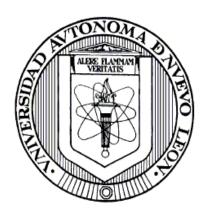
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Sulfuro de Cadmio y Sulfuro de Zinc utilizando biomasa de *Fusarium* sp

Por

L.Q.I. Luis Raúl Reyes Chávez

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Sulfuro de Cadmio y Sulfuro de Zinc utilizando biomasa de *Fusarium* sp

Aprobación de la tesis:	
Asesor de la tesis	
Subdirector de Estudios de Posgrado	

RESUMEN

L.Q.I. Luis Raúl Reyes Chávez	Fecha de Graduación: Julio, 2007
Universidad Autónoma de Nuevo León	
Facultad de Ciencias Químicas	
Título del Estudio: Síntesis y Caracterización	de Nanopartículas de Sulfuro de
Cadmio y Sulfuro de Zinc utilizando biomasa de Fu	asarium sp.
	to para el grado de Maestría en con orientación en Química de los es
Área de Estudio: Química de los Materiales	
Propósito y Método del Estudio: La obtención de o química son rutas de síntesis caras y necesitan de Por lo tanto los químicos en esta área tienen la opo estabilidad del cristal utilizando técnicas sencillas. grupo con especial interés debido a sus propiedad CdS y el ZnS son semiconductores que han sido pr Electrónica. En el presente trabajo se utilizó el ho nanoparticulas de CdS y ZnS.	e equipos muy sofisticados para ello. ortunidad de controