sea muy alta las partículas van a obstruir el paso del haz de luz. En la siguiente ilustración podemos observar el fenómeno (Ver Figura 20).

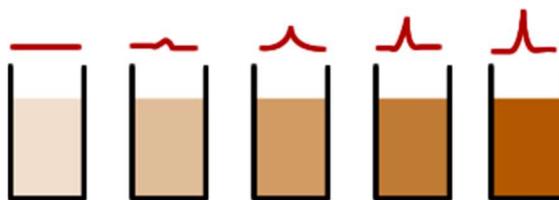


Figura 20. Representación gráfica de la importancia de la concentración c en los análisis de absorbancia, las líneas rojas representan el plasmón obtenido.

La imagen anterior nos muestra que a medida que se incrementa la concentración, la absorción se incrementará y el resultado nos mostrará un plasmón o un pico en la gráfica. En el siguiente punto se explicará mejor el funcionamiento del instrumento de

espectroscopia. El fenómeno del plasmón de absorbancia, es cuando la luz incidente crea oscilaciones en la conducción de electrones hacia la superficie, esa radiación electromagnética es absorbida.^[54]

1.7.1.1 Ultravioleta Visible (UV VIS)

Para tener un panorama general de cómo se van a tratar la intensidad incidente, hay que conocer el espectro electromagnético para saber el comportamiento de las longitudes de ondas, y entender en que rango nos enfocaremos. A continuación se presenta una ilustración en la cual se resalta el rango de UV VIS que significa que trabajaremos en el rango Ultravioleta y en el Visible.

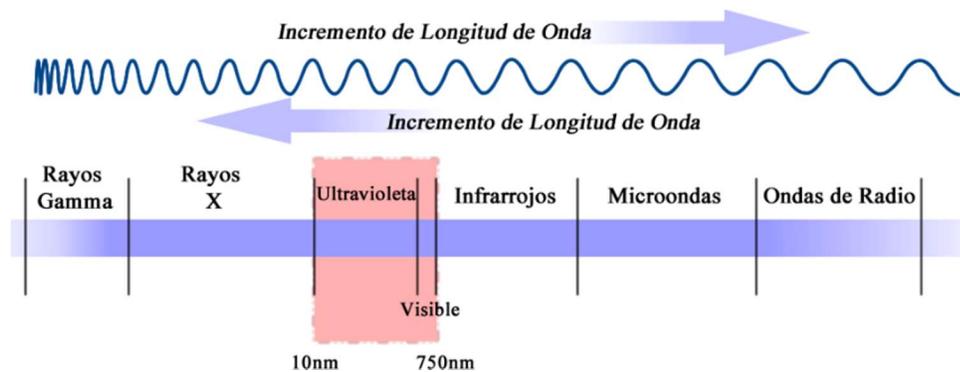


Figura 21. El recuadro en rosa señala el área del espectro electromagnético que corresponde al Ultravioleta y al Visible, el cual tiene un rango de 10nm a 400nm para el ultravioleta y de 400nm a 750nm en el visible.

Existe una relación de que entre mayor longitud de onda λ la energía E va a decrecer, nos enfocaremos justamente en el rango UV-VIS, ya que es el que ahondaremos en este punto. El rango para el Ultravioleta va desde los 10nm a 400nm y el visible va de

los 400nm a los 750 nm; aunque la longitud de onda que se utiliza en el rango del Ultravioleta-cercano es de 200nm a 400nm; estos dos rangos se agrupan porque en este rango de longitud de onda, se tienen bases físicas en común para la relación del comportamiento de los elementos o compuestos ante esta longitud de onda.

En la espectroscopia de UV-VIS cuando una molécula absorbe un fotón, esta se excita y pasa de un estado base a un estado de excitación de electrones, como se había explicado en el punto anterior, pero también se puede señalar, que hay un cambio del electrón del orbital molecular de ocupación con mayor energía, Highest energy Occupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés (HOMO) al Lowest energy Unoccupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés (LUMO) que significa orbital molecular de ocupación con la menor energía requerida.

El espacio que existe entre las bandas depende del compuesto, en la Figura 21 se recalca que entre mayor energía se va a tener una menor longitud, este concepto se aplica a la perfección en este fenómeno, entre más distancia existe entre el LUMO y el HOMO se va a requerir más energía para provocar ese salto esto quiere decir que se necesitarán longitudes de onda más cortas; si la distancia entre LUMO y HOMO, para la mayoría de los compuestos la cantidad de energía que requiere el fotón, para causar esa excitación recae en el rango de UV-VIS.

El aparato que se utiliza para detectar este tipo de señales es llamado espectrómetro, para esta tesis se utilizó el modelo Thermo Scientific Evolution 600 UV-VIS^[55], este modelo consta de dos lámparas una de halógeno y una de deuterio, el rango de longitud de onda que el equipo puede evaluar es de 190nm a 900nm, esto quiere decir que para las longitudes de onda menor a 400 nm es necesario usar la lámpara de deuterio ya que su radiación va desde los 112nm a los 900nm pero lo que realmente importa es la

continuidad en el espectro y esta la tiene en el rango de 180nm a 380nm, por su parte la lámpara de halógeno cubre un rango mayor el cual cubre todo el rango de longitud del visible y unos pequeños corrimientos hacia el ultravioleta y el infrarrojo. A continuación se muestra una ilustración del funcionamiento general del espectrógrafo (Ver Figura 22).

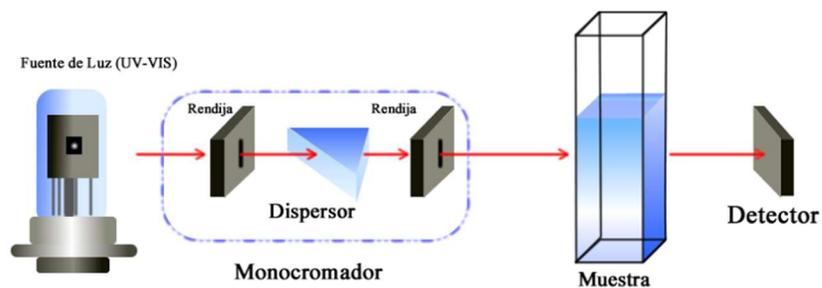


Figura 22. Funcionamiento básico del espectrómetro.

Esta es una explicación sencilla del funcionamiento interno del espectrómetro, un haz de luz entra a un dispositivo monocromador, el cual en la imagen está ilustrado a groso modo, el haz que sale del monocromador, incidiendo en la muestra que en este caso es líquida, y de ahí pasa al detector.

El modelo el cual usamos, es más sofisticado, la mayoría de los espectrómetros usa solo una lámpara, en este caso se utilizan dos para tener un mayor control en el espectro continuo con el que se analizarán las muestras, después viene una fuente óptica la cual se auto alinea con los cambios de las lámparas, dicha fuente óptica tiene la función de optimizar el rendimiento de la salida de este haz; se tiene un monocromador de grado

de investigación científica el cual tiene la ventaja de dar un mayor control del rendimiento de energía, después de esto hay un dispositivo que acota los conflictos de oscilación con las fuentes de corriente alterna principales; dos espacios para muestras y un detector Hamamatsu H7732 Photomultiplier tube. [56]

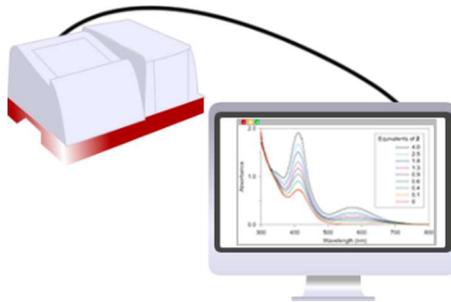


Figura 23. Conexión del espectrómetro a una computadora.

En la Figura 23 se muestra la conexión del espectrómetro a una computadora para ver la interfaz en la pantalla, y guardar los datos recolectados, para después tratarlos. Este tipo de tecnología puede parecer común en nuestra época, pero espectrómetros anteriores no contaban con este tipo de conexión, prácticamente solo veías datos numéricos en una pequeña pantalla del equipo, y después se podía ver la gráfica de plasmones, y los datos prácticamente era imposible guardarlos en un archivo computacional; aparte de todo esto la tecnología no era lo suficientemente buena, por lo que los análisis eran tardados y no tenían tanta precisión como los que se usan hoy. Este tipo de espectrómetros cuenta con muchos accesorios incluso para realizar análisis en películas delgadas o recubrimientos, entre otros.

Los pasos a seguir para analizar la muestra son

1. Prender el equipo

Se enciende el equipo, y la computadora, ejecuta el "software" y espera a que detecte el equipo, si quieren cambiar de aditamento es el momento.

2. Calibrar el equipo

En caso de que empleemos una muestra líquida, se hace una corrida de muestreo para sentar la base del análisis, para esto se toma la muestra con el líquido puro, el mismo líquido donde se disuelven las partículas.

3. Recolectar el espectro

Para esto en caso de usar líquidos se llena la cubeta a un 75% de la capacidad, y teniendo cuidado de no tocar con los dedos las caras de la cubeta que van a ser expuestas al haz de luz. Se tiene que tomar en cuenta el que tan diluida esta la muestra tal como se muestra en la Figura 20.

4. Guardar la información

Ya que tenemos nuestras medidas realizadas es necesario guardar los resultados, ya que después tenemos la opción de darles un tratamiento estadístico en algún "software" externo.

1.7.2 Difracción de Rayos X

En la actualidad es bien sabido, que los materiales están compuestos por átomos, pero el cómo se enlazan y forman cristales o microestructuras, nos puede ayudar a comprender procesos como la síntesis, propiedades de la estructura y otras. En esta técnica de caracterización se incide una onda de rayos X en este caso, directamente al

material por lo tanto el detector registrará los cambios de dirección e intensidad de las ondas difractadas por los átomos del material. ^[57] Este método de caracterización surge de la sinergia de la física de rayos X y de la geometría de los cristales.

Los rayos X tiene un comportamiento similar a la luz pero en longitudes de onda muy cortas las cuales están en el orden de .01nm, esto quiere decir que para tener presente el fenómeno de difracción, es necesario tener una rendija igual o menor a .01nm; es decir una típica rejilla óptica es imposible de usar para tener presente este fenómeno. En 1912 Max Von Laue, que fue discípulo de Max Planck demostró que los rayos X por su longitud que era muy corta, eran invisibles y análogos a la luz, por medio de experimentos con sulfato de cobre, y registrar los cambios que se producían; probó que se presentaba difracción, incluso trabajó con placas fotográficas para registrar los resultados, un diagrama de su experimento se puede observar en la Figura 24. En 1914 recibió el premio Nobel de física justamente por estos aportes, pero solo se utilizaba para saber la estructura del cristal. No como actualmente este tipo de técnicas se utilizan para que además de la estructura cristalina, saber el tamaño de partícula, se puede tomar como un análisis químico, o la orientación de los planos cristalinos. En total por estudios y avances en difracción se tienen cuatro premios Nobel de física, el ya mencionado en 1914^[58], en 1915 Sir William Henry Bragg y William Lawrence Bragg fueron galardonados por análisis de la estructura cristalina basado en rayos X, el anterior premio Nobel explicó y demostró la existencia de este fenómeno, pero la explicación por medio de la ecuación de Von Laue era muy complicada, además los espacios de red, las longitudes de onda y las distribuciones de intensidad de varias longitud de onda en el espectro de rayos X se desconocían. El modelo matemático de los Bragg explicó el fenómeno usando matemáticas y reflexión de planos paralelos.

Dando como resultado un modelo muy simple, además construyeron el primer difractómetro para desplazar el método que Von Laue había propuesto que trabajaba con placas fotográficas ^[59]. En 1937 Clinton Joseph Davisson y George Paget Thomson recibieron el premio Nobel por su investigación que demuestra la difracción de electrones en los cristales ^[60]. En 1994 Bertram N. Brockhouse y Clifford G. Shull recibieron el premio Nobel por ser los pioneros en la dispersión de neutrinos en materia condensada específicamente en la espectroscopia de neutrinos, y la difracción de neutrinos respectivamente ^[61].

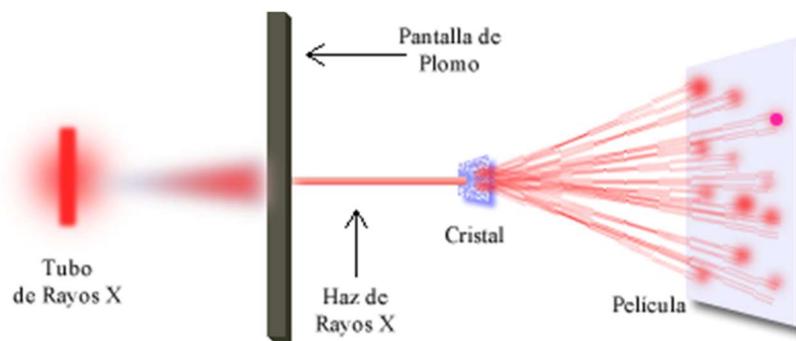


Figura 24. Experimento de difracción implementado por Max Von Laue en el cual algunos de los rayos X que inciden en el cristal lo atraviesan sin desviarse, pero algunos son dispersados los cuales se registran en una película y forman un patrón de difracción, el cual se relaciona con la distribución atómica interna del cristal.

La difracción es un fenómeno que se puede observar cuando una onda atraviesa una rendija que tiene similar tamaño al de la longitud de onda. Las configuraciones de interferencias que se forman es lo que se conoce como difracción. Lo que se usa de rejilla en este caso, son las celdas unitarias que componen el material, la dirección de los haces difractados y por otro lado las intensidades dependen de las características

particulares del material, y dependerán del cómo están distribuidos los electrones en la celda unitaria, cabe señalar que los electrones difractan los haces de rayos X en tanto la difracción generada por los núcleos es insignificante. Basado en esto cuando estudiamos las direcciones se sabe la simetría básica del cristal y cuando vemos las intensidades lo que sabemos son las distribuciones de los electrones.

1.7.2.1 Ley de Bragg

Previamente se mencionó que Sir William Henry Bragg y William Lawrence Bragg dieron una explicación más detallada y junto con el uso del instrumento que inventaron que llamaron difractómetro, el resultado final de este trabajo y que hoy en día se sigue utilizando ese principio se le llamo la ley de Bragg, en la Figura 25, se mostrarán unos diagramas de la interpretación que le dieron a los estudios de Von Laue. Con esta ley se pudo tener más información del cristal a analizar al involucrar los planos (h,k,l) de la red iónica.

Para explicar mejor nos apoyaremos en la Figura 25, la cual en a) podemos observar un arreglo cristalográfico en 3d de cristales de cloruro de sodio el cual tiene un enlace iónico, el cual utilizaremos para entender esta ley; este tipo de celda unitaria es una FCC o cúbica centrada en las caras. En este caso se ilustra una parte del acomodo de los iones Cl^- y Na^+ . En b) cada círculo en color negro representa celdas unitarias en una red de NaCl, en tanto las líneas punteadas son los planos, esto se señala ya que hay una relación que se tiene entre las medidas de la celda unitaria y los espacios interplanares.

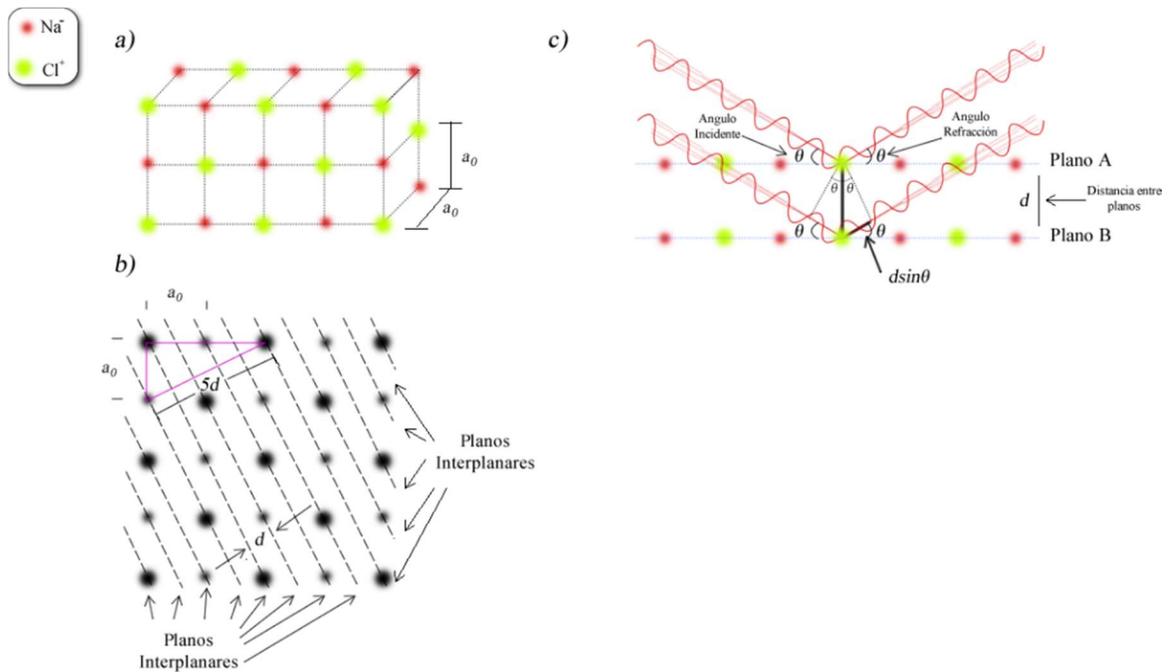


Figura 25. En el inciso a) se puede observar un arreglo tridimensional de estructuras de NaCl, en b) se puede observar un arreglo en dos dimensiones, mostrando los planos y la relación de la distancia entre planos y en c) se muestra un diagrama de la ley de Bragg.

Ecuación 1.11

$$d = \frac{a_0}{5}$$

Esta relación se puede observar, pero se puede escribir de manera general para todos los planos posibles.

Ecuación 1.12

$$d_{h,k,l} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Donde d es la distancia perpendicular entre los planos.

En c) se muestra el diagrama de la Ley de Bragg la cual hoy en día rigen los difractómetros de rayos X, en esta podemos apreciar una onda incidente la cual choca con una familia de planos forma un ángulo θ con el plano.

Ecuación 1.13

$$2d \sin \theta = \lambda$$

Ya que estamos refractando ondas, se dan interferencias constructivas y destructivas; en caso de tener una interferencia destructiva el resultado va a ser 0.

En el caso tridimensional $(h.k.l)$, para obtener los picos máximos midiendo en relación a $2\theta_{hkl}$.

Ecuación 1.14

$$2\theta_{hk} = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a_0} \right)$$

Esta forma es la convencional y de ahí surgen diferentes patrones de difracción, los cuales son indexados en una gran base de datos.

En este tipo de experimento se puede llevar a cabo de dos diferentes formas la primera y más usada es con una longitud de onda λ conocida, cambiando el ángulo θ y así poder obtener el espacio entre planos d ; el uso de estos parámetros recibe el nombre de análisis estructural. El otro método es usando un espacio conocido d , cambiando el ángulo θ para obtener como resultado la longitud de onda λ ; esto se le conoce como espectroscopia de rayos X. ^[62]

A diferencia del experimento propuesto por Von Laue donde se tenía fijo el ángulo θ del material y se iban cambiando longitudes de onda λ , en el caso del análisis estructural por el método de polvos, el cual se usó en esta tesis, se deja fija la longitud de onda λ y se va variando el ángulo θ .

El método de difracción de rayos X por polvos consta de tener un polvo muy fino, para lo cual se puede utilizar un mortero de ágata para pulverizar el material y tenerlo lo más uniformemente posible, este material se comprime a presión en un porta muestra, y se acomoda en el equipo; cada partícula del polvo es un pequeño cristal con orientación aleatoria, acorde al haz de rayos X que le incide. El porta muestras con el material va a ir moviéndose en su propio eje para obtener diferentes ángulos θ y un detector capturar la información difractada.

En esta tesis se trabajó con un equipo “RIGAKU MiniFlex II X-ray diffractometer”^[63].

1.7.3 Microscopia

La microscopia surge como el resultado de la búsqueda de ver lo que con la capacidad del ojo humano no se puede observar, este término resulta de la etimología griega con la conjunción de dos raíces por un lado *mikró* el cual tiene un significado de pequeño y por otro lado *skopéoo* que significa observar.

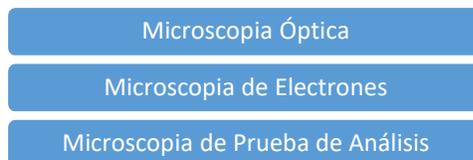


Figura 26. Tipos de microscopia.

En la Figura 26 se mencionan las tres vertientes principales de microscopia, en el caso de la microscopia óptica se basa en arreglos de lentes cóncavos y convexos, para nuestro estudio este método de microscopia no es lo suficientemente potente ya que las nanopartículas (NPs) están en un orden que no se puede ver con la radiación del visible. Nos apoyamos en los otros dos tipos de microscopia y en dos específicas del tipo de microscopia de electrones; la Microscopia Electrónica de Barrido y la Microscopia Electrónica de Transmisión; de Prueba de Análisis utilizamos la Microscopia de Fuerza Atómica.

1.7.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM Microscopy)

En SEM se permite la observación de materiales orgánicos e inorgánicos, así como su caracterización, el rango de estudio recae en los rangos de μm a nm . *Grosso modo* este método consiste en disparar electrones con un cañón o pistola de electrones, hacia una muestra y los electrones reflejados se capturan en un detector.

Para poder cumplir con este objetivo, se tiene que trabajar en vacío, por lo cual los Microscopios SEM, están equipados con varias bombas, entre ellas mecánicas o de iones, esto para evitar la contaminación de los electrones liberados, ya que la presencia de partículas gaseosas, en este caso de aire puede alterar su dispersión e inutilizar el experimento. En el caso de los microscopios ópticos las ondas transmitidas por la luz, se modifican por medio de un arreglo de lentes ópticos, en SEM se usan electroimanes o electrodos para hacer ese efecto, ya que las longitudes de onda λ son más pequeñas. La Figura 27 muestra el funcionamiento interno de un SEM. ^[64,65]

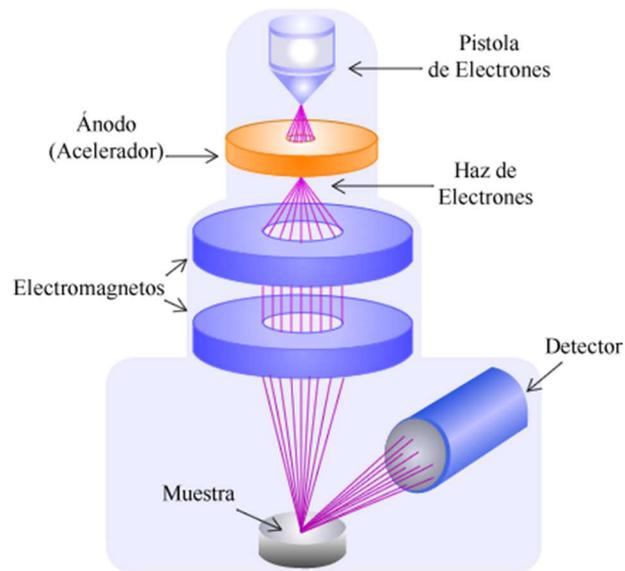


Figura 27. Funcionamiento interno de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Después de los lentes de electroimanes el haz de electrones golpea la muestra y los electrones reflejados van a un detector, el cual es la antesala a un fotomultiplicador y con esto el equipo de cómputo hace una interpretación de los datos que da como resultado una imagen en tres dimensiones, y con la ausencia de color, ya que cabe señalar de nueva cuenta que se trabaja en longitudes de onda mucho más pequeñas que las del visible. Para imágenes artísticas se ha implantado el color por medio de la computadora, para hacer este tipo de imágenes más vistosas para la divulgación. La Figura 28 presenta un ejemplo de dicha microscopia.

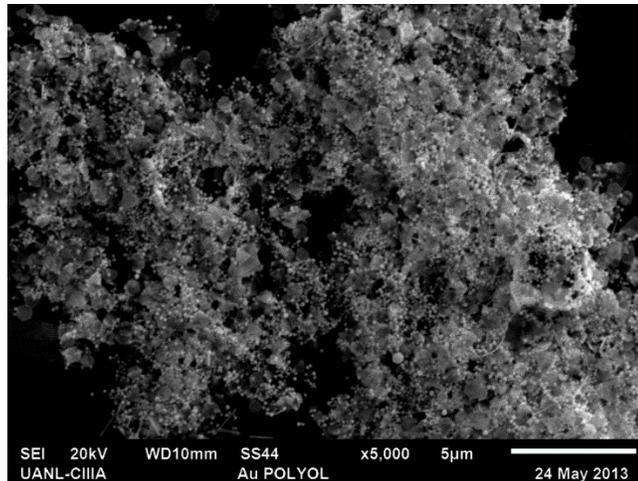


Figura 28. Micrografía en SEM de partículas de oro, obtenidas por el método de síntesis polirol.

Las muestras para tener mejores resultados se tienen que someter a un tratamiento, el cual consisten en un recubrimiento de partículas, lo más común es que se realice un "sputtering" con oro, carbono u algún otro tipo de material conductor, aunque también hay recubrimientos al alto vacío los cuales constan de hacer evaporar carbono para después tener una película delgada sobre el material y así cerciorarse de que se cubran todas las partes que se van a analizar; aquí ya entra en juego el dinero que se tenga destinado a invertir en este tipo de experimento, sumándole que el equipo es realmente costoso, que se requiere una formación especializada para manipular este tipo de equipos científicos. La resolución máxima está comprendida en 1nm en tanto la máxima magnificación es de 200,000x.

1.7.3.2 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM Microscopy)

El Microscopio de transmisión de electrones funciona de manera similar a un microscopio de luz visible, pero con la principal diferencia de que este funciona con electrones y no con luz visible. En la Figura 29 se puede ver a detalle este.

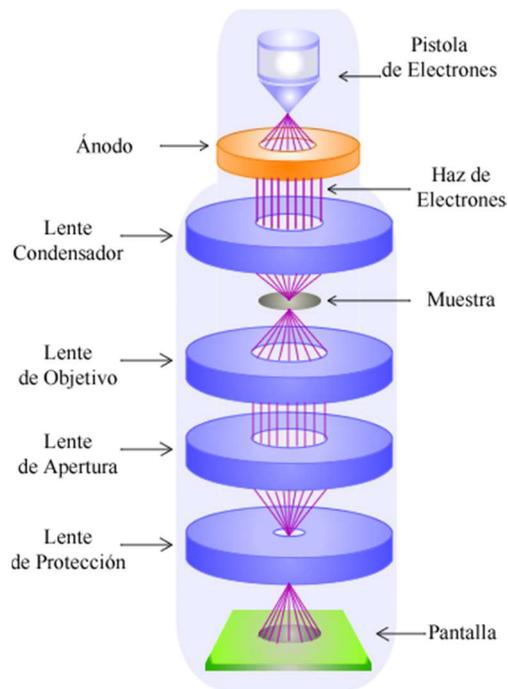


Figura 29. Funcionamiento interno de un TEM.

A diferencia del microscopio de luz visible, que su limitante es la longitud de onda de la luz visible, se usan electrones pero basados en el mismo principio; en este caso se utilizan electroimanes como lentes, haciendo el mismo trabajo que los lentes ópticos en el otro microscopio, su función principal es concentrar los electrones en un rayo, que es el que impacta la muestra, en caso contrario al SEM donde se analizan los

electrones reflejados, para así crear una imagen por computadora, en este caso se observa en una pantalla fluorescente que puede tener una cámara a su vez, está captura una imagen de sombra de la muestra, la cual enseña una absorción de los electrones. Después de que la muestra es impactada por el haz concentrado de electrones pasa por otros electroimanes con el propósito de amplificar la imagen. De igual manera que en SEM se requiere de un alto vacío para evitar la dispersión de los electrones y la interacción de estos con el aire.

Aparte de la configuración del TEM o CTEM (Convencional Transmisión Microscopy) existen otros arreglos experimentales o técnicas de microscopia con el propósito de aumentar ciertas características de la técnica y ser más específicos al analizar muestras; existen algunas otras técnicas, por ende la resolución y el uso de energía puede variar mucho de una a otra; el "Scanning Transmission Electronic Microscopy" o STEM puede llegar a tener una resolución de 0.08nm. En la Figura 30 se muestra una micrografía tomada con STEM.

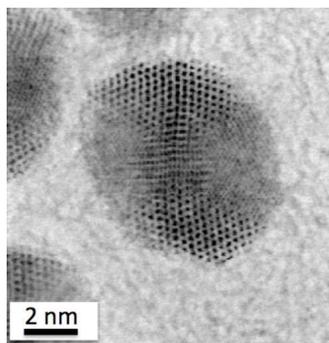


Figura 30. Micrografía que muestra átomos de plata dentro de una nanopartícula de plata. ^[96]

A diferencia de SEM, aquí el resultado obtenido es en dos dimensiones, pero con la ventaja de que se tiene más magnificación.

1.7.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM Microscopy)

La microscopia de fuerza atómica provee un perfil en tres dimensiones entre la punta que se utiliza para analizar y la superficie de la muestra esto da como resultado saber la forma de la superficie; cabe señalar que la distancia entre estos dos es de un rango de .2 a 10nm, esta punta esta sostenida en un soporte llamado cantiléver y las fuerzas ocasionadas por la vibración del contacto entre la superficie y la punta quedan registradas; dichas fuerzas se rigen por la ley de Hooke.^[66] En la figura 31 podemos visualizar el funcionamiento interno del AFM.

Ecuación 1.15

$$F = -kx$$

Donde F es fuerza, k es la constante de Hooke y x el movimiento en que se desplaza el cantiléver.

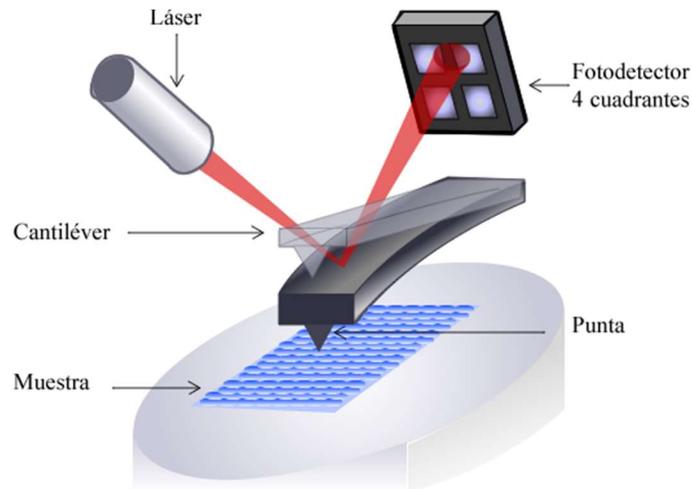


Figura 31. Principios de la Microscopía de Fuerza Atómica.

Una de las principales ventajas de este método es que se pueden analizar muestras solidas duras, así como delgadas como son membranas que por otros métodos se pueden llegar a romper, esta versatilidad hace que este método de microscopia sea ideal para trabajar con métodos biológicos pero no dejando de lado a los materiales sintéticos. Regularmente este tipo de análisis se lleva a cabo en una atmósfera con aire, pero debido a sus capacidades este tipo de pruebas se puede realizar con líquidos e incluso en el vacío. Una diferencia con los otros tipos de microscopia ya sea de electrones o de luz es que para generar la imagen se requiere de una interacción directa entre la punta y el material. Las imágenes topográficas de superficie son transcendentales en campos como la biología, Nanociencia, ciencias de los materiales ya sea en materiales duros o suaves. Este tipo de imágenes se obtienen de medir las alturas, y después computar las distancias entre los picos máximos y los valles. Gracias al "software" incluso se puede tener una imagen con vista tridimensional. [67]

En la Figura 32 se muestran unos ejemplos de AFM.

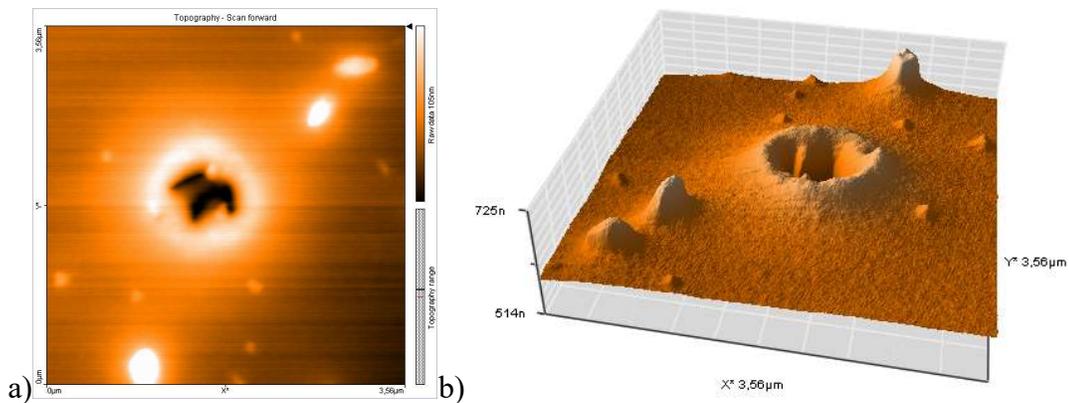


Figura 32. Topografía de depósito de oro en un sustrato de vidrio a) micrografía que muestra la topografía de la superficie en 2 dimensiones tomada en un área de $3.56\mu\text{m}$ b) representación en 3 dimensiones.

Este tipo de microscopia tiene varios métodos, para adaptarse dependiendo al material, pero se basan en el mismo principio estos principalmente se dividen en contacto, no contacto y contacto intermitente. Este equipo es muy sensible ya que mide las interacciones interatómicas que en el mundo macroscópico prácticamente son despreciables. Además las puntas de escaneo pueden ser de diversos materiales, esto con la finalidad de tener interacciones diferentes con el material que se está escaneando. En la Figura 33 se puede apreciar el funcionamiento que se le da a la punta. [68]

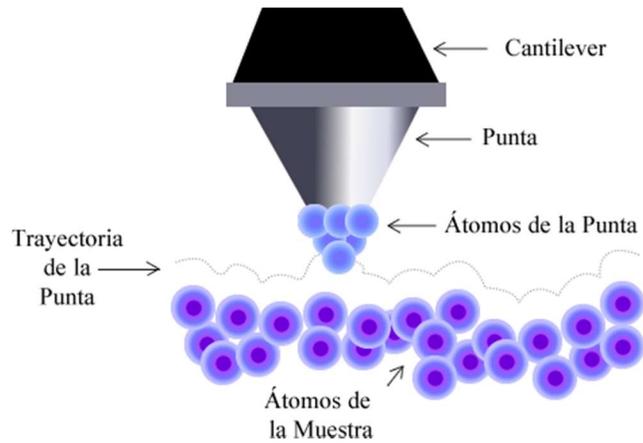


Figura 33. Descripción del funcionamiento del AFM

Para el estudio de películas delgadas una de las mediciones importantes es la rugosidad, se puede describir rugosidad como las irregularidades en un plano definido, como se muestra en la Figura 34.

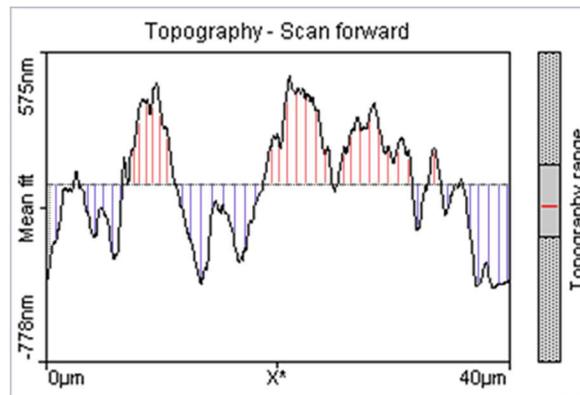


Figura 34. Diagrama de la rugosidad dada por el "software" del AFM de un depósito de AU en un sustrato de vidrio.

En la Figura 34 se pueden ver que la medida fue llevada en una superficie de $40\mu\text{m}$, con un "Mean fit" que se puede traducir como una línea de referencia, a esa línea de referencia se le puede dar el valor de cero y las áreas en rojo se pueden tomar como positivas y las azules como negativas, esto con el propósito de obtener varias medidas, se pueden tener varios valores de rugosidad como el Ra que es el promedio de los valores absolutos, la rugosidad RMS que significa el promedio al cuadrado.^[69]

1.8 Marco Teórico

La importancia que se le ha dado en años recientes a la Nanociencia ha despertado interés en investigadores pero no solo en su aplicación, sino en los métodos de síntesis y caracterización. Y ante un mundo que tiene una tendencia global por el cuidado del medio ambiente, se buscan alternativas para buscar reducir los contaminantes del entorno y no solo en ciencias sino en la vida cotidiana. En esta tesis se exploran y se proponen métodos que son provenientes de combinaciones y modificaciones de métodos muy utilizados, esto con el propósito de tener un menor impacto en el ambiente.

La transcendencia de trabajar en escala nanométrica es que lo que se sabe a escala macroscópica, pierde validez como por ejemplo la nanotribología, los puntos de fusión y de ebullición entre otras cosas.

1.9 Objetivo General

Proponer métodos de estudio de la síntesis y caracterización de partículas y óxidos metálicos a escala nanométrica por métodos no convencionales naturales mediante combinaciones y modificaciones de los métodos ya conocidos, así como la elaboración de películas delgadas nanoestructuradas.

CAPÍTULO 2: SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ÓXIDO DE CERIO

2.1 Hipótesis

Sintetizar CeO_2 empleando una breve cantidad de mineralizadores para obtener nanopartículas con diferentes morfologías y tamaños, basándonos en el empleo de mineralizadores en la síntesis de zeolitas y cuarzos; siendo más popular las estructuras de forma tetraédrica. ^[70]

Mi hipótesis se basa en que los tamaños de la molécula de forma tetraédrica que se usaron como mineralizador, van a repercutir tanto en el tamaño como en la forma de las partículas, por ende también en todas sus propiedades (Ver Figura 35).



Figura 35. Estructuras tetragonales propuestas, aluminato, silicato y fosfato.

2.2 Objetivo

Esta tesis muestra resultados con diferentes mineralizadores empleados en la síntesis hidrotermal, mostrando como producto para analizar el tamaño, morfología, sus tendencias a aglomerarse etc. Aunado a esto se busca mantener las ventajas de este método, sobre todo que al obtener el material a condiciones extremas, es decir a temperaturas elevadas y presiones altas; este dé como resultado un material muy estable, el cual será más estable que los obtenidos por otro tipo de métodos.

2.3 Experimentación

Este método se hace con una autoclave, en este caso se utilizó un reactor hecho de acero inoxidable en su exterior, y en su interior se tiene un vaso de teflón especializado; el uso de teflón común se descarta ya que se deforma a temperaturas elevadas; dicha autoclave se calienta en un horno a temperaturas de 100 °C hasta 350 °C, este como es un sistema cerrado al aumentar su temperatura, aumenta la presión dentro del recipiente; partiendo de esto se tienen los parámetros: volumen, temperatura, presión y tiempo que dura en la mufla.

En este caso se mantuvo el control del volumen y como parámetros variables se tienen el tiempo y la temperatura, variando solamente una coordenada y dejando las otras dos fijas.

Para este experimento se utilizó un recipiente de digestión ácida de gran capacidad, 125mL, de la marca Parr Instruments Company con las siguientes características ^[71].

En la siguiente tabla se muestran las características. Bomba de Digestión Ácida Modelo 4748.

TABLA 2

CARACTERÍSTICAS DE LA AUTOCLAVE

Tamaño, mL	125
	Carga Máxima, gramos
Muestra Inorgánica	5.0
Muestra Orgánica	0.5
Máxima Temperatura, °C Recomendada	350
Máxima Temperatura, °C Absoluta	350
Presión Máxima Absoluta, psig	1900
Material del Cuerpo	Acero Inoxidable
Sello de Copa	Con Bridas
Protección de Sobrepresión	Disco de Ruptura
Estilo de Cierre	Seis Tornillos
Dimensiones, cm	
Altura Total	15.21
Máximo O.D.	9.45
Dimensiones de vaso, cm	
Diámetro Interno	4.45
Profundidad Interna	8.26
Peso del Recipiente, gramos	3750

La autoclave está diseñada para hacer este tipo de reacciones con un medio acuoso riesgoso tal como lo es el agua regia o algún ácido, pero la idea siempre fue utilizar medios acuosos menos riesgosos y no tener desechos tan tóxicos; por este motivo se utilizaron 3 medios acuosos, los cuales se pueden encontrar en cualquier laboratorio, agua desionizada, acetona y etanol; como precursores de cerio se utilizó nitrato de cerio y acetato de cerio.

Para obtener la solución que se agregaría al vaso de teflón se realizaron varios procedimientos para ver las diferencias y el óptimo para nuestro propósito, primeramente simplemente se agregaron los reactivos al vaso de teflón para hacer la reacción, en otro intento se trató de tener una solución homogénea apoyada con un ultrasonido antes de ingresarla al recipiente de teflón y antes de ser sometidas las soluciones a las condiciones del experimento, esto para ver las diferencias de rendimiento; otro parámetro que se cambió fue el uso de dos precursores de cerio, como lo es el nitrato $Ce(NO_3)_3$ con peso molecular de 434.22 gramos/mol y el acetato $Ce(CH_3CO_2)_3$ con peso molecular 317.25 gramos/mol, además se variaron las soluciones acuosas para realizar este método, sobre todo porque usualmente la síntesis convencional para preparar este compuesto, se realiza con ácidos muy fuertes y nocivos para la salud y el medio ambiente, sabiendo esto se propone reducir el costo de la síntesis, haciendo menos riesgoso el desecho, sabiendo esto el medio que se utilizó fue acetona y agua desionizada, utilizando reactivos indispensables y comunes en cualquier laboratorio.

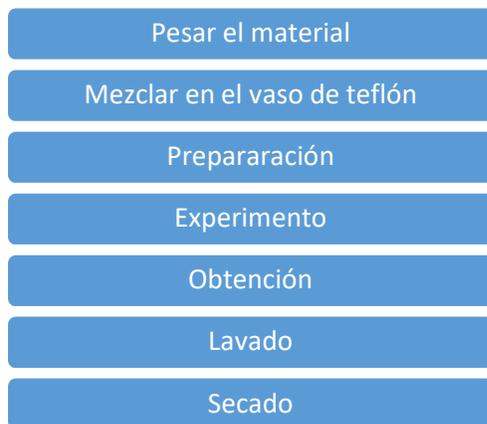


Figura 36. Proceso de experimentación para la síntesis de CeO_2 a escala Nanométrica.

Los pasos de la experimentación se presentan a continuación:

1. Pesar el material

- 1.1. Utilizando una balanza analítica se procede a pesar los reactivos, teniendo en cuenta que para el experimento se tiene una relación molar de 1mmol del precursor de cerio con .01 mmol del mineralizador, a esto le sumamos que se tiene una restricción en cuanto a la cantidad de reactivo que se debe utilizar, ya que este se somete a condiciones extremas y en caso de saturar el experimento; este puede explotar por la presión que se obtiene con la isoterma correspondiente.

2. Mezclar en el vaso de teflón

- 2.1. Cuando se tengan los reactivos ya pesados, estos se agregan dentro del vaso de teflón junto con la solución acuosa; la cual también tiene un límite por seguridad.

3. Preparación

3.1. Cuando se tiene todo listo, se agregan los reactivos y la solución acuosa al vaso de teflón; y se procede a cerrar el sistema, cuidadosamente siguiendo los procedimientos de seguridad sugeridos.

4. Método Experimental

4.1. Cuando la mufla este en equilibrio térmico con la temperatura deseada, se procede a introducir la autoclave en la mufla, cuando esta se cierre se comienza a tomar el tiempo de reacción.

5. Obtención de material

5.1. Esto se refiere a apagar la mufla y esperar a que este en equilibrio térmico con la temperatura ambiente, cuando esta llegue a este equilibrio se retira de la mufla, y se abre la autoclave para después recolectar el material obtenido, el cual consiste en una mezcla de polvo y agua sin diluir.

6. Lavado

6.1. Con el fin de retirar algunos residuos, la mezcla se procede a centrifugar para retirar el líquido, después de agregar más líquido y ultrasónicar; cuando se tenga una solución homogénea se repite el centrifugado; esto se repite por 3 veces, cada vez agregando menos líquido, para finalizar con una solución sumamente concentrada, lo ideal es que la última disolución esté en un medio de etanol.

7. Secado

7.1. La solución obtenida en etanol, se pone sobre un vidrio de reloj, y se deja al ambiente hasta que se seque, después de esto se recolecta el polvo obtenido, el cual es CeO_2 .

El color obtenido cuando se utilizó acetato de cerio el polvo es un color ocre claro siendo casi amarillo y cuando se cambió a nitrato de cerio el polvo obtenido tenía un color blanco; y muy fino, primeramente se recolectaba polvo pero después se comenzó a recolectar la muestra en disolución.

2.4 Resultados

2.4.1 Parámetros

El primer parámetro que se determinó fue el de la solución acuosa, usando primeramente una disolución de hidróxido de sodio (sosa) para después pasar a agua desionizada, el segundo parámetro que se varió fue la temperatura, teniendo como límite inferior 170 °C y como máxima 230 °C, otro parámetro importante fue el de tiempo de reacción.

2.4.2 Difracción de rayos x (DRX)

Se analizaron por medio de DRX las muestras para corroborar la fase y efectivamente se tiene cerio y oxígeno, para esto se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X por el método de polvos Rigaku MiniFlex II. Se van a utilizar los siguientes datos de la tarjeta de CeO₂ la cual tiene un sistema cristalino cúbico, en el que los parámetros de celda son de 5.4110Å (Ver Figura 37).

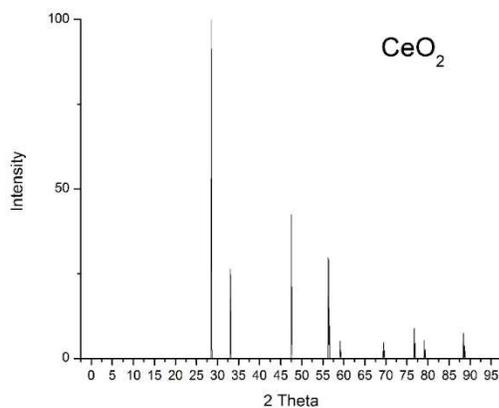


Figura 37. Gráfica del patrón estándar de difracción de CeO_2 .^[73]

Al realizar la comparación en las reacciones a partir de la temperatura se corroboró que a una temperatura mayor la cual se eligió de 230 °C se obtiene un patrón experimental más cristalino, esto repercute directamente en el tamaño de partícula, la cual es en escala micrométrica; usando una temperatura de 170°C se obtienen patrones menos cristalinos, en escala nanométrica. Además nos aseguramos que el material obtenido se encuentre en una sola fase que es primordial, esto al tener presentes los picos que concuerdan con los obtenidos del difractograma estándar de Rayos X (DRX) del CeO_2 .

Con el uso de los diferentes mineralizadores se obtuvo un patrón experimental que encaja con el patrón teórico de CeO_2 que se usó para compararlos^[73]. En la Figura 38 se explica con detalle.

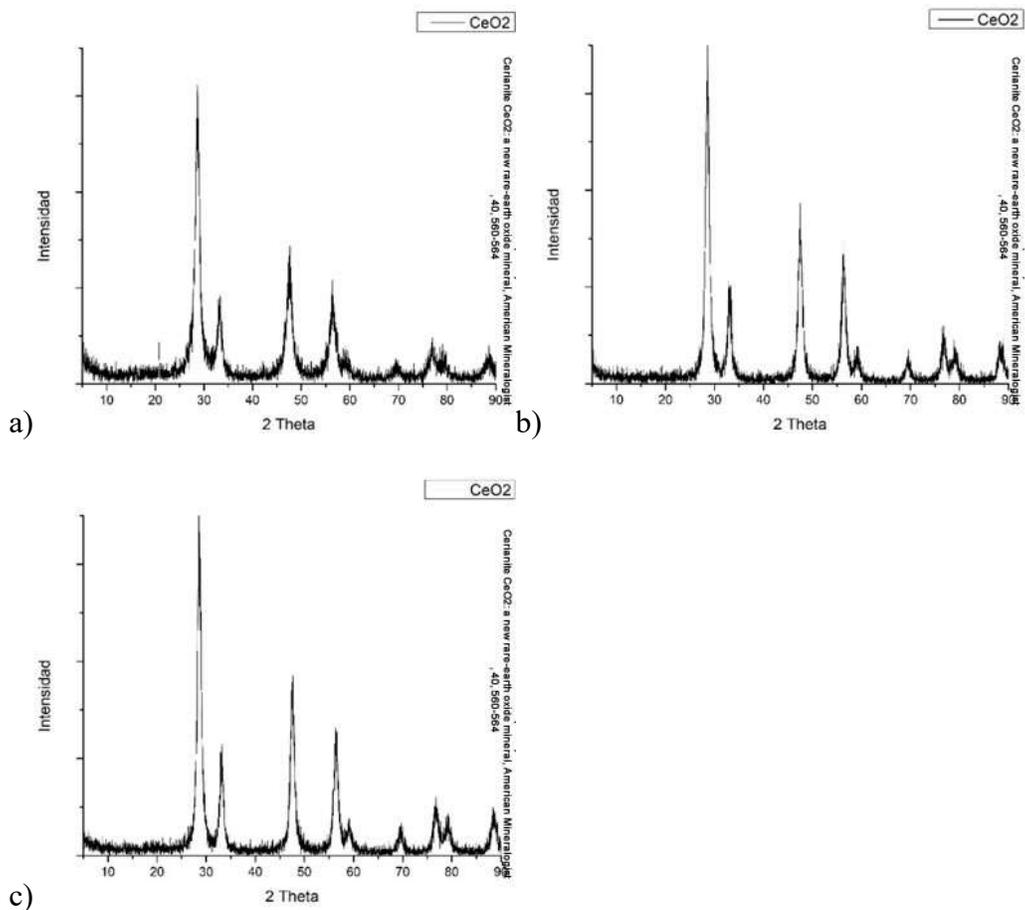


Figura 38. Resultado de la difracción a) usando fosfato de sodio tribásico, b) con silicato y c) aluminato

Las Figura 38 nos indica el resultado del análisis de muestras de CeO₂ usando diferentes mineralizadores, el resultado nos dio efectivamente como lo esperado una fase cúbica, un grupo espacial Fm3m, con picos de intensidad en 28.55°, 33.07°, 47.49°, 56.32°, 59.09°, 69.40°, 76.73°, 79.07°, 88.45°, 95.43°, 107.28°, 114.75°, 117.33°, 128.39°, 138.00° y 141.54°; con los parámetros a=b=c= 5.41nm Esto comparándolo con la tarjeta indexada de la cerianite. [72,73] Además este resultado corrobora que el material analizado no presenta impurezas.

2.4.3 Microscopia SEM

Con ayuda de SEM se pudo corroborar la morfología de las nanopartículas obtenidas con el uso de los diferentes mineralizadores.

TABLA 3

PARÁMETROS DE EXPERIMENTACIÓN PARA PREPARACIÓN DE CeO_2
CON FOSFATO DE SODIO MONOBÁSICO.

CeO_2	Fosfato monobásico de sodio
Nitrato de Cerio(III)	5.2629gr
Fosfato de sodio monobásico	.017gr
Agua desionizada	40mL
Temperatura	170 °C
Tiempo	72 horas

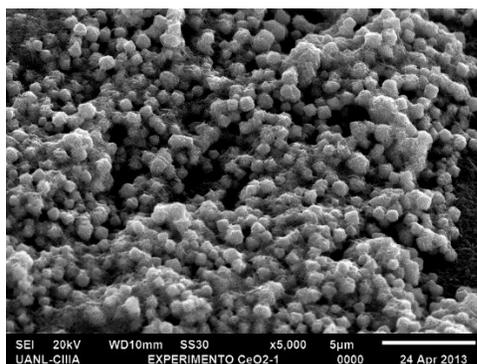


Figura 39. Micrografía SEM donde se muestran partículas regulares de óxido de cerio usando como mineralizador fosfato de sodio monobásico de una escala de 5 micrómetros.

Aumentando la magnificación de la muestra Figura 39 escalada a 500 nm, presenta unas partículas parecidas a nanobarras, que a su vez forman hojuelas y estas forman las cuasiesferas facetadas que se aprecian a primera vista. Acercándonos más podemos visualizar de manera más nítida, la Figura 40 está en una escala de 500 nm, en la cual se puede corroborar efectivamente que este se puede llamar material a escala nanométrica, al tener una dimensión menor o igual a los 100 nm.

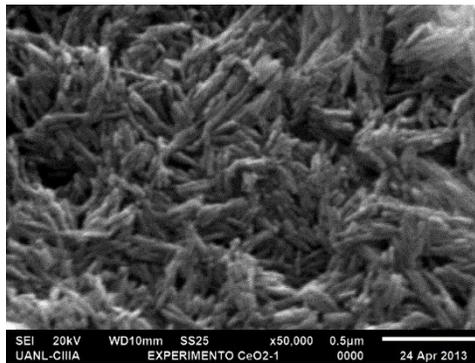


Figura 40. Micrografía SEM donde se muestran partículas regulares de óxido de cerio usando como mineralizador fosfato de sodio monobásico de una escala de 500nm.

TABLA 4

PARÁMETROS DE EXPERIMENTACIÓN PARA PREPARACIÓN DE CeO_2
CON SILICATO DE SODIO

CeO_2	Silicato de Sodio
Nitrato de Cerio (III)	5.23gr
Silicato de Sodio	0.027gr
Agua desionizada	40ml
Temperatura	170 °C
Tiempo	72 horas.

En la Figura 41 A diferencia del experimento anterior, se tiene un tipo de partículas en forma de capas aplanadas bien definidas.

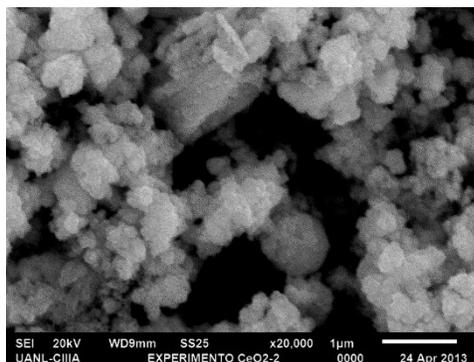


Figura 41. Micrografía SEM donde se muestran partículas regulares de óxido de cerio usando como mineralizador silicato de sodio a una escala de 1 μm .

TABLA 5

PARÁMETROS DE EXPERIMENTACIÓN PARA PREPARACIÓN DE CeO_2
CON ALUMINATO DE SODIO

CeO_2	Aluminato de Sodio
Nitrato de Cerio(III)	5.20gr
Aluminato de Sodio	0.029gr
Agua desionizada	40ml
Temperatura	170 °C
Tiempo	72 horas

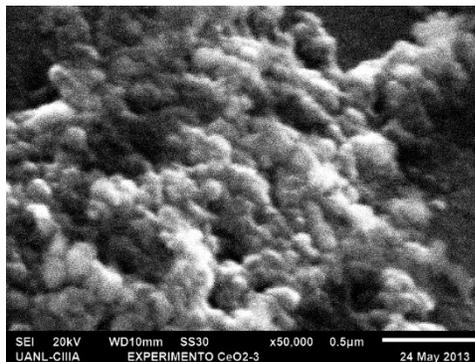


Figura 42. Micrografía SEM donde se muestran partículas regulares de óxido de cerio usando como mineralizador aluminato de sodio a una escala de $.5\mu\text{m}$.

La Figura 42 está a una escala de 500 nm y muestra unas estructuras similares a las del experimento anterior pero siendo estas más pequeñas.

2.5 Conclusión

Al usar mineralizadores de diferente tamaño en forma tetraédrica se obtienen diferentes formas morfológicas; así como tamaños de partícula, esto demuestra las ventajas de usar este tipo de mineralizadores en el método hidrotermal, el cual es ampliamente conocido para obtener cristales de tamaño micrométrico y nanométrico; esto da como resultado estructuras en escala nanométrica pero con las ventajas del método de síntesis hidrotermal.

La diferencia de usar acetato de cerio (III) de precursor en comparación con nitrato de cerio (III) fue en el material obtenido; el primero dio como resultado un polvo de color ocre claro casi amarillo y el otro dio como resultado un material blanco; con DRX se corroboró que la fase es Cerianita con un patrón de difracción JCPDS número 04-0593. El elemento cerio se oxidó y pasó de valencia +3 a valencia +4 con un electrón menos por átomo en el óxido de cerio (CeO_2) con respecto a la sal del precursor de cerio Nitrato de Cerio (III).

Al aumentar la temperatura se obtienen resultados más cristalinos, pero estos son en escala micrométrica, cuando se baja la temperatura se obtienen patrones de difracción menos cristalinos pero el ancho de los picos es mayor de acuerdo a la ley de Debye Sherrer. ^[74]

En total se utilizaron tres tipos de mineralizadores contabilizando al fosfato tribásico de sodio, que se utilizó como punto de partida, por otro lado al utilizar aluminato de sodio, silicato de sodio o fosfato tribásico de sodio se mostró que dependiendo del

tamaño de la estructura usada, puedes tener diferentes morfologías con la ventaja del método hidrotermal.

Al implementar el uso de agua como medio acuoso se obtuvieron residuos menos peligrosos que en otros métodos de síntesis.

CAPÍTULO 3: PELÍCULAS DELGADAS DE PLATA Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS POR MEDIO DE BIOSÍNTESIS USANDO LAS HOJAS DE *PELARGONIUM ZONALE*

3.1 Hipótesis

La fabricación de películas delgadas requiere de equipo sofisticado, así como de materiales de alto costo lo que repercute en el exceso de gasto de recursos y energía.

La hipótesis planteada es que durante el experimento, la parte acuosa se evapore y deje la plata metálica depositada sobre un sustrato. La obtención de películas delgadas se ve limitada por algunos métodos, por el costo del equipo para obtenerlas, además del costo de los reactivos. Con este trabajo se propone la obtención de películas delgadas de plata, a partir de la biosíntesis por el método de baño químico (CDB) utilizando AgNO_3 y *Pelargonium Zonale*.

3.2 Objetivos

Como primer objetivo, se tiene la obtención de nanopartículas de plata metálica, usando un extracto obtenido por medio de las hojas de la planta, que a su vez tendrá la función de nucleación, surfactante y reductor de una solución molar de AgNO_3 .

Se espera obtener películas delgadas de plata por medio de una biosíntesis, sencilla y eficaz; esto sin utilizar material especializado y de gran valor monetario, así tratando de que este método de síntesis sea congruente y coincida con los principios de “Green Chemistry”.

3.3 Experimentación

Para realizar este experimento, se utilizan dos procesos; uno para obtener un extracto concentrado de las hojas de *Pelargonium Zonale* y otro para la obtención de las películas o las nanopartículas metálicas. Este tipo de planta es muy común en muchas zonas del mundo, no es exclusiva solo de los Estados Unidos Mexicanos.



Figura 43. *Pelargonium Zonale*, una planta muy común en diferentes regiones del planeta.



Figura 44. Pasos a seguir para la obtención del extracto orgánico

1. Seleccionar las hojas.
 - 1.1. Básicamente se tienen que seleccionar hojas verdes; en algunos casos se presentó en diversas plantas que en las hojas se denotaba una marca de color morado, estas fueron descartadas tanto como las hojas secas o que presentaban un color amarillento.
2. Lavar las hojas.
 - 2.1. Cuando se tienen las hojas lo siguiente es remover el polvo de ellas, para esto no se requiere de ningún método especial de lavado, para esto solo se les pone agua desionizada y con los dedos, usando un guante se talla gentilmente en el área donde este acumulado mucho polvo, con el propósito de no dañar la hoja.
3. Pesar las hojas.
 - 3.1. Para tener experimentos controlados se pesan en una balanza analítica las hojas.

4. Cortar las hojas

4.1. Antes de preparar nuestro extracto las hojas se cortan en trozos pequeños, usando unas tijeras previamente lavadas con agua desionizada o una navaja enjuaguada con agua desionizada.

5. Experimentación

5.1. Agua desionizada se pone a calentar, hasta el punto de ebullición, cuando esta entra en equilibrio termodinámico.

6. Filtrar

6.1. Esto es para retirar las hojas del extracto, así para quedarnos solo con la disolución.

7. Equilibrio Térmico

7.1. Para que esto se lleve a cabo se deja reposar a temperatura ambiente, hasta entrar en equilibrio térmico.

Esto es solo para obtener el extracto como se muestra en la Figura 45, el cual se usará como reductor de la sal metálica; el siguiente paso es obtener las nanopartículas; para obtener las películas se utiliza el mismo método, pero agregando un sustrato de vidrio a el arreglo experimental, variando más la variable del tiempo ya que este parámetro es de gran importancia para que se realice el depósito. Se usó una solución .001mM de la sal metálica.



Figura 45. Extracto de las hojas de geranio, sin filtrar.

Para esto se tiene un arreglo experimental, calentando en baño María, usando un matraz bola con un condensador para evitar la evaporación y una barra agitadora magnética; como se visualiza en la imagen representativa del arreglo experimental.

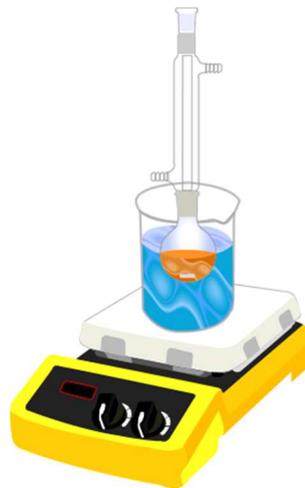


Figura 46. Arreglo experimental con sistema de reflujo para obtener partículas metálicas.

La solución molar de la sal se calienta a 90 °C; cuando está en equilibrio se enciende la agitación magnética a una rapidez moderada; y el siguiente paso es agregar el extracto que funcionará como agente reductor, estabilizador, agente nucleante y surfactante. Este se agregará en una proporción 20:1 es decir por cada mililitro de la solución de sal metálica, se le agregara 0.05mL de extracto; se deja calentar monitoreando la temperatura con un margen de error de 5°C, gradualmente ocurrirá un cambio de color en la disolución y al cabo de una hora se retira. Se lavan centrifugando y en el ultrasonido tres veces.

Para preparar películas delgadas se utiliza el mismo extracto, las mismas concentraciones, pero el arreglo experimental es sin utilizar el condensador, ya que la primicia es que la solución acuosa se evapore, dicha solución acuosa es agua desionizada (Ver Figura 47).

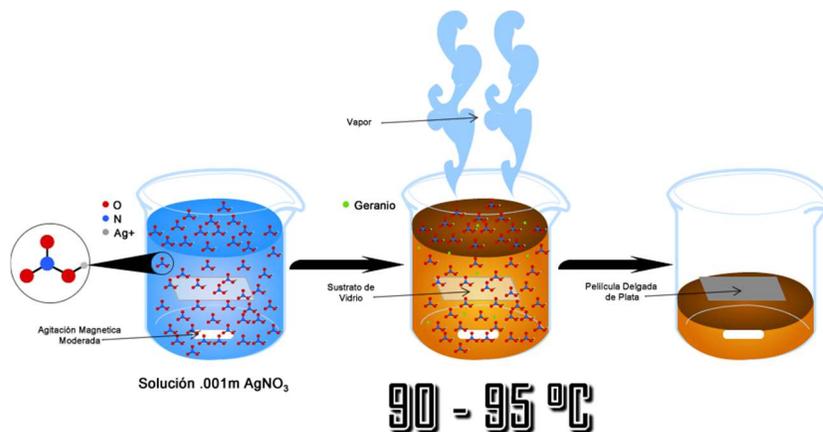


Figura 47. Arreglo experimental para obtener películas delgadas de plata.

El sustrato de vidrio que se usa es previamente lavado para quitarle la grasa y el polvo acumulado que pueda tener, con el objetivo de que al momento de tener la película delgada esta no tenga impurezas.

Cuando termine la reacción el sustrato se retira con unas pinzas de plástico; y como se mencionó antes los parámetros para modificar el grueso del depósito, pueden ser el tiempo, la concentración de la solución molar de la sal metálica; es un parámetro de suma importancia pero aquí se presentan solo dos variables tiempo y concentración. Por otro lado la forma del recipiente donde se lleva a cabo la experimentación tiene un papel importante, ya que de este depende el tiempo de exposición del sustrato.

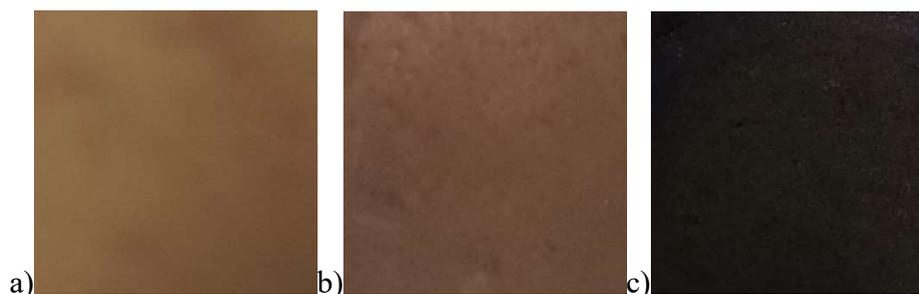


Figura 48. Películas delgadas de plata obtenidas con el método propuesto en esta tesis; a) Con parámetros mostrados en los párrafos anteriores, b) con la concentración doble de nitrato de plata en un recipiente igual al de a) y c) la concentración doble de nitrato de plata y en otro tipo de recipiente más angosto.

3.4 Resultados

3.4.1 UV-VIS

En la Figura 49, se puede ver el espectro de UV visible de la película de plata.

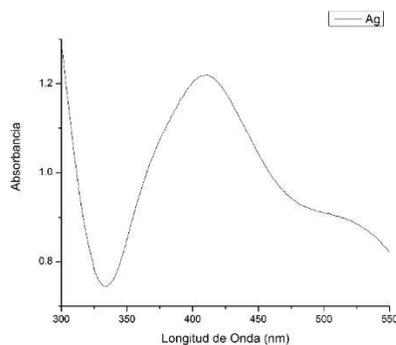


Figura 49. Representación de la caracterización de UV-VIS con el pico máximo en 429nm.

El espectro UV-VIS muestra la presencia de plata en el rango de 300nm – 550nm, el pico máximo del plasmón de partículas de plata está en 429.43 nm ^[75], y en esta se obtiene un pico máximo de 410 nm.

3.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Para películas delgadas la rugosidad del material debe ser menor a 50nm, este histograma muestra que la rugosidad promedio de la película es de 5.7496 nm, y la rugosidad RMS es 7.4847nm (Ver Figuras 50 y 51).

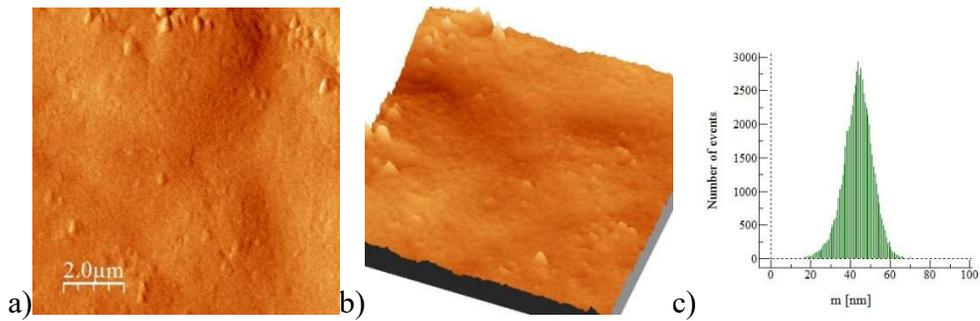


Figura 50. Película delgada de Ag analizada en AFM rugosidad en a) 2D, b) 3D y c) histograma de rugosidad en un área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$.

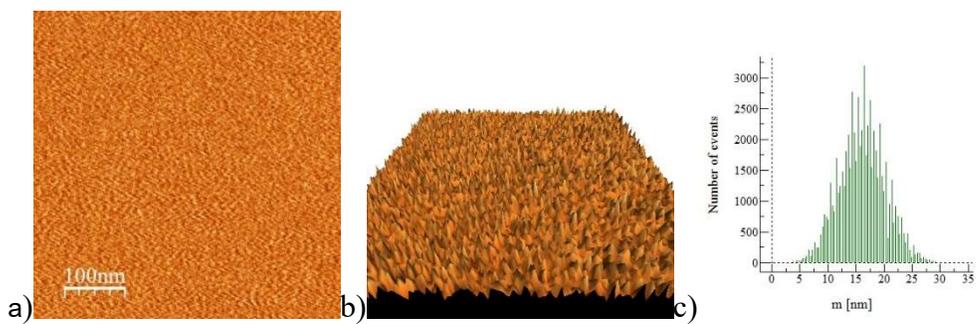


Figura 51. AFM de una película delgada, mostrando la rugosidad en a) 2D, en b) 3D y c) un histograma de rugosidad en un área de $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$.

El histograma muestra que la rugosidad promedio de la película es de 3.2686 nm y la rugosidad RMS es 4.1157 nm.

El "software" de análisis para AFM WSxM 5.0 se utilizó para el análisis de estas imágenes.^[76]

3.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

El análisis de elementos por microscopía electrónica de transmisión en este caso presenta un 100% de composición de plata; esto es lo que se busca y se trata de eliminar los compuestos extra que en teoría son parte de los elementos que contiene el extracto y quedan como residuos.

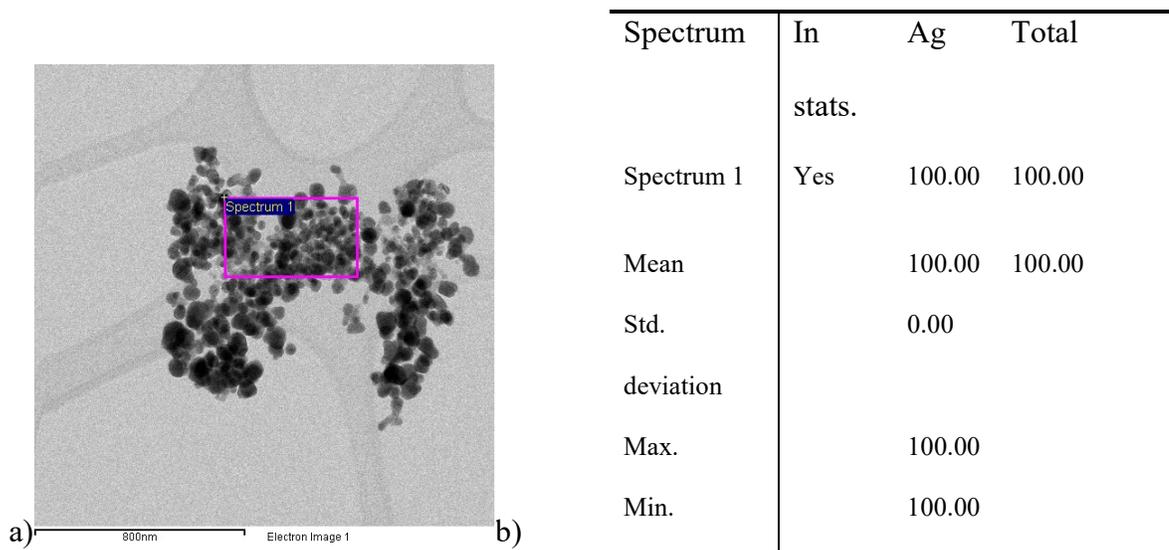
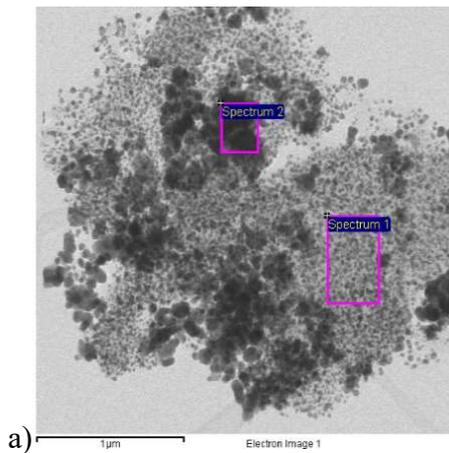


Figura 52. a) Micrografía TEM de los experimentos b) resultados de EDS los cuales muestran la composición de la muestra.

En la Figura 53 el análisis de EDS muestra todos los elementos que se pueden obtener, algunos se les adjudican al sustrato y otros a residuos del material orgánico; un total de seis elementos fueron reportados.



Spectrum	In	C	O	Cl	Ca	Cr	Ag	Total
	stats.							
Spectrum 1	Yes	25.83	7.39		2.64	3.56	60.58	100.00
Spectrum 2	Yes			6.74			93.2	100.00
							6	
Max.		25.8	7.39	6.74	2.64	3.56	93.2	
		3					6	
Min.		25.8	7.39	6.74	2.64	3.56	60.5	
		3					8	

b)

Figura 53. a) Micrografía TEM de los experimentos b) resultados de EDS los cual muestran la composición elemental de la muestra.

Pero el que más se acerca al ideal es el espectro 2, el cual es donde las partículas están concentradas por ende se tiene una mayor concentración de plata con la presencia mínima de cloro, en cambio el espectro 1 detecta 5 elementos en total y con la ausencia

de cloro, los elementos detectados en este espectro son C, O, Ca, Cr y Ag mostrando una cantidad considerablemente menos en la cantidad de plata detectada.

3.5 Conclusión

El método de síntesis presentado es muy sencillo, tanto como para obtener nanopartículas y películas delgadas; aunado a esto impacta a los principios de “Green Chemistry”. Las muestras se lavan con agua desionizada, sumándole que el extracto es un compuesto orgánico; esto repercute en que los desechos sean “ecofriendly”. Para obtener las nanopartículas y las películas, no se requieren equipos sofisticados en el caso de los métodos tradicionales como los físicos y los químicos como el método Poliol, para obtener películas delgadas se utilizan equipos muy especializados, esto repercute en el costo de producción como ya se mencionó en el capítulo 1 de esta tesis. La reducción con compuestos orgánicos puede ser una buena opción en comparación con los métodos conocidos que ya están estipulados y estudiados. Estos métodos combinados presentes al elabora la reducción por “Green Chemistry” y “Chemical Bath Deposition” dan como resultado un método de bajo costo para la elaboración de películas delgadas con poco rugosidad. Un parámetro importante que se tiene para el depósito, es cómo se lava la superficie del sustrato ya que este puede contener polvo o grasa, en el caso presentado en esta tesis, solo se empleó detergente desengrasante con bicloro. La formación de este tipo de películas se da porque las partículas coloidales de plata son atraídas por electrostática hacia la superficie del sustrato o por las interacciones de Van Der Waals. La solución termina en un filme policristalino con orientación aleatoria.^[77]

CAPÍTULO 4: NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

USANDO β -1-3 GLUCANA OBTENIDA DEL

HONGO *USTILAGO MAYDIS*

4.1 Introducción

Ustilago Maydis es del tipo basidiomicetos (*Basidiomycota*) el cual es una división del reino *Fungi*, esta clase engloba a las setas comunes, ya sea en hongos comestibles, alucinógenos, tóxicos o fitopatógenos. En la Figura 54, se puede observar una representación gráfica del hongo *Ustilago Maydis*.

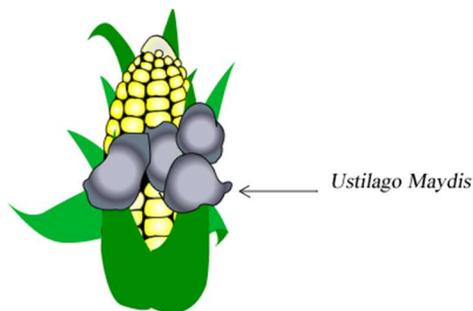


Figura 54. Representación gráfica del hongo *Ustilago Maydis*.

Presenta un complejo ciclo de reproducción ya que es necesario tener un huésped para reproducirse, en este caso la mazorca de maíz, cuando esto ocurre puede invadir a

grandes partes de cultivo, siendo una plaga. Este tipo de hongos se puede reproducir in vitro, controlando el pH externo, ya que cuando se varía este, puede repercutir en la manera en que crece, por ejemplo con pH ácido el crecimiento se presenta en forma de micelas y con pH neutro tiene un comportamiento similar a la reproducción de la levadura de cerveza. Estos cambios de pH pueden provocar cambios drásticos en la secreción de enzimas, altera el metabolismo, etc. El método para tener controlada la síntesis lleva el nombre de Pal/Rim. [78]

En México el hongo *Ustilago Maydis* comúnmente conocido como Huitlacoche puede ser una delicia al paladar; ya que gastronómicamente puede ser considerado como un platillo *gourmet* como lo es en Francia, pero en México por nuestras costumbres y nuestras tradiciones es más común, sobre todo en los alimentos del día; especialmente en quesadillas, cremas, sopas, empanadas, flautas, y un gran cantidad de platillos que deleitan a todos. La realidad de ese hongo es que afecta principalmente a los cultivos de maíz y estos cultivos muchas veces son desechados alrededor del mundo, ya que no lo ven como algo práctico o que le puedan sacar provecho. En la actualidad el uso de pesticidas es la solución práctica para este tipo de plagas, pero esto conlleva a que cada vez los alimentos estén sometidos a diversas sustancias químicas que aunque el empaque diga que no son dañinas para el ser humano, pueden serlo para el medio ambiente, o peor aún al estar mucho tiempo expuesto a estas sustancias puede ser perjudicial. Por ende la alternativa propuesta en esta tesis puede ser una solución para elaborar partículas metálicas con este tipo de hongo, aunado se propone un método de síntesis en el cual sus principales ventajas son la reducción de energía y de materiales, por lo tanto más económica y sencilla de implementar.

Para esto se sintetizó una goma del hongo la cual es un biopolímero con moléculas de elevado peso molecular como ácidos nucleicos polisacáridos y lípidos. Las gomas tienen un comportamiento coloidal y acorde al disolvente que se emplee estas pueden formar geles o suspensiones de alta viscosidad. [79]

β -1-3 Glucana es un biopolímero usado en aditivos para alimentos e incluso aprobado por el organismo rector de alimentos y drogas en Estados Unidos conocido por sus siglas como FDA y este tipo de polisacárido está presente en hongos, bacterias, algas y en algunas plantas. [80]

4.2 Hipótesis

La síntesis de nanopartículas obtenidas por métodos tradicionales ya mencionados con anterioridad en esta tesis, se ha investigado a través de los años.

4.3 Objetivos

Obtener nanopartículas metálicas utilizando el biopolímero β -1-3 Glucana que se obtuvo del hongo *Ustilago Maydis*.

Se espera tener nanopartículas; basándonos en la idea de la reducción de sales metálicas usando hongos de diferentes tipos, se tiene la hipótesis de que al tener este biopolímero en un estado más puro se puede mejorar el proceso de la síntesis, así como del resultado obtenido.

4.4 Experimentación

Se utilizó el biopolímero β -1-3 Glucana obtenido del hongo *Ustilago Maydis* como en la referencia 78. El cual tiene como característica principal ser un biopolímero lineal, esto puede ayudar en la morfología de las nanopartículas obtenidas (Ver Figura 55).

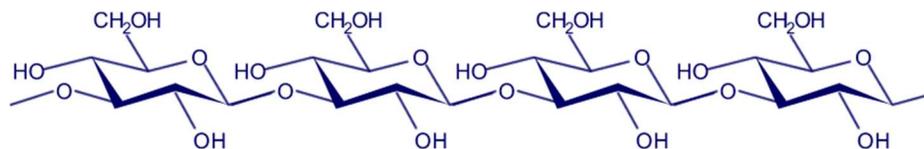


Figura 55. Estructura de Glucana β -1-3 Lineal, como polisacárido obtenido por *Ustilago Maydis*.

Primero la disolución de AgNO_3 es preparada con una razón de .001M, esto dará lugar a un parámetro fijo, por otro lado tendremos 5 diferentes parámetros de Glucana β -1-3 Lineal, disolviéndolos en diferentes cantidades de agua desionizada.

En la Tabla 6 se muestran las variables usadas para las disoluciones de Glucana β -1-3 Lineal, esto es en base de la cantidad de agua desionizada con 1mL de Glucana β -1-3 Lineal en su estado más puro. Para esto se utilizó agitación magnética a una velocidad moderada por 5 minutos.

TABLA 6

ESTA TABLA MUESTRA LAS DISOLUCIONES USADAS RESPECTO A LA CANTIDAD DE AGUA DESIONIZADA.

Muestra	Glucana	Agua desionizada
Muestra1	1mL	25mL
Muestra2	1mL	20mL
Muestra3	1mL	15mL
Muestra4	1mL	10mL
Muestra5	1mL	5mL

Lo siguiente es mezclar 20mL de la disolución .001M de AgNO_3 con 1mL de las disoluciones de Glucana β -1-3 Lineal, sin agitación a temperatura ambiente (23 °C).

La primera muestra, cambio de color inmediatamente del cristalino a un color ocre similar al mostrado en la Figura 56, y para las siguientes muestras el cambio de color tomó un poco más de tiempo de forma escalada con referencia a la cantidad de concentración; a final de cuentas la muestra que contiene la Glucana β -1-3 Lineal más diluida en agua desionizada terminó más oscura al finalizar los experimentos.

Después de 48 horas, se comenzó a notar más la diferencia en el cambio de color, como se muestra en la figura, donde se pueden observar las muestras en el orden de izquierda a derecha (Ver Figura 56).

El uso de diferentes sistemas orgánicos usados para la reducción como se mencionaron anteriormente, señalan que se obtuvieron mejores resultados en la síntesis usando un extracto sin diluir. ^[81] En el caso presentado en esta tesis se demostró lo opuesto, es decir la muestra que reaccionó más rápido, fue la que estaba más diluida en agua desionizada; en este caso la que por parámetros tiene 1mL de Glucana β -1-3 Lineal en su estado más puro diluida en 25mL de agua desionizada.

Por otro lado, el segundo experimento probó la influencia de la concentración de la sal de plata en la disolución, ahora dejando como parámetro fijo, la disolución de Glucana β -1-3 Lineal con 1mL diluida en 25mL de agua desionizada; por ende el parámetro variable es la concentración molar de AgNO_3 .

Además se evaluó la influencia de la agitación magnética, para así ver que tanta ventaja o influencia presenta en el proceso de la reacción.

En la Figura 56 se presentan las fotografías de las 5 muestras, dos veces con diferentes horas de reacción, claramente se observa que entre más tiempo transcurra la reacción se podrá observar debido al cambio de color, lo ideal es tener un menos tiempo de reacción.

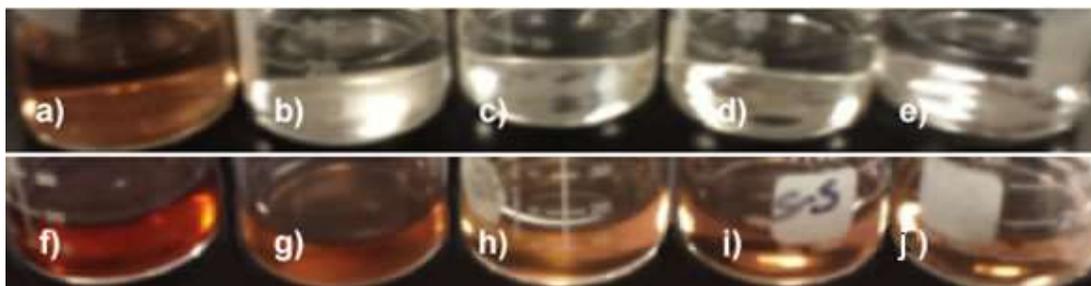


Figura 56. Esta imagen muestra las reacciones de las muestras con .001M de AgNO_3 a) Muestra 1mL/25mL, b) Muestra 2 1mL/20mL, c) Muestra 3 1mL/15mL, d) Muestra 4 1mL/10mL, e) Muestra 5 1mL/5mL; con .001 M AgNO_3 después de 24 horas. f) Muestra 1 1mL/25mL, g) Muestra 2 1mL/20mL, h) Muestra 3 1mL/15mL, i) Muestra 4 1mL/20mL, j) Muestra 5 1mL/5mL; con 480 horas.

4.5 Resultados

4.5.1 UV Vis Espectroscopia

Las nanopartículas tienen propiedades ópticas, las cuales son sensibles al tamaño, forma, concentración, aglomeración, etc. En este caso el espectro UV-VIS prueba la existencia de formación de coloides de plata, esto se sabe porque las nanopartículas de plata tienen un pico máximo del plasmón de absorción similar al mostrado en el capítulo anterior de esta tesis.

La Figura 57 muestra los espectros UV-VIS de los coloides de plata (250nm-550nm), con un máximo pico de plasmón de coloides de plata; el pico de plasmón que se presenta comúnmente para los coloides de plata se presenta a 445nm, pasando tiempo las muestras cambiaron progresivamente de color desde un color cristalino a un color café oscuro, además el color de las muestras depende de la concentración de la beta-glucana en AgNO_3 . Cuando la sal de plata y la beta-glucana tienen una concentración alta, el cambio de color y las reacciones son muy lentas, además se muestra la evolución de las reacciones óxido reducción, esto demuestra que la absorción se incrementa en relación directa con la cantidad de coloides de plata.

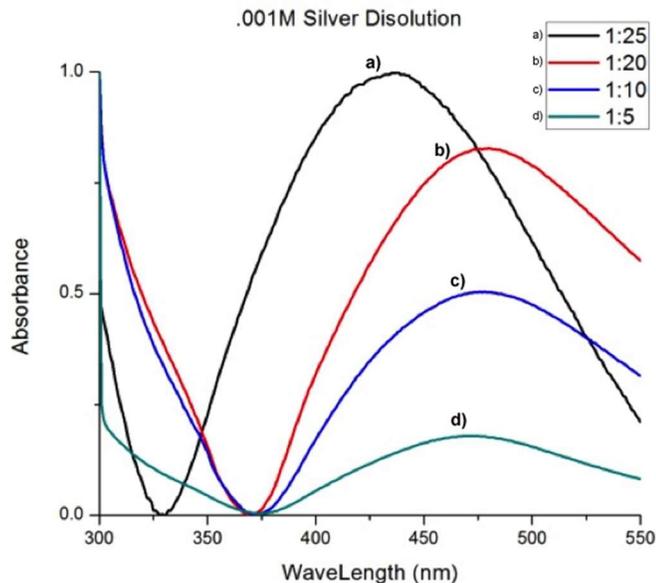


Figura 57. El espectro UV-VIS de nanopartículas de plata con diferentes disoluciones de agua con beta-Glucana en su estado más puro. a) Muestra 1 1mL/25mL, con un máximo pico en el plasmón en 437nm, b) Muestra 2 1mL/20mL con un pico máximo en el plasmón en 477nm, c) Muestra 4 1mL/10mL con máximo pico de plasmón en 479nm, d) Muestra 5 1mL/5mL con el máximo pico de plasmón en 473nm; todas las muestras se midieron a 624 horas de reacción con temperatura ambiente sin agitación magnética.

La anchura del pico de absorción comenzó a volverse más angosta cuando decreció la concentración de AgNO_3 de .1M a .001M sugiriéndose que la distribución de tamaño de Ag NPs comienza a ser más delgada con el incremento de la concentración de AgNO_3 . Además se muestra que la absorción se incrementó en su intensidad gradualmente cuando la concentración de AgNO_3 de .1M a .001M, esto nos sugiere la formación de un gran número de nanopartículas con menor concentración de AgNO_3 .

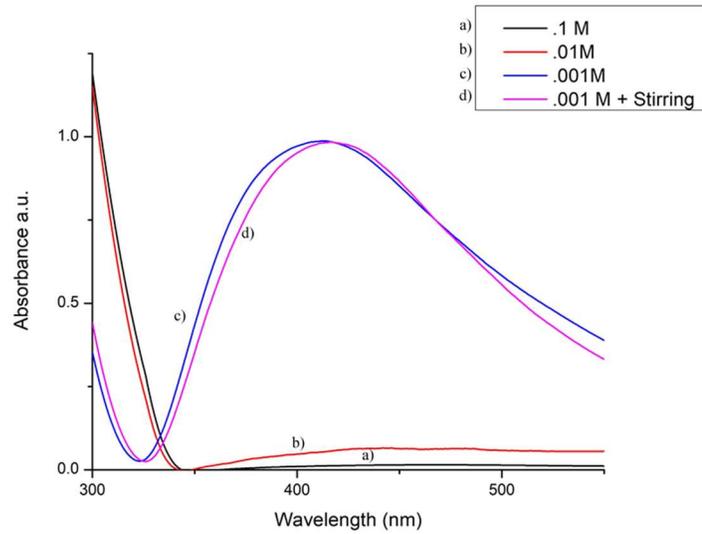


Figura 58. El espectro UV-VIS de coloides de plata con diferentes disoluciones de AgNO_3 . a) $.1\text{M AgNO}_3$, b) $.01\text{M AgNO}_3$, c) $.001\text{M AgNO}_3$, d) $.001\text{M AgNO}_3$ con agitación magnética; todas con 1mL de agua desionizada/25mL beta-glucana relación a temperatura ambiente.

4.5.2 Microscopia de Transmisión de Electrones

La microscopía realizada en la Figura 59 muestra que se presentan nanoesferas, el tamaño promedio de esas nanopartículas es de 14 nm, pero el rango que se proyecta en el histograma va desde 3 a 37nm.

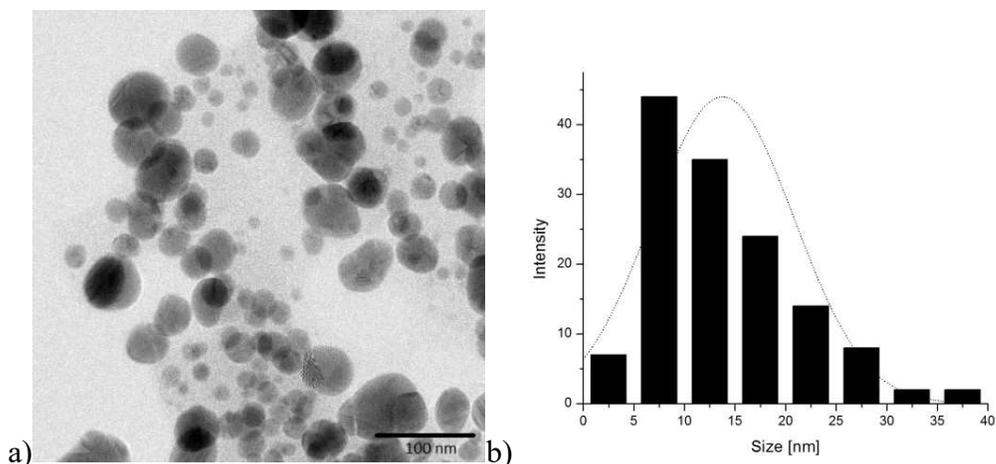


Figura 59. a) Micrografía TEM de nanopartículas de plata obtenidas por reducción de AgNO_3 b) Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas de plata.

4.6 Conclusión

El análisis de UV-VIS confirmó la formación de coloides de plata preparados por un método de reducción biomecánica, usando Nitrato de Plata (AgNO_3), tomando un rol como precursor de plata. Esta sal metálica (AgNO_3) fue reducida por β 1-3 Glucana en su estado más puro la cual fue obtenida por el hongo *Ustilago Maydis* en una forma mutante.

Por otro lado las medidas de UV-VIS mostraron que con una cantidad más baja de β 1-3 Glucana y AgNO_3 se pueden tener máximos de picos de plasmón, cerca del pico común máximo de nanopartículas de plata, el cual se encuentra a 445nm. El mismo fenómeno ocurre con las disoluciones molares, las cuales presentan Plasmones con picos máximos cuando se usó una disolución molar a .001M; en este caso la absorción es más grande y representa una gran cantidad de nanopartículas.

Esta investigación representa el uso de un polímero biológico completamente soluble como lo es β 1-3 Glucana como un agente reductor de una sal metálica, de manera exitosa se obtuvieron nanopartículas en un solo paso sin el uso de estabilizadores, agentes nucleantes o agentes reductores contaminantes. Anteriormente se reportó el uso de Carboxymethyl-Cellulose (CMC) en una investigación parecida con la diferencia de que este es un compuesto no soluble, y para esto se tuvo que estabilizar con Na^+ . [82]

El corrimiento de los picos de plasmón se debe a un corrimiento químico, que corresponde con los resultados de la ley de Lambert-Beer. [83]

El proceso de biosíntesis para obtener partículas de plata revela que existe dependencia de ciertos parámetros en el proceso, por ejemplo las concentraciones de β 1-3 Glucana y de plata; y en menor medida de la agitación magnética.

La mayor cantidad obtenida de nanopartículas de plata fue a bajas concentraciones de β 1-3 Glucana (1mL de glucana/25mL de agua desionizada) y con baja concentración (0.001M) de AgNO_3 , esto se debe a que las moléculas de β 1-3 Glucana y AgNO_3 están mejor dispersas en la solución acuosa, en dado caso el posible contacto entre ellas y las reacciones subsecuentes se incrementan por lo tanto se optimiza, y por otro lado la agitación magnética acelera al contacto entre los agentes β 1-3 Glucan y AgNO_3 , lo cual era de esperarse.

El tamaño de las nanopartículas se incrementa con relación a la temperatura. De manera que la entropía juega un rol importante en este fenómeno, de manera que se puede reducir el tiempo de reacción. [84]

Las micrografías TEM demuestran que se obtuvieron nanopartículas de plata en forma de esfera, con un tamaño promedio de 14nm.

Los 12 principios de la química verde se abarcaron con esta investigación del método de reducción de una sal metálica usando la biosíntesis, además se probó la ventaja catalítica de la glucana para la reducción y la nucleación de la sal metálica, en este caso AgNO_3 , usando menos reactivos y sin el uso de energía externa sea térmica, eléctrica, cinética o de algún tipo; menor desperdicio tóxico y en menor cantidad que otros métodos antes reportados^[85], esto impacta en el criterio del desarrollo sustentable.

CAPÍTULO 5: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS USANDO EL FRUTO DEL *CAPSICUM* COMO REDUCTOR

5.1 Introducción

La formación de nanopartículas depende de ciertas propiedades fisicoquímicas como, temperatura, tiempo, pH, óptica, concentraciones de sustratos y fuentes de enzimas, etc. Esos parámetros son de trascendental importancia en el rol de la fabricación de las nanopartículas ya que se pueden controlar formar, tamaños y distribuciones ^[86].

Las aplicaciones más importantes de las nanopartículas de plata son en la industria médica por ejemplo en tratamientos tópicos para prevenir infecciones en heridas abiertas y quemaduras ^[87]. La reducción de iones Ag^+ por extractos se les adjudica a biomoléculas que estas contienen como vitaminas, enzimas o proteínas, ácidos orgánicos como citratos, aminoácidos y polisacáridos ^[88]. La planta de chile es una planta medicinal, esta se puede describir como una droga que potencia el poder digestivo, abre el apetito, cura el resfriado, la tos, disnea, algunas enfermedades de la garganta, fiebre intermitente, cólicos, disentería, hemorroides, etc. ^[89]. Las nanopartículas de plata se aplican en el área médica como agentes antimicrobianos y

antibióticos cuando son incorporados a proteínas, nanofibras, bandas de primeros auxilios, jabones y textiles; esto es en telas para limpiar heridas o protegerlas. Además de las aplicaciones antes mencionadas, hay un esfuerzo para incorporar las nanopartículas de plata a un amplio rango de dispositivos médicos más especializados, por ejemplo el cemento para huesos, instrumentos quirúrgicos, máscaras y ropa para cirugía, incluso ropa de tela especial en caso de heridas, etc. [90].

La fruta de *Capsicum* contiene una alta cantidad de capsaicinoides (capsaicina y dihidrocapsaicina) que es lo que provee el sabor picante característico de los chiles [91,92]. Además estos frutos contienen una gran cantidad de vitaminas y proteínas que también ayudan a la reducción de AgNO_3 para obtener Ag^+ iones.

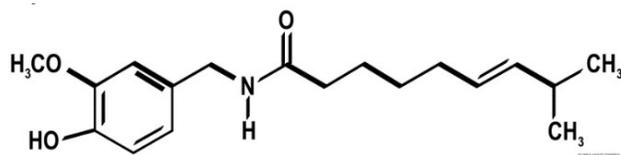


Figura 60. Molécula de capsaicina.

La escala cuantitativa de medida del picor, está dada en la Unidad de Escala de Picor de Scoville, que en realidad denota la cantidad de la molécula de capsaicina que contiene el fruto, aunado este es la unidad estándar de las salsas picantes comerciales. Esta escala de picor es obtenida por el Método de Scoville que es un método organoléptico aun así es la base para la Escala Scoville que es usada para crear el rango de picor de los chiles (Ver tabla 12) [93].

TABLA 7

ESCALA DE SCOVILLE PARA LA CANTIDAD DE PICANTE EN LOS

CHILES^[21]

Tipo de Fruto	Scoville Heat Unit Scale
Capsaicina y Dihidrocapsaicina	16,000,000
Red Savina Habanero	350,000 – 577,000
Habanero	100,000 – 350,000
Piquín	40,000 – 58,000
Manzano	12,000 – 30,000
Serrano	6,000 – 23,000
Chipotle	5,000 – 10,000
Jalapeño	2,500 – 5,000
Poblano	1,000 – 2,000
Ancho	1,000 – 2,000
Pasilla	1,000 – 2,000
Morrón	100 – 500

Además de la molécula de capsaicina, se tienen otros parámetros importantes como lo son el clima de la región de cultivo, el tipo de tierra, el agua, etc.

Es común que se piense que esto tiene una relación con la escala de pH, por esta razón se realizó una comparación midiendo el pH de diferentes frutos y se comparó con la Escala de Picor Scoville.

TABLA 8

COMPARACIÓN DE LA MEDIDA DE PH RESPECTO AL PICOR POR LA ESCALA SCOVILLE.

Nombre Común	pH	Escala Scoville
Habanero Negro	7	350,000 - 577,000
Habanero	6	100,000 - 350,000
Poblano	6	1,000 - 2,000
Pimiento Rojo	6	100 - 500
Serrano	6	6,000 – 23,000
Naga Jolokia	5	1,001,300 - 1,040,020
Chile de Árbol	5	30,000 - 50,000
Piquín	5	40,000 - 58,000
Jalapeño Rojo	4	2,500 - 5,000

Un factor en la reacción es la escala de pH; físicamente este parámetro afecta tanto el tamaño como la distribución de las nanopartículas ^[94,95].

5.2 Hipótesis

Entre mayor pH el efecto reductor es mejor, además se asocia el sabor ácido con la escala pH.

5.3 Objetivo

Se realizará una biosíntesis para determinar la importancia de la capsaicina y su relación con el pH para determinar cuál fruto de esta especie es mejor para reducir AgNO_3 .

El objetivo es tener el mejor rendimiento de reacción y obtener mayor cantidad de nanopartículas con formas y tamaños controlados.

5.4 Experimentación

Los experimentos se hicieron usando nitrato de plata de la marca Sigma Aldrich ACS reagent 99% como precursor de sal a plata, y nueve diferentes especies de frutos de *Capsicum* y agua desionizada.

La tabla 9 muestra los frutos con su nombre científico, mostrando género y especie, además de su nombre común.

TABLA 9

NOMBRES COMUNES RELACIONADOS CON LOS NOMBRES CIENTÍFICOS
DE LOS FRUTOS.

Común	Genero	Especie
Poblano	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum annuum L.</i>
Serrano	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum annuum L.</i>
Habanero	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum chinense</i>
Piquín	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum annuum L.</i>
Pimiento Rojo	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum annuum L.</i>
Black Habanero	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum chinense</i>
Red Jalapeño	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum annuum L.</i>
Naga Jolokia	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum chinense</i>
Chile de Árbol	<i>Capsicum</i>	<i>Capsicum annuum L.</i>

Para preparar el extracto de la fruta, el primer paso es remover el tallo o pedúnculo de la fruta, lavarla con agua desionizada para remover las partículas de polvo que se pudieron acumular en la capa exterior del fruto, después en caso de ser de tamaño considerable este se corta, para remover las venas y las semillas; en caso de que el tamaño del fruto sea pequeño este paso se omite y solo se lava con agua desionizada.

Se calienta agua desionizada al punto de ebullición, cuando el agua llegue a este se le agrega el fruto previamente tratado según el párrafo anterior, para esto tendremos una relación de 1:4 esto significa que se pondrán 25gram de fruto en 100mL de agua desionizada; y se mezcla por 5 minutos o simplemente se deja reposar.

Se deja a la intemperie usando un matraz; se espera a que entre en equilibrio térmico con el ambiente, en nuestro laboratorio la temperatura era de 23°C.

Para la síntesis de nanopartículas se usó una disolución de nitrato de plata en dos diferentes disoluciones molar a .1M y a .01M.

En una relación de 19:1, es decir 4mL de la disolución molar de plata en .21mL del extracto del fruto.

Se depositaron en tubos de ensayo tapados por completo, se dejaron reposar a temperatura ambiente, y esos se monitorearon constantemente durante su proceso de reacción, la cual se llevó a cabo sin ninguna energía externa interactuando con las muestras.

A simple vista se ve que las reacciones usando ciertos frutos se oscurecía con una mayor rapidez que los demás; ese fue el primer indicador que se tomó en cuenta.

Además de los parámetros anteriormente mencionados como lo son la molaridad de AgNO_3 , se tomó en cuenta el porcentaje de disolución del extracto con agua desionizada y el tiempo de reacción haciendo hincapié a la nula utilización de algún equipo o reactivo para generar energía. Se corrobora que no se disminuyó el pH, cuando los extractos se diluyeron. El extracto obtenido se manejó como 1 entero, luego a partir de ahí se diluyó $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, y $\frac{1}{16}$.

5.5 Caracterización

5.5.1 UV Vis Espectroscopia

Se realizaron diferentes comparaciones de UV VIS con los parámetros ya descritos. En las siguientes imágenes se muestra a detalle las diferencias que se obtienen con los plasmones cambiando diferentes parámetros.

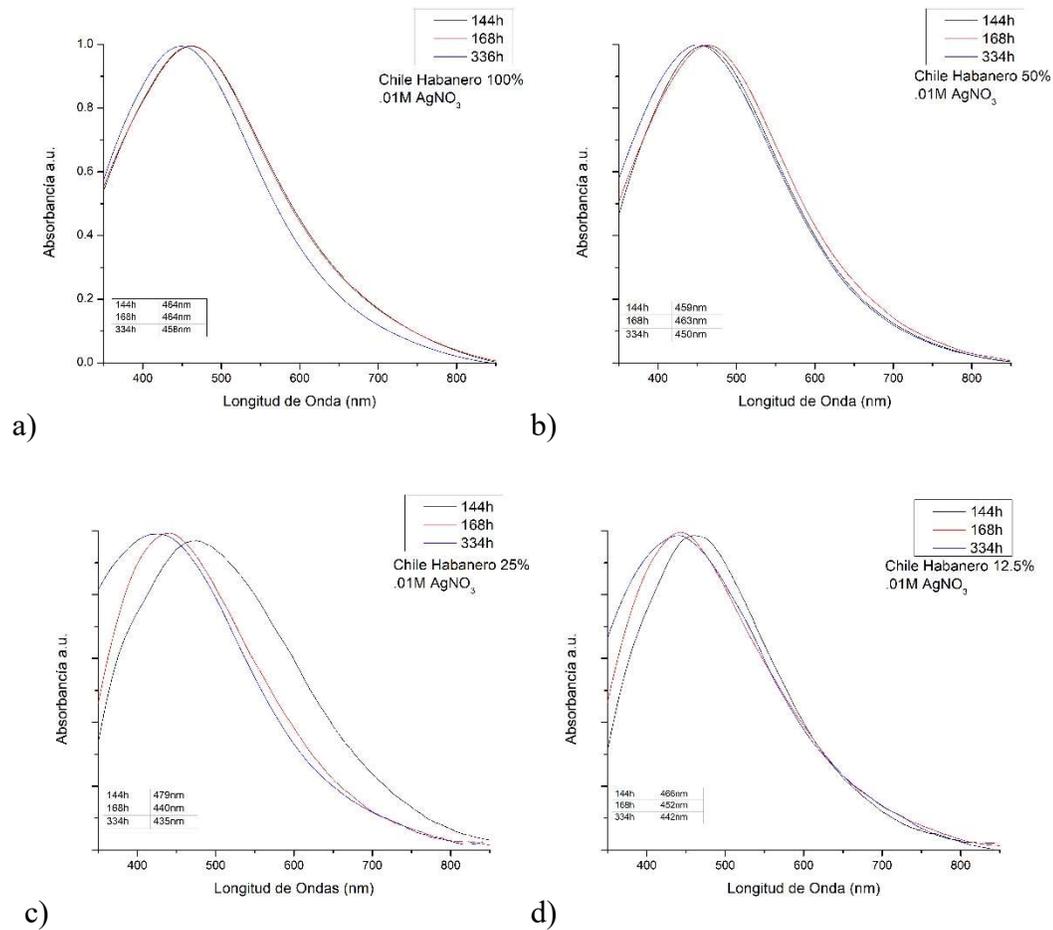


Figura 61. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO₃ así como los porcentajes de disolución a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y de parámetro variable el tiempo.

En la Figura 61 se presentan los resultados arrojados por la espectroscopia de UV VIS en un rango de 350-850nm y tomando en cuenta que el pico máximo reportado de los coloides de plata esta 429.43 nm ^[75], dejando el porcentaje de la disolución del extracto y la molaridad de la solución precursora de AgNO₃, se tiene un análisis a 114 h, 168 h y 334 h, variando el porcentaje de disolución del extracto, se puede apreciar cuando se tiene una disolución al 100% del extracto del fruto, que los máximos en 114

h y 168 h tienen un pico máximo similar, el cual se sitúa en 463nm; por otro lado cuando la reacción cumplió 334 h, el pico máximo pasó a 460nm, es decir se corre un poco a la izquierda.

También se puede observar que al pasar el tiempo, el espectro UV se hace más angosto.

Cuando se experimentó con una concentración menor particularmente con el 50% con respecto al extracto del fruto, los picos máximos corresponden a 460nm; lo cual indica un desplazamiento de 3nm hacia la izquierda, respecto a la usada con la diferencia en el parámetro de la disolución del extracto; el plasmón también resulta más angosto, refiriéndonos a la caída está se suaviza. La característica principal de tener diluido el extracto al 25%, en este caso el experimento a 168 h, nos da un plasmón más definido el cual tiene su pico máximo en 440nm. Pero en busca de 429.43 nm ^[75], la mejor combinación de estos parámetros de experimentación se dio a 334h, analizando el plasmón este presenta cierta anchura, lo cual nos indica que los coloides son de gran tamaño. Esto tiene sentido ya que entre más disperso esté el extracto al igual que las partículas de AgNO₃ estos tienen más espacio para poder encontrarse y reaccionar. En la Figura 61 se puede observar de mejor manera. Con una disolución de 12.5% del extracto, a 168 h el pico máximo del plasmón pasó de 466nm cuando este se expuso a una experimentación de menor tiempo a 449nm en 334h, pero en 166h presentó 439nm y con una caída más estilizada en forma de curva. En la Figura 62 se muestra un comparativo entre el porcentaje de disolución del extracto contra el tiempo de experimentación.

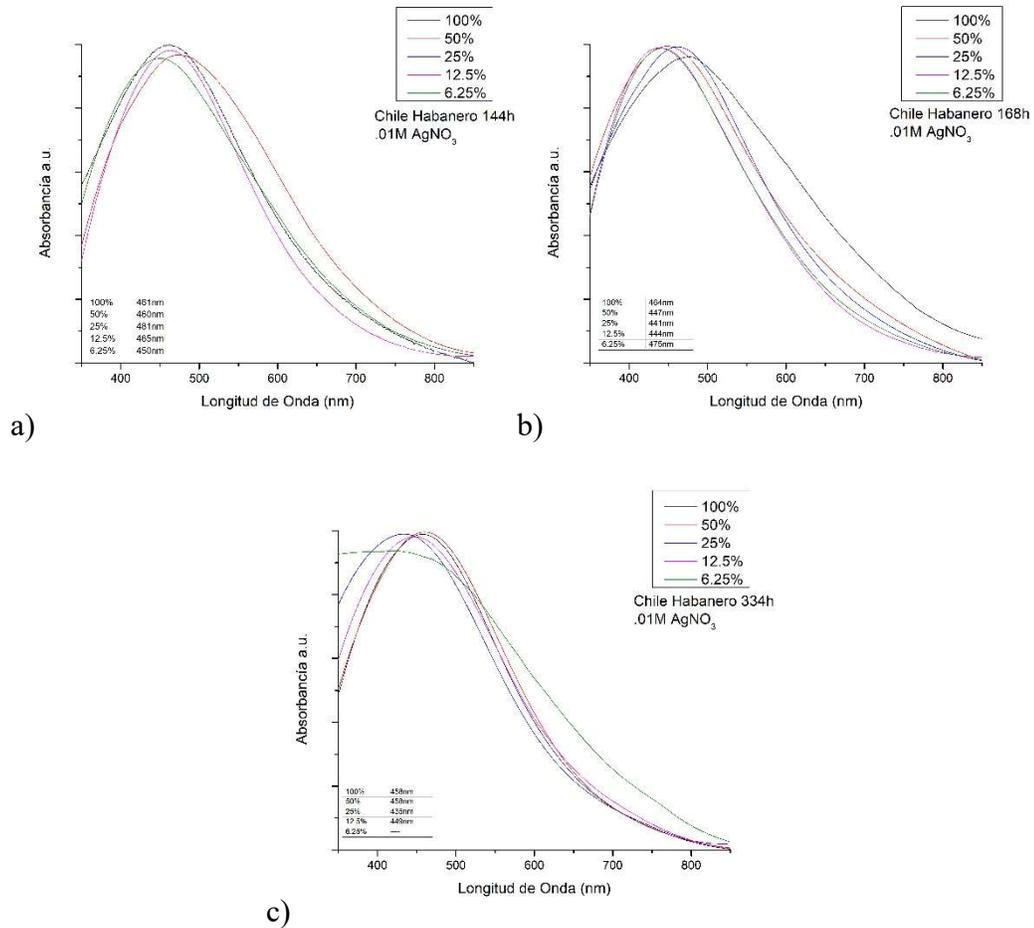


Figura 62. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo de la molaridad .01M en AgNO₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.

La Figura 63 nos presenta prácticamente los mismos parámetros en experimentación, pero en este caso aumentando la molaridad a .1M, usando el 100% de concentración a 334h hora se obtuvo un pico máximo de 432nm y con el 50% y un tiempo de 334h se obtiene un pico máximo de 437nm, son los dos resultados que más se aproximan a lo buscado; pero la principal diferencia radica en la manera que decae

ya que con 50% tiene una caída más suave en vertical, lo cual hace que se acentúe el plasmón, lo que hace pensar que hay una aglomeración de partículas menor. La Figura 63 nos muestra las comparaciones de los porcentajes de concentración con respecto al tiempo de reacción.

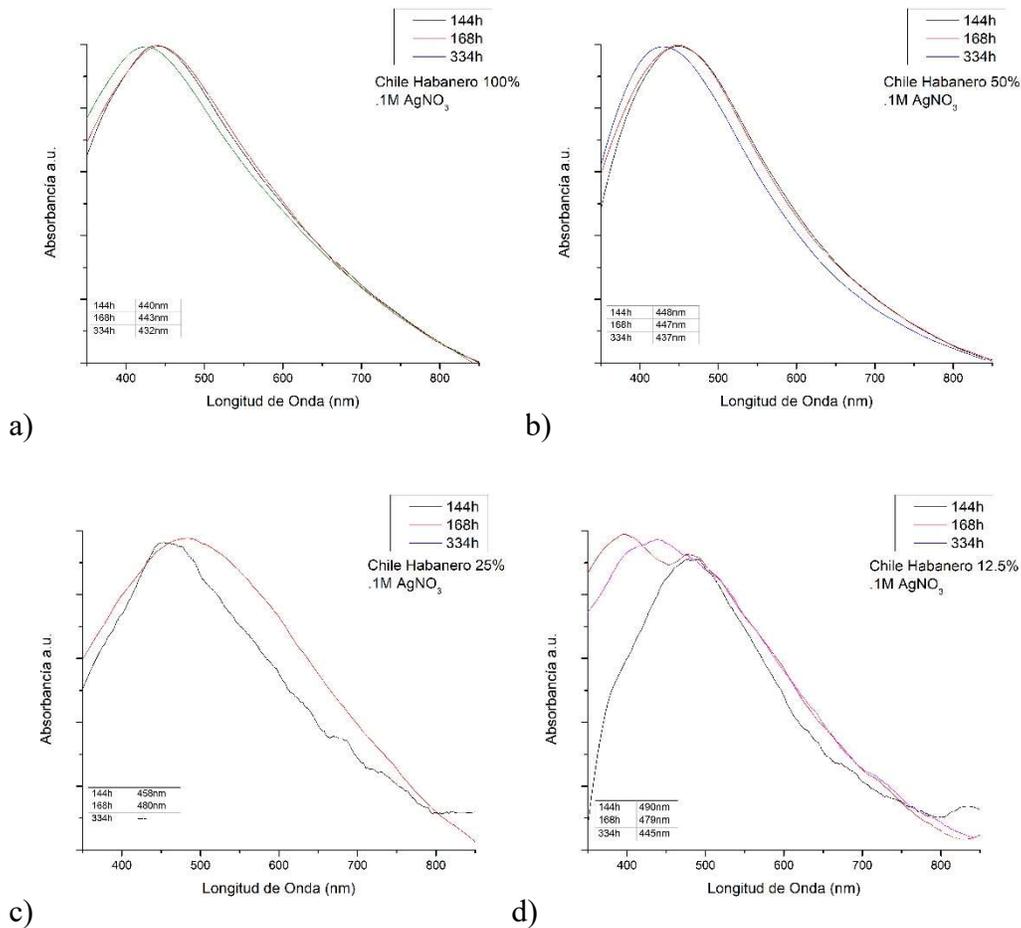


Figura 63. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5%.

En la Figura 64 se muestran análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO₃, así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.

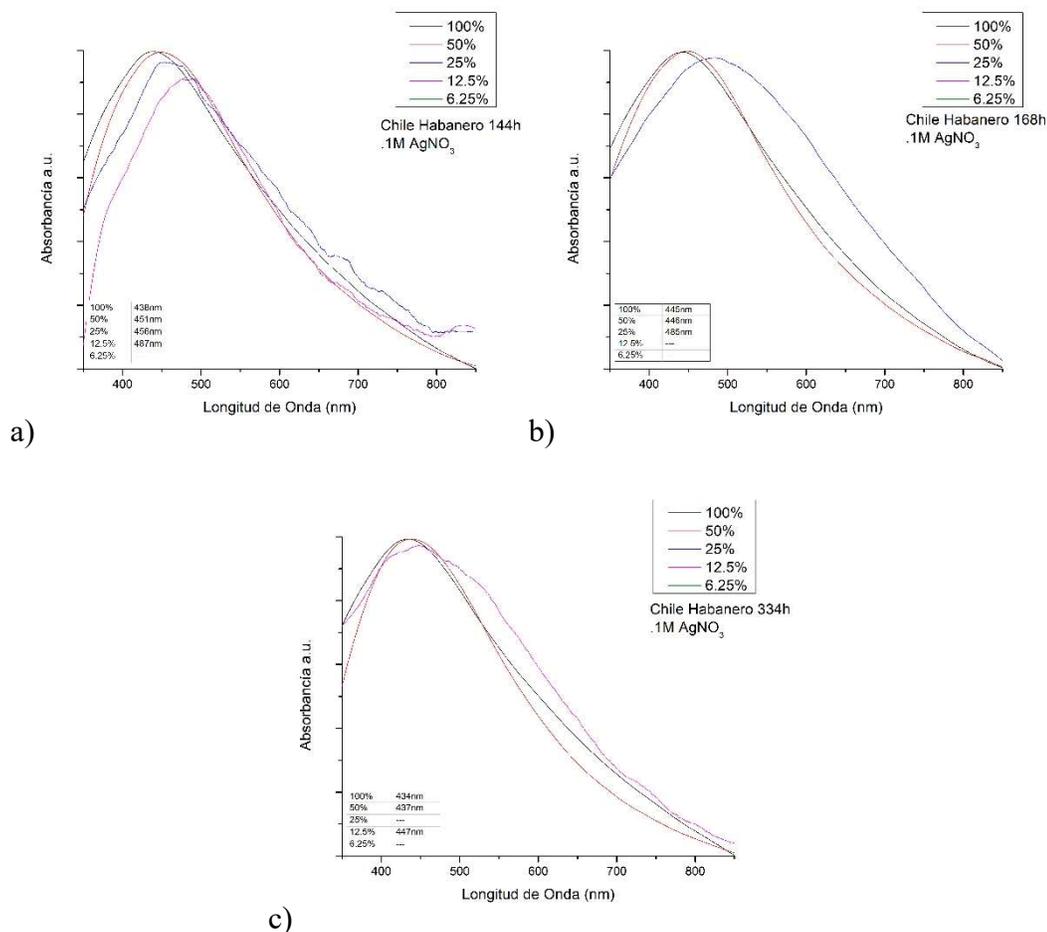


Figura 64. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile habanero como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.

La Figura 65 nos presenta el uso de chile piquín como reductor de la sal metálica, usando una molaridad de .01M de AgNO₃, a diferencia de los demás, los resultados que oscilan los 430nm se dieron con un extracto diluido al 6.25%, a 144h se obtuvo 436nm de pico máximo y a 334h se obtuvo 434nm de pico máximo, mostrando patrones muy similares en tanto forma de plasmón como en anchura.

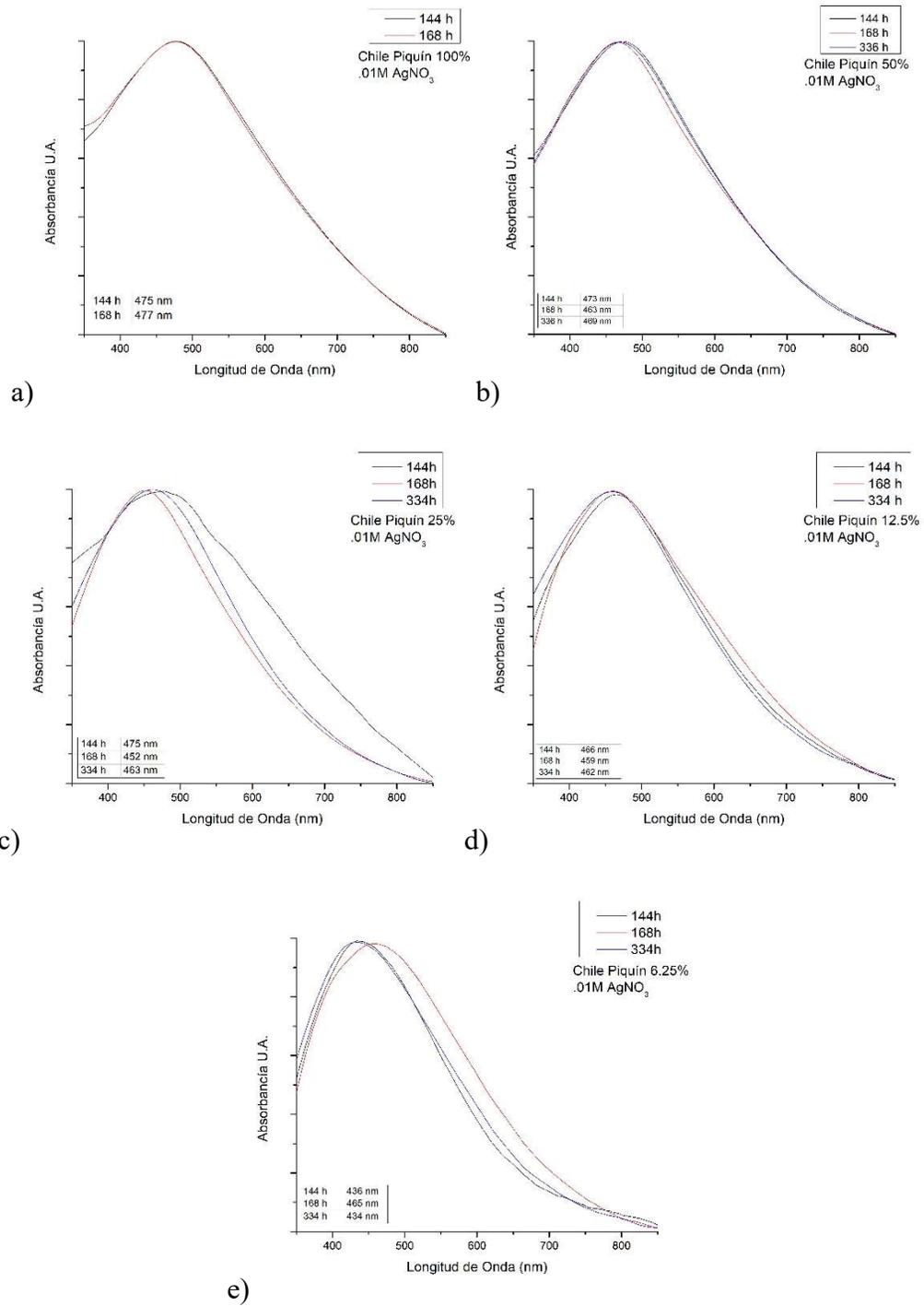


Figura 65. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile piquín como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y e) 6.25%

La Figura 66 nos da una comparación entre porcentajes de concentración con el tiempo de reacción.

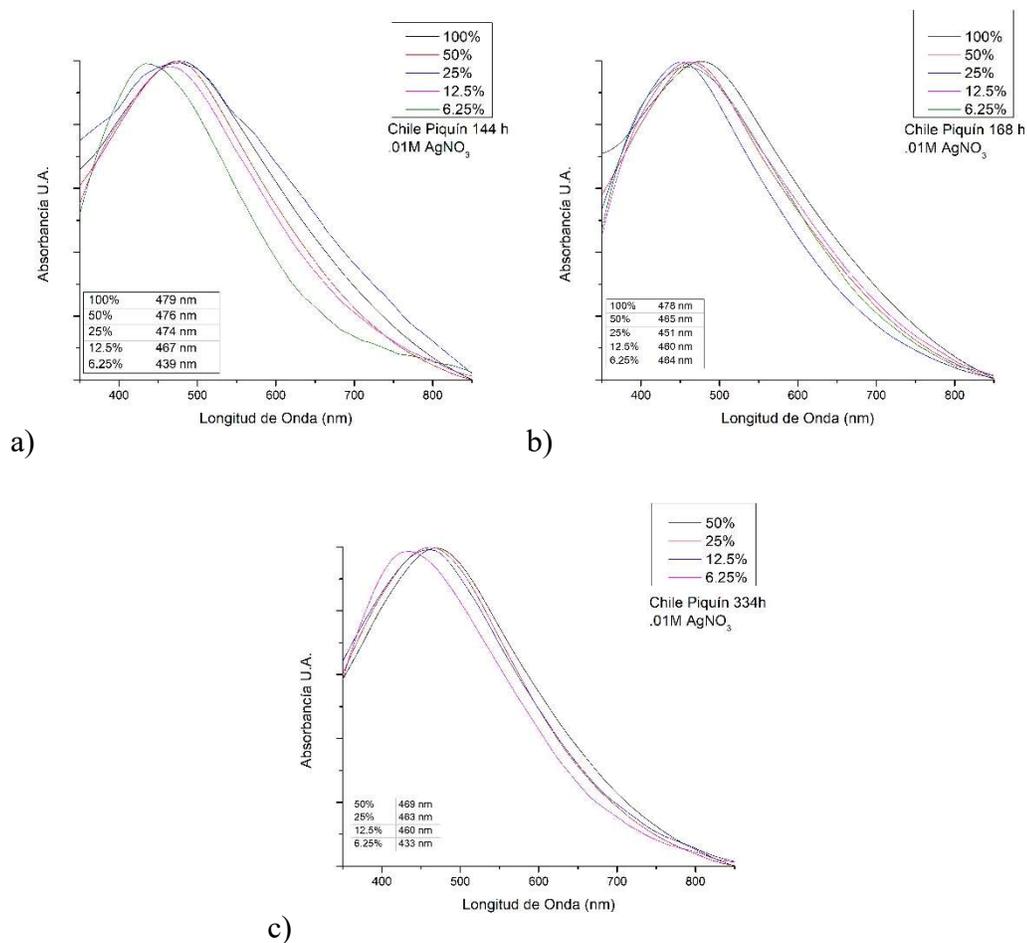


Figura 66. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile piquín como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.

La Figura 67 hace hincapié a el uso de chile piquín como reductor, pero esta vez usando una molaridad de .1M; de igual manera este fruto presenta su mejor resultado con un porcentaje de concentración del fruto con respecto a agua desinizada en 6.25%,

siendo a 334h de reacción en donde se presenta un pico máximo de 438nm con la caída más recta que con los resultados de .01M.

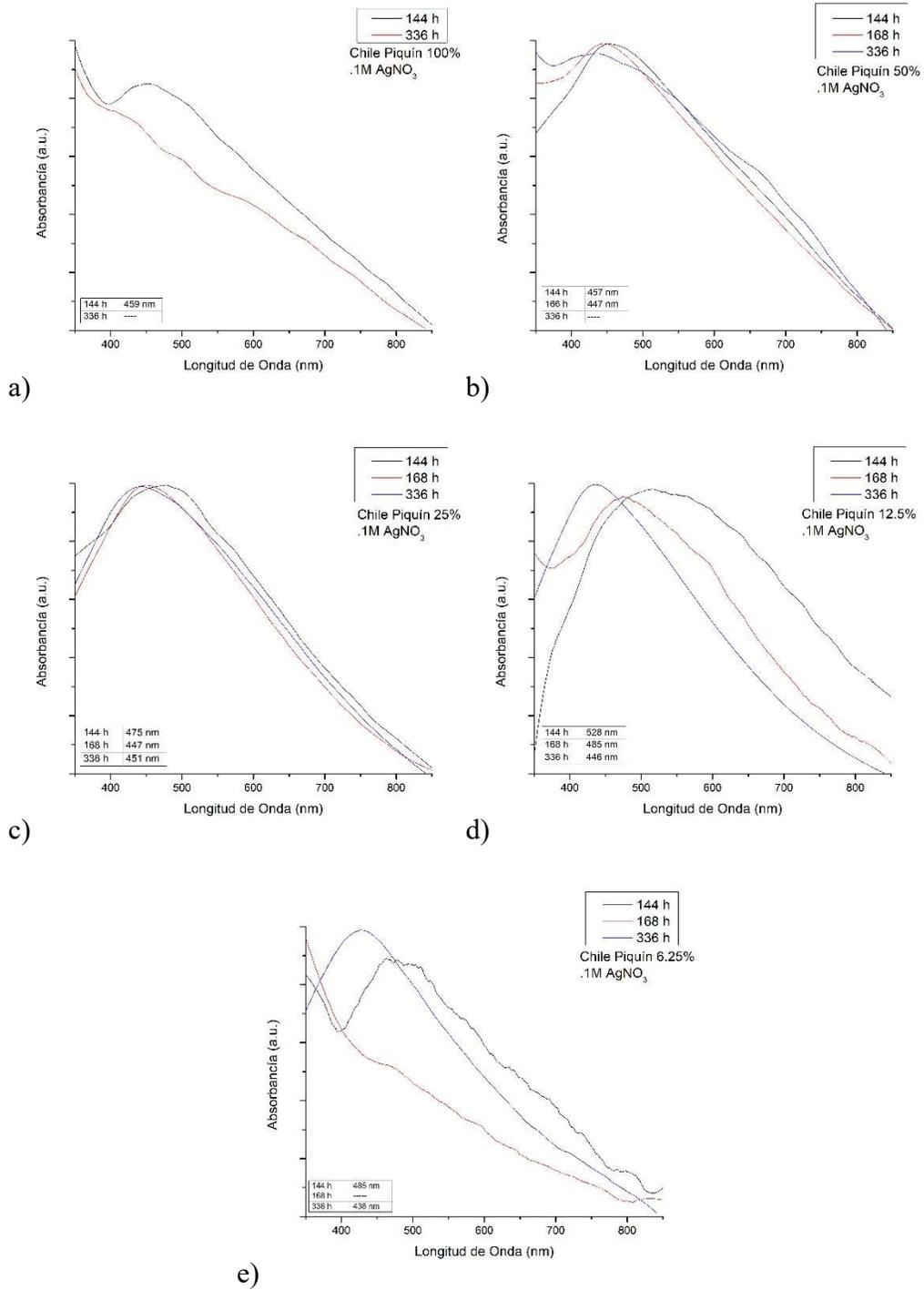


Figura 67. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile piquín como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d) 12.5% y e) 6.25%.

La Figura 68 muestra un comparativo de los porcentajes de disolución del extracto contra las horas del experimento.

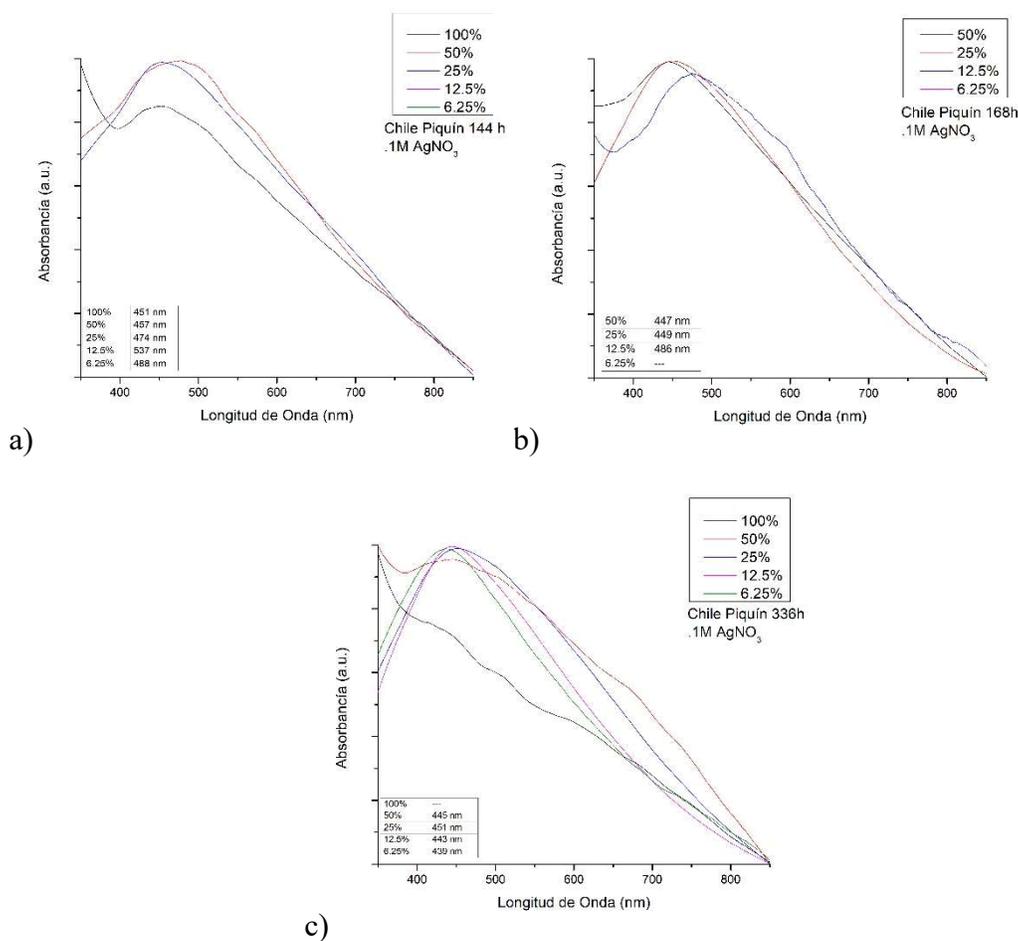


Figura 68. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile piquín como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.

La Figura 69 se cambia de agente reductor y nucleante, esta vez usando el chile poblano, usando de parámetro fijo la molaridad que es .01M, con diferentes porcentajes y variando el tiempo. El mejor resultado se obtuvo en 336h usando el 25% de concentración de chile obteniendo el pico máximo en 436nm.

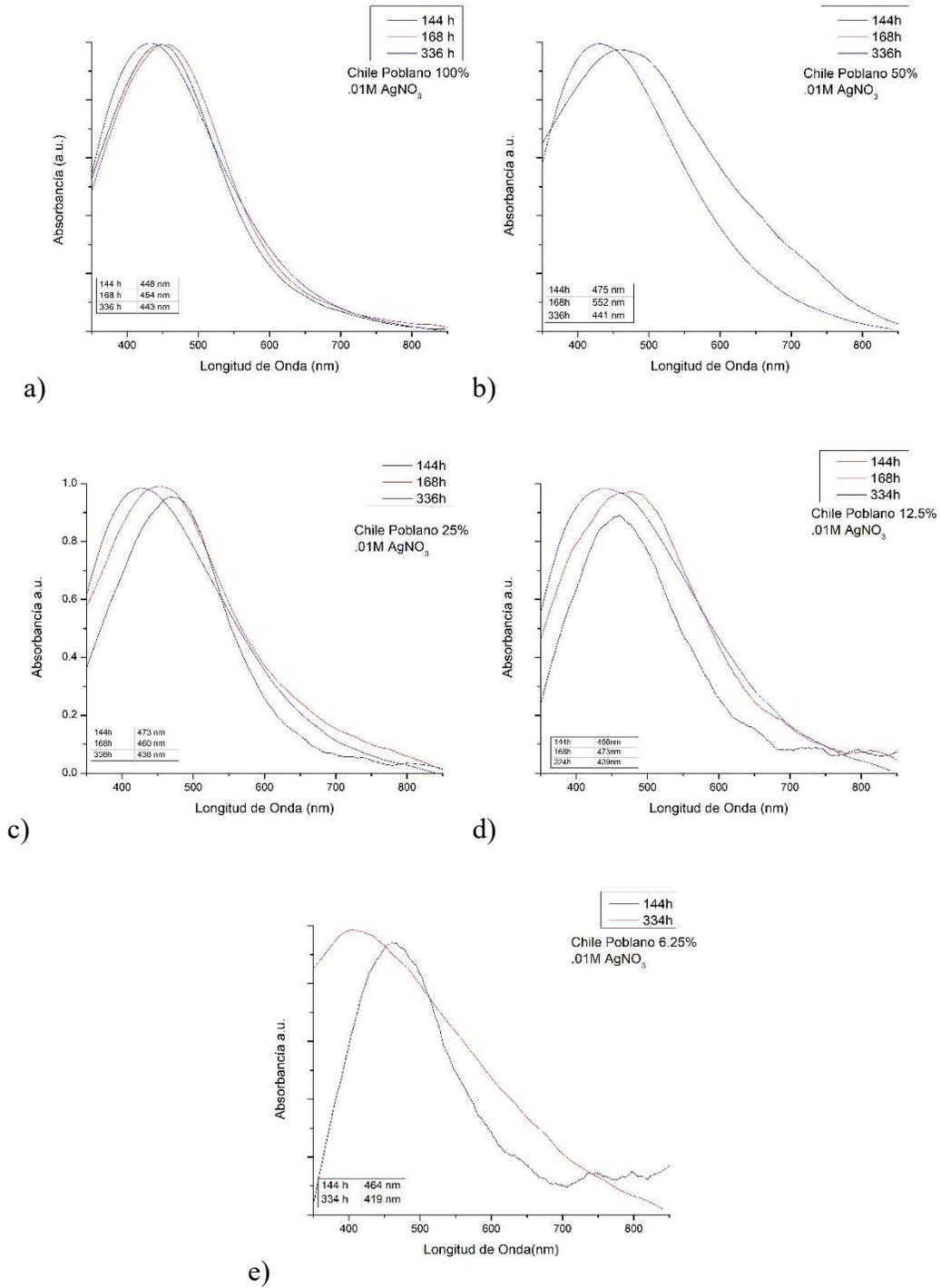


Figura 69. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile poblano como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y e) 6.25%.

En la Figura 70 se muestra la comparación entre los porcentajes de la disolución a diferentes tiempos.

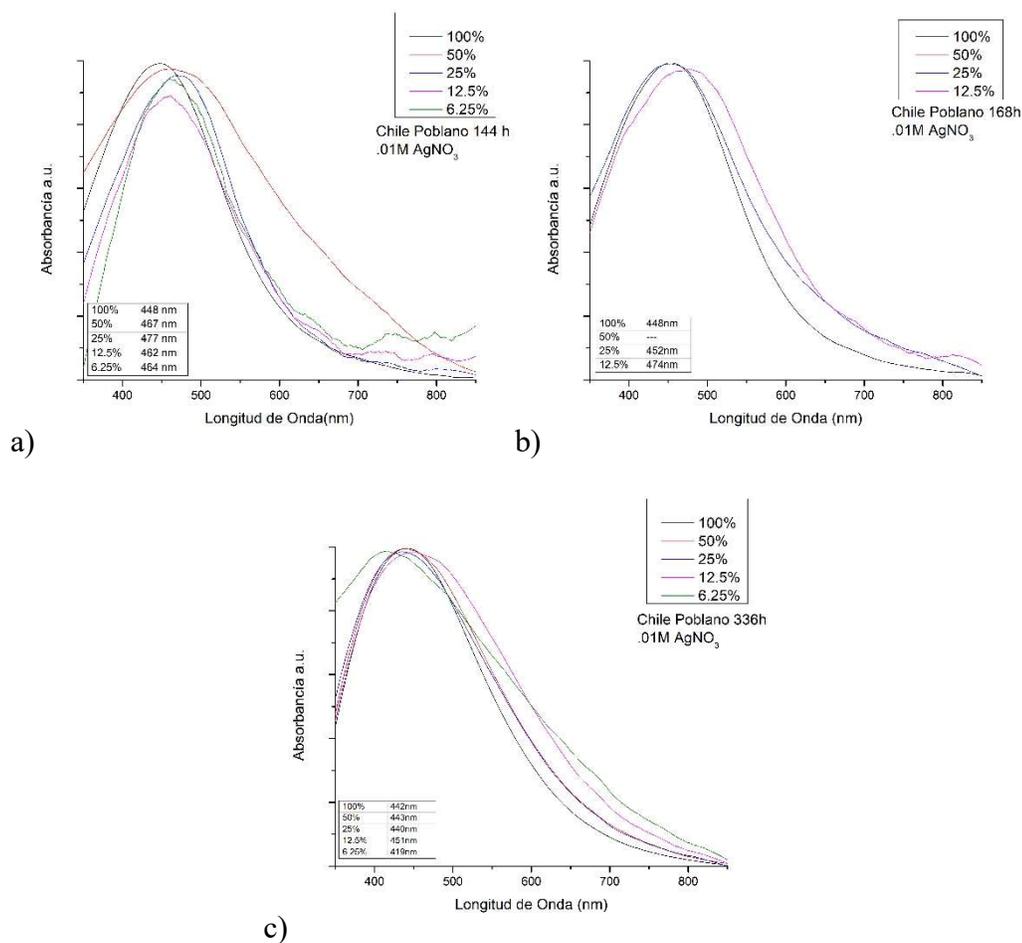


Figura 70. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile poblano como reductor, teniendo el parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 336h.

El análisis de la Figura 71 utilizando el chile poblano como agente reductor y nucleante pero a diferencia del anterior se utiliza un parámetro molar de .1M de AgNO₃, cerca de los 430nm que se tienen reportados en la referencia antes mencionada, se tienen varios resultados usando el 100% de la concentración del extracto a 144h se

obtuvo un pico máximo de 430nm, a 168h se presentó 432nm, siendo una copia exacta del comportamiento del plasmón, solo que desplazado 2nm; en tanto con el 25% del extracto diluído en agua desionizada con una exposicion de 144h se obtuvo un pico máximo de 426nm con un comportamiento similar de la grafica mostrada, con 12.5% se obtuvo un pico máximo de 438nm pero con un decaimiento con una pendiente muy pronunciada.

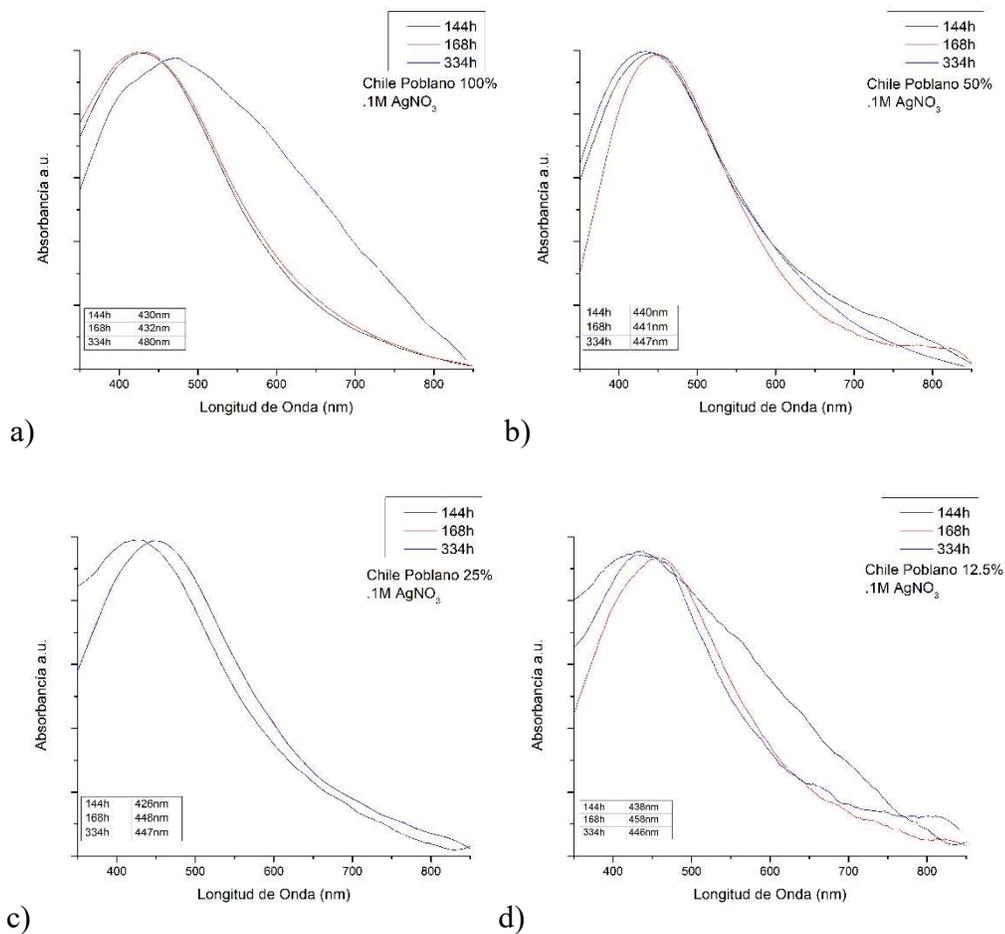


Figura 71. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile poblano como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5%.

En la Figura 72 se tiene una comparativa de los porcentajes de concentración a diferentes tiempos.

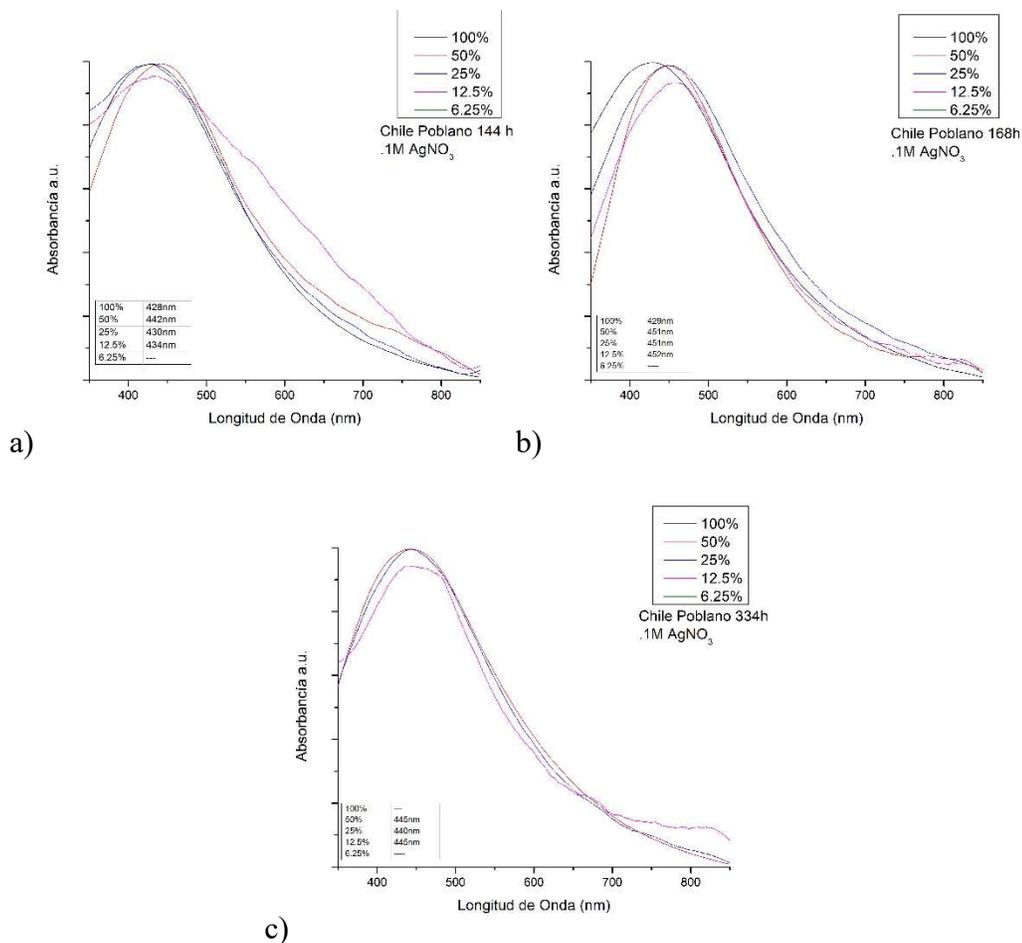


Figura 72. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile poblano como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo de la molaridad .1M en AgNO₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h

La Figura 73 muestra el análisis, pero usando chile serrano como agente reductor y nucleante teniendo como parámetro fijo la molaridad de AgNO₃; usando el 50% de concentración del extracto se obtuvieron a 144h un pico máximo de 439nm pero con un decaimiento parabólico, el cual hace que el plasmón tenga un menos aspecto; usando el 25% de concentración a 144h se tiene una calca del resultado anterior solamente desplazado el pico máximo a 435nm

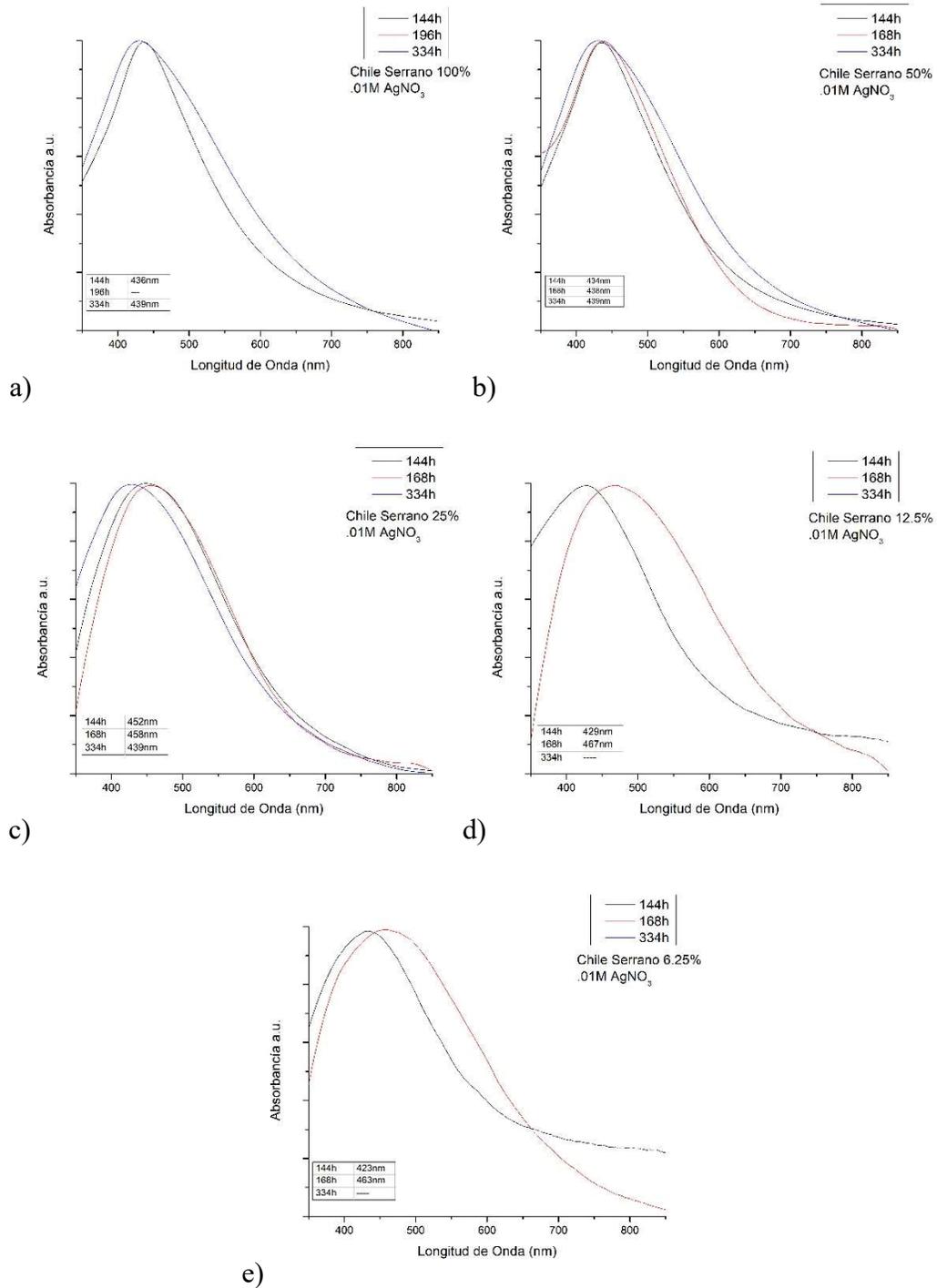


Figura 73. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile serrano como reductor, teniendo de parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d)12.5% y e) 6.25%.

La Figura 74 muestra un comparativo entre porcentajes de concentración del extracto con respecto al tiempo.

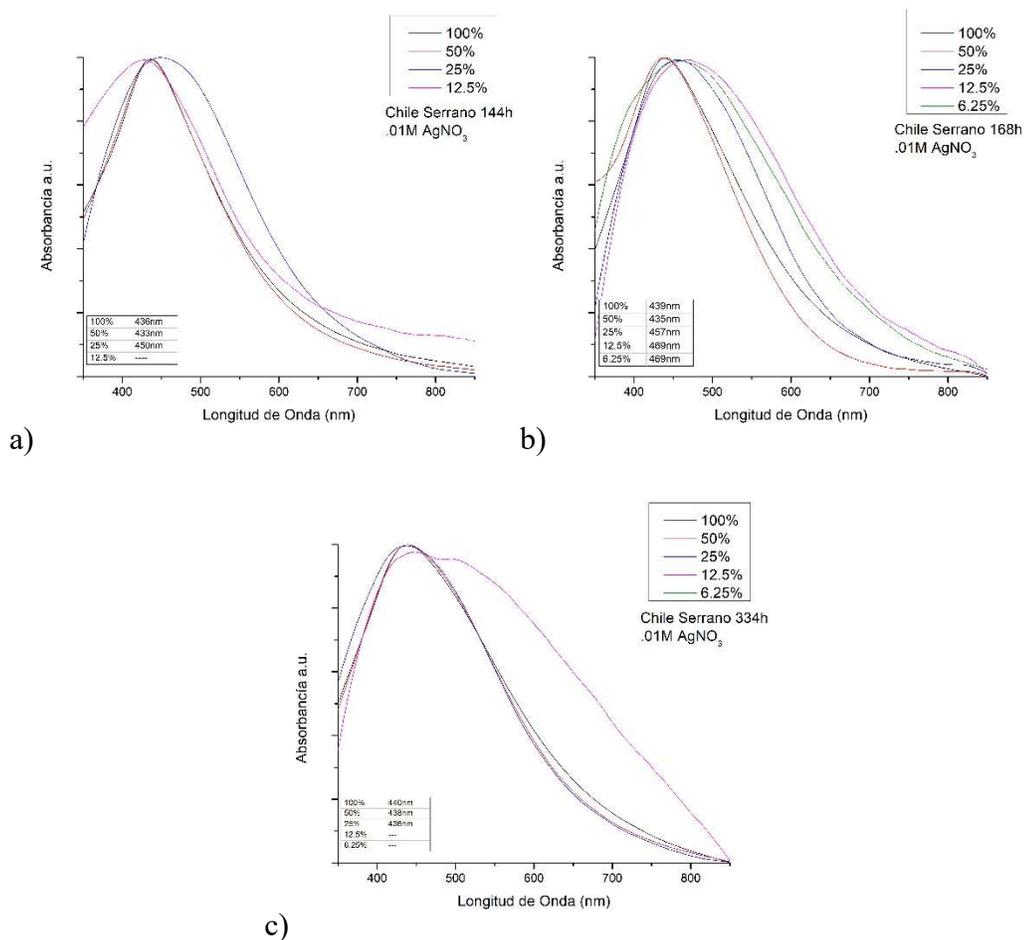


Figura 74. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile serrano como agente reductor y nucleante, teniendo de parámetro fijo la molaridad .01M en AgNO₃ así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.

En la Figura 75 se presenta el caso anterior pero con un cambio de molaridad de AgNO₃ a .1M; con resultados en el rango de 430nm mostrados en la referencia 75, con 25% de concentración del extracto a 144h en 435nm y en 168h a 439nm presentando cambios

en la pendiente de decaimiento, ya que a 144h presenta hace curva en la parábola antes que 168h.

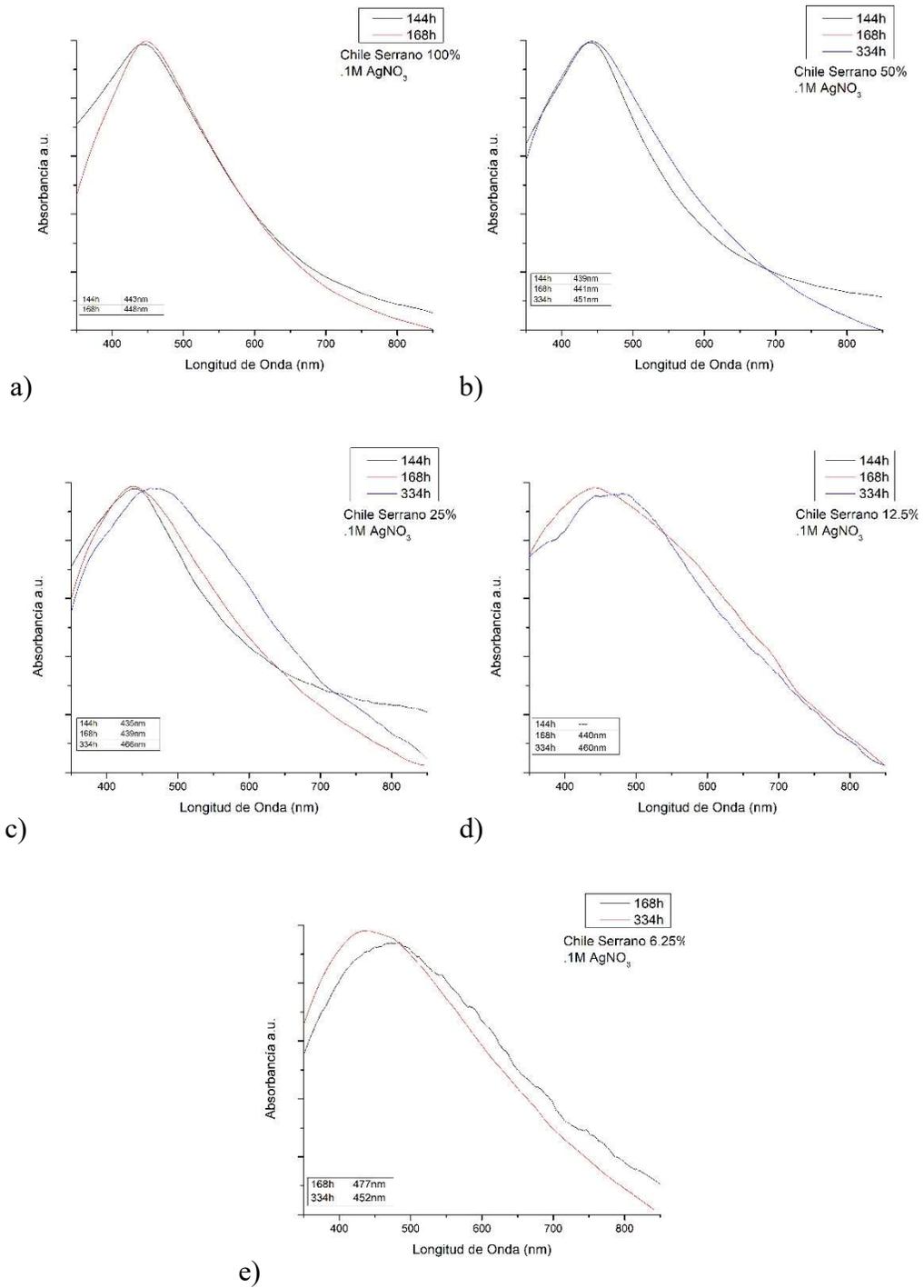


Figura 75. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile serrano como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO₃ así como los porcentajes de disolución y de parámetro variable el tiempo, a) 100%, b) 50%, c) 25%, d) 12.5% y e) 6.25%.

En la Figura 76 se muestra una comparativa de porcentajes de concentración del extracto de Chile Serrano, con la molaridad de AgNO_3 fija a diferentes tiempos de experimentación.

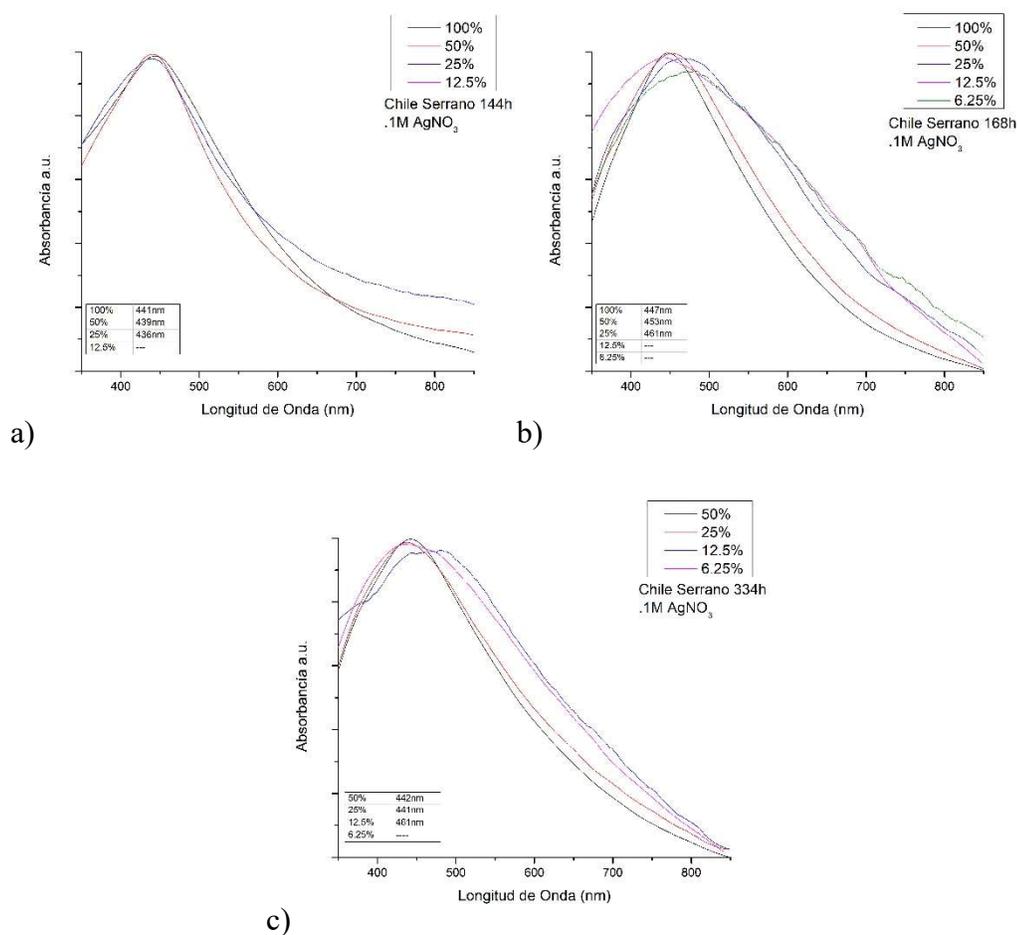


Figura 76. Análisis de espectroscopia UV-VIS de NPs de plata usando chile serrano como agente reductor y nucleante, teniendo el parámetro fijo la molaridad .1M en AgNO_3 así como el tiempo y con parámetros variables el porcentaje de disolución, a) 144h, b) 168h, c) 334h.

5.6 Conclusión

El sabor picante del chile se asocia a la capsaicina, dejando a un lado el pH el cual se relaciona poco, los resultados más significativos se presentan en la siguiente tabla:

TABLA 10

RESUMEN DE RESULTADOS CERCANOS A UN PICO MÁXIMO DE 430NM.

Chile	Moles AgNO ₃	pH	Concentración Chile	Tiempo	Capsaicina	PicoMáx. UV-VIS
Habanero	.1M	6	100%	334h	100,000 – 350,000	432nm
Habanero	.1M	6	50%	334h	100,000 – 350,000	437nm
Piquín	.01M	5	6.25%	144h	40,000 – 58,000	436nm
Piquín	.01M	5	6.25%	334h	40,000 – 58,000	434nm
Piquín	.1M	5	6.25%	334h	40,000 – 58,000	438nm
Poblano	.01M	6	25%	334h	1,000 – 2,000	436nm
Poblano	.1M	6	100%	144h	1,000 – 2,000	430nm
Poblano	.1M	6	100%	168h	1,000 – 2,000	432nm
Serrano	.01M	6	100%	144h	6,000 – 23,000	436nm
Serrano	.01M	6	100%	334h	6,000 – 23,000	439nm
Serrano	.01M	6	50%	144h	6,000 – 23,000	434nm
Serrano	.01M	6	50%	168h	6,000 – 23,000	438nm
Serrano	.01M	6	50%	334h	6,000 – 23,000	439nm
Serrano	.01M	6	12.5%	144h	6,000 – 23,000	429nm
Serrano	1M	6	50%	144h	6,000 – 23,000	439nm
Serrano	1M	6	25%	144h	6,000 – 23,000	435nm
Serrano	1M	6	25%	168h	6,000 – 23,000	439nm

El que aparece más veces es el chile serrano, aunque no es tan picoso como el chile habanero mostró ser mejor para reducir la sal metálica, haciendo poca diferencia en la molaridad de AgNO_3 . Pero la mejor opción es el Chile Piquín siendo este el que ocupa menor cantidad de fruto, así como menor cantidad de AgNO_3 , este tipo de fruto tiene el pH menor comparado con los demás.

Este tipo de frutas que es tan común en nuestro entorno no solo se puede usar como alimento, medicina o tratamiento cosmético, se puede emplear para reducir sales metálicas.

Con esto se comprueba una opción económica para sintetizar nanopartículas de plata.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES GENERALES

Además de los métodos que están ampliamente estudiados para la síntesis de nanopartículas, el método de “Green Chemistry” representa una alternativa la cual consta de 12 pasos, los cuales hace que este método se acople a las tendencias actuales del cuidado del medio ambiente, entre otras ventajas.

Por otro lado al amalgamar dos métodos tradicionales se pueden potenciar ciertos aspectos específicos, para obtener resultados diferentes a los tradicionales.

Trabajar con materiales orgánicos como hojas frescas o frutos, es trabajar con una cadena de nutrientes, por ende cada resultado va a ser diferente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Feynman, Richard P. (1960). There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science*, 23 (5). pp. 22-36.
2. Freestone, I., Meeks N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). The Lycurgus Cup – A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), 270-277. doi: 10.1007/BF03215599
3. Sciau, P. (2012). Nanoparticles in Ancient Materials: The Metallic Lustre Decorations of Medieval Ceramics. In A. A. Hashim (Ed.), *The Delivery of Nanoparticles* (pp. 525-540). Intech. doi:10.5772/34080
4. Zhai, L., Cebeci, F. Ç, Cohen, R. E., & Rubner, M. F. (2004). Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers. *Nano Letters*, 4(7), 1349-1353. doi:10.1021/nl049463j
5. Autumn, K., Liang, Y. A., Hsieh, S. T., Zesch, W., Chan, W. P., Kenny, T. W., . . . Full, R. J. (2000). Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Letters to Nature*, 405, 681-685. doi:10.1038/35015073
6. Lin, W., Bazylinski, D. A., Xiao, T., Wu, L., & Pan, Y. (2013). Life with compass: diversity and biogeography of magnetotactic bacteria. *Environmental Microbiology*, 16(9), 2646-2658. doi:10.1111/1462-2920.12313W
7. Martín, M., Carmona, F., Cuesta, R., Rondón, D., Gálvez, N., & Domínguez-Vera, J. M. (2014). Magnets: Artificial Magnetic Bacteria: Living Magnets at Room Temperature (Adv. Funct. Mater. 23/2014). *Advanced Functional Materials*, 24(23), 3488-3493. doi:10.1002/adfm.201470152
8. Shi, Y., Peng, L., Ding, Y., Zhaoa, Y., & Yu, G. (2015). Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. *Chemical Society Reviews*, 44, 6684-6696. doi:10.1039/C5CS00362H

9. Nagata, A., Oku, T., Kikuchi, K., Suzuki, A., Yamasaki, Y., & Osawa, E. (2010). Fabrication, nanostructures and electronic properties of nanodiamond-based solar cells. *Progress in Natural Science: Materials International*, 20, 38-43. doi:10.1016/s1002-0071(12)60004-5

10. Flores, E. I., Ajaj, R. M., Adhikari, S., Dayyani, I., Friswell, M. I., & Castro-Triguero, R. (2015). Hyperelastic tension of graphene. *Applied Physics Letters*, 106(6), 061901. doi:10.1063/1.4908119

11. Donaldson, K., Stone, V., Tran, C. L., Kreyling, W., & A Borm, P. J. (2004). Nanotoxicology. *Occupational and Environmental Medicine*, 61(9), 727-728. doi:10.1136/oem.2004.013243

12. Buzea, C., Pacheco, I. I., & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(4), MR17-71. doi:10.1116/1.2815690

13. Hoet, P. H., Brüske-Hohlfeld, I., & Salata, O. V. (2004). Nanoparticles – known and unknown health risks. *Journal of Nanobiotechnology*, 2. doi:10.1186/1477-3155-2-12

14. Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., & Ausman, K. (2005). Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology*, 2. doi:10.1186/1743-8977-2-8

15. Elizondo, N., Segovia, P., Coello, V., Arriaga, J., Belmares, S., Alcorta, A., . . . Paraguay, F. (2013). Green Synthesis and Characterizations of Silver and Gold Nanoparticles. En M. Kidwai & N. K. Mishra (Eds.), *Green Chemistry - Environmentally Benign Approaches* (pp. 139-156). INTECH. doi:10.5772/34365

16. Dwivedi, A. D., & Gopal, K. (2010). Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 369(1-3), 27-33. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.07.020

17. Castro, L., Blázquez, M. L., González, F., Muñoz, J. A., & Ballester, A. (2010). Extracellular biosynthesis of gold nanoparticles using sugar beet

- pulp. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), 92-97. doi:10.1016/j.cej.2010.08.034
18. Ghodake, G., Deshpande, N., Lee, Y., & Jin, E. (2010). Pear fruit extract-assisted room-temperature biosynthesis of gold nanoplates. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75(2), 584-589. doi:10.1016/j.colsurfb.2009.09.040
19. Dubey, S. P., Lahtinen, M., & Sillanpää, M. (2010). Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles. *Process Biochemistry*, 45(7), 1065-1071. doi:10.1016/j.procbio.2010.03.024
20. Bar, H., Bhui, D. K., Sahoo, G. P., Sarkar, P., De, S. P., & Misra, A. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1-3), 134-139. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.02.008
21. ChilliWorld.com. Hot chilli sauces, chilli pickles, dried chillies, super-hot additives and all things chilli related. (n.d.). Datos Recuperados de <http://www.chilliworld.com/>
22. Dhulappanavar, G., Hungund, B., Ayachit, N., Bhakat, A., Singh, P. P., & Priya, S. (2011). Characterization of silver nanoparticles biosynthesized using lemon juice. *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011)*, 258-262. doi:10.1109/iconset.2011.6167936
23. Vala, A., Chudasama, B., & Patel, R. (2012). Green synthesis of silver nanoparticles using marine-derived fungus *Aspergillus niger*. *Micro & Nano Letters*, 7(8), 859-862. doi:10.1049/mnl.2012.0403
24. Sangappa, M., & Thiagarajan, P. (2012). Mycobiosynthesis and Characterization of Silver Nanoparticles from *Aspergillus niger*: A Soil Fungal Isolate. *International Journal of Life Sciences Biotechnology and Pharma Research*, 1(2), 282-289.
25. Bunghez, I. R., Faraon, M. V., & Ion, R. M. (2011). Green synthesis of silver nanoparticles obtained from plant extracts and their antimicrobial activities. *Journal of Optoelectronics and advanced materials*, 13(7), 870-873.

26. Anastas, P. T.; Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*, En Oxford University Press, *Oxford University Press: New York*, 30.
27. Horikoshi, S., & Serpone, N. (2013). Introduction to Nanoparticles. In S. Horikoshi & N. Serpone (Eds.), *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications* (pp. 1-24). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/9783527648122.ch1
28. Kejia Furnace Co., Ltd. (2012). Datos recuperados de <http://www.kejiafurnace.com/>
29. Mosquera, E., Diaz-Droguett, D. E., Carvajal, N., Roble, M., Morel, M., & Espinoza, R. (2014). Characterization and hydrogen storage in multi-walled carbon nanotubes grown by aerosol-assisted CVD method. *Diamond and Related Materials*, 43, 66-71. doi:10.1016/j.diamond.2014.01.016
30. Hájeková, E., & Bajus, M. (2005). Recycling of low-density polyethylene and polypropylene via copyrolysis of polyalkene oil/waxes with naphtha: product distribution and coke formation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1-2), 270-281. doi:10.1016/j.jaap.2004.11.016
31. Sims, J. A., Kershenbaum, L. S., & Shroff, J. (1971). The Kinetics of the High-Temperature Pyrolysis of Propylene. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10(2), 265-271. doi:10.1021/i260038a021
32. Chen, X., Zhang, L., & Chen, S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, 210(Part A), 95-108. doi:10.1016/j.synthmet.2015.07.005
33. Savale, P. A. (2016). Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of Thin Films: A Comparative Study . *Archives of Applied Science Research*, 8(5), 1-8.
34. Janot, R., & Guerard, D. (2005). Ball-milling in liquid media Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries. *Progress in Materials Science*, 50(1), 1-92. doi:10.1016/s0079-6425(03)00050-1

35. Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48. doi:10.5923/j.nn.20120203.01
36. Alibaba.com Site: International. (n.d.). 110V or 220V 0.4L factory direct price mini ball mill. Datos Recuperados de www.alibaba.com/product-detail/110V-or-220V-0-4L-factory_60238559734.html
37. Nadagouda, M. N., Speth, T. F., & Varma, R. S. (2011). Microwave-Assisted Green Synthesis of Silver Nanostructures. *Accounts of Chemical Research*, 44(7), 469-478. doi:10.1021/ar1001457
38. Schanche, J. (2003). Microwave synthesis solutions from personal chemistry. *Molecular Diversity*, 7(2-4), 291-298. doi:10.1023/b:modi.0000006866.38392.f7
39. LabX.com. (1995-2017). Microwave Synthesis. Datos Recuperados de <http://www.labx.com/product/microwave-synthesis>
40. Pacioni, N. L., Borsarelli, C. D., Rey, V., & Veglia, A. V. (2015). Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. En E. I. Alarcon, M. Griffith, & K. I. Udekwu (Eds.), *Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices* (pp. 13-46). Cham, Switzerland: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-11262-6_2
41. Huang, H., Yuan, Q., & Yang, X. (2004). Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 39(1-2), 31-37. doi:10.1016/j.colsurfb.2004.08.014
42. Brayner, R., Fiévet, F., & Coradin, T. (Eds.). (2013). *Nanomaterials: A Danger or a Promise? A Chemical and Biological Perspective*. London: Springer. doi:10.1007/978-1-4471-4213-3
43. Simakova, I., Demidova, Y., Prosvirin, I., Murzin, D. Y., & Simakov, A. (2016). Development of polyol method for the synthesis of concentrated colloids of PVP-stabilised Ru nanoparticles. *International Journal of Nanotechnology*, 13(1/2/3), 15-27. doi:10.1504/ijnt.2016.074520

44. Kaurav, N., Okram, G. S., & Ganesan, V. (2014). Influence of surfactants on the electrical resistivity and thermopower of Ni nanoparticles. *Materials Research Express*, 1(4). doi:10.1088/2053-1591/1/4/045014
45. Ramesh, S., Ramaclaus, J. V., Mosquera, E., & Das, B. B. (2016). Sol-gel synthesis, structural, optical and magnetic characterization of $\text{Ag}_{3(2-x)}\text{Pr}_x\text{Nb}_{4-x}\text{O}_{11+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nanoparticle. *RSC Adv.*, 6(8), 6336-6341. doi:10.1039/C5RA24925B S.
46. Ulatowska-Jarza, A., Andrzejewski, D., Maruszewski, K., & Podbielska, H. (1998). Advantages of sol-gel technologies for biomedical applications. En *BIOS EUROPE: Optical and Imaging Techniques for Biomonitoring IV* (Vol. 3567). Stockholm, Sweden: SPIE. doi:10.1117/12.339188
47. Schäf, O., Ghobarkar, H., & Knauth, P. (2002). Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. En P. Knauth & J. Schoonman (Eds.), *Nanostructured Materials* (pp. 23-41). New York: Springer US. doi:10.1007/b113934
48. Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials*, 3(7), 3794-3817. doi:10.3390/ma3073794
49. Li, J., Wu, Q., & Wu, J. (2015). Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. *Handbook of Nanoparticles*, 1-28. doi:10.1007/978-3-319-13188-7_17-1
50. Khan, H. R. (2015). Nanoparticle Films. En H. Frey & H. R. Khan (Eds.), *Handbook of Thin-Film Technology* (pp. 357-374). Springer, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-05430-3_1
51. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D. (Eds.). (2013). *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. Springer Vienna. doi:10.1007/978-3-211-99311-8
52. Gauglitz, G., & Vo-Dinh, T. (Eds.). (2003). *Handbook of spectroscopy*. Weinheim: Wiley-VCH.

53. Rodger, A. (2013). Beer-Lambert Law Derivation (G. C. Roberts, Ed.). En *Encyclopedia of Biophysics* (pp. 184-185). Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-16712-6_783
54. Mulfinger, L., Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., Rutkowsky, S. A., & Boriz, C. (2007). Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, 84(2), 322. doi:10.1021/ed084p322
55. Life Technologies. (2017). Datos Recuperados de <http://www.thermofisher.com/>
56. Life Technologies. (2017). Datos Recuperados de <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D10956~.pdf>
57. Fultz, B., & Howe, J. (2013). Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer. In *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Graduate Texts in Physics* (pp. 1-57). Springer, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-29761-8_1
58. Nobelprize.org. Nobel Media AB . (2014). The Nobel Prize in Physics 1914. Datos Recuperados de http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1914/
59. Nobelprize.org. Nobel Media AB . (2014). The Nobel Prize in Physics 1915. Datos Recuperados de http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/
60. Nobelprize.org. Nobel Media AB . (2014). The Nobel Prize in Physics 1937. Datos Recuperados de http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1937/
61. Nobelprize.org. Nobel Media AB . (2014). The Nobel Prize in Physics 1994. Datos Recuperados de http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1994/
62. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of x-ray diffraction* (3rd ed.). Essex, England: Pearson Education Limited.

63. Benchtop X-ray diffraction (XRD) instrument. (n.d.). Datos Recuperados de <http://www.rigaku.com/en/products/xrd/miniflex>
64. Aharinejad, S. H., & Lametschwandtner, A. (1992). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. In *Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy Techniques and Applications*(pp. 44-51). Springer Vienna. doi:10.1007/978-3-7091-9230-6_3
65. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., . . . Michael, J. R. (2003). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* (3rd ed.). Springer US. doi:10.1007/978-1-4615-0215-9
66. De Oliveira, R. R.L., et al. “Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications.” *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, editado por Victor Bellitto, INTECH, 2012, pp. 147–174.
67. Haugstad, G. (2012). *Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. doi:10.1002/9781118360668
68. Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), 930-933. doi:10.1103/PhysRevLett.56.930
69. Sayers, M. W., & Karamihas, S. M. (1998). *The little book of profiling: basic information about measuring and interpreting road profiles*. New York, NY: Regent of the University of Michigan.
70. Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2003). The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chemical Reviews*, 103(3), 663-702. doi:10.1021/cr020060i
71. Parr Instrument Company. (n.d.). Datos Recuperados de <http://www.parrinst.com/>
72. Swanson, H. E. (1949). Standard X-ray diffraction powder patterns. [*Washington, D.C.*] : National Bureau of Standards.

73. Graham A R (1955) Cerianite CeO₂: a new rare-earth oxide mineral, *American Mineralogist*, 40, 560-564
74. Cullity, B. D. (2015). *Elements of X-ray diffraction*. Utgivningsort okänd: Scholars Choice.
75. Mahmudin, L., Suharyadi, E., Utomo, A. B., & Abraha, K. (2015). Optical Properties of Silver Nanoparticles for Surface Plasmon Resonance (SPR)-Based Biosensor Applications. *Journal of Modern Physics*, 6(8), 1071-1076. doi:10.4236/jmp.2015.68111
76. Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., & Baro, A. M. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1), 013705. doi:10.1063/1.2432410
77. De Guire, M. R., Bauermann, L. P., Parikh, H., & Bill, J. (2013). Chemical Bath Deposition. In T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, & D. Payne (Eds.), *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (pp. 319-339). Springer Vienna. doi:10.1007/978-3-211-99311-8_14
78. Aréchiga-Carvajal, E. T., & Ruiz-Herrera, J. (2005). The RIM101/pacC Homologue from the Basidiomycete *Ustilago maydis* Is Functional in Multiple pH-Sensitive Phenomena. *Eukaryotic Cell*, 4(6), 999-1008. doi:10.1128/ec.4.6.999-1008.2005
79. Best, D. J., & Higgins, I. J. (1988). *Biotechnology: Principles and applications*. Oxford: Blackwell Scientific Publ.
80. Ripoll, X. P. (2009). *Obtención de Expolisacáridos de Interés Industrial a Parir de Lactasuero y Permeatos* (Tesis de Doctorado). Granada, España/ Universidad de Granada.
81. Shikuo Li, Yuhua Shen*, Anjian Xie*, Xuerong Yu, Lingguang Qiu, Li Zhang, Qingfeng Zhang; Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annum* L extract; *Green Chem.*, 2007,9, 852-858; DOI:10.1039/B615357G

82. Garza-Navarro, M. A., Aguirre-Rosales, J. A., Llanas-Vázquez, E. E., Moreno-Cortez, I. E., Torres-Castro, A., & González-González, V. (2013). Totally Ecofriendly Synthesis of Silver Nanoparticles from Aqueous Dissolutions of Polysaccharides. *International Journal of Polymer Science*, 2013, 1-8. doi:10.1155/2013/436021
83. Horvath, H. (1988). Experimental investigation on the validity of the Lambert-Beer law at high particle concentrations. *Journal of Aerosol Science*, 19(7), 837-840. doi:10.1016/0021-8502(88)90046-8
84. Sen, I. K., Mandal, A. K., Chakraborti, S., Dey, B., Chakraborty, R., & Islam, S. S. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles using glucan from mushroom and study of antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 439-449. doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.09.019
85. Gao, X., Gu, G., Hu, Z., Guo, Y., Fu, X., & Song, J. (2005). A simple method for preparation of silver dendrites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254(1), 57-61. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.11.009
86. Prasad, R. (2014). Synthesis of Silver Nanoparticles in Photosynthetic Plants. *Journal of Nanoparticles*, 2014, 1-8. doi:10.1155/2014/963961
87. Ip, M., Lui, S. L., Poon, V. K., Lung, I., & Burd, A. (2006). Antimicrobial activities of silver dressings: an in vitro comparison. *Journal of Medical Microbiology*, 55(1), 59-63. doi:10.1099/jmm.0.46124-0
88. Arya, V. (2010). Living Systems: Eco-Friendly Nanofactories. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5(1), 9-21.
89. Mallikarjuna, K., Sushma, N. J., Narasimha, G., Manoj, L., & Raju, B. D. (2014). Phytochemical fabrication and characterization of silver nanoparticles by using Pepper leaf broth. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(6), 1099-1103. doi:10.1016/j.arabjc.2012.04.001
90. Nithya, G., N. Hema, S., & Balaji, S. (2011). Biosynthesis of silver nanoparticle and its antibacterial activity. *Archives of Applied Science Research*, 3(2), 377-380.

91. Arora, R., Gill, N. S., Chauhan, G., & Rana, A. C. (2011). An Overview about Versatile Molecule Capsaicin. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research* , 3(4), 280-286.
92. Contreras-Padilla, M., & Yahia, E. M. (1998). Changes in Capsaicinoids during Development, Maturation, and Senescence of Chile Peppers and Relation with Peroxidase Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(6), 2075-2079. doi:10.1021/jf970972z
93. Scoville, W. L. (1912). Notes on Capsicum. *The Journal of the American Pharmaceutical Association*, 1, 453-454.
94. Kvítek, L., Panáček, A., Soukupová, J., Kolář, M., Večeřová, R., Pucek, R., . . . Zbořil, R. (2008). Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs). *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(15), 5825-5834. doi:10.1021/jp711616v
95. Sharma, V. K., Yngard, R. A., & Lin, Y. (2009). Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1-2), 83-96. doi:10.1016/j.cis.2008.09.002
96. Nanotechweb.org homepage. (n.d.). Retrieved from <http://nanotechweb.org/>

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

RUBÉN OMAR TORRES BARRERA

CANDIDATO PARA EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Tesis: ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS Y ÓXIDOS METÁLICOS A ESCALA NANOMÉTRICA POR MÉTODOS NO CONVENCIONALES NATURALES

Campo de Estudio: Nanociencia

Bibliografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 20 de Abril de 1984, hijo de Juan Rubén Torres Razo y Lucina Barrera Martínez.

Estudios: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grados obtenidos de Licenciado en Ciencias Computacionales, Grado Obtenido En 2011 Licenciado en Física, Grado Obtenido En 2016

Experiencia Profesional: Catedrático A por horas en la Universidad Autónoma de Nuevo León (2011-2015), Docente en la Universidad del Valle de México (2012), Diseño de Programa de “CLUBES DE CIENCIA” auspiciado por Harvard y MIT (2015) y Docente en la Universidad Tecmilenio (2017).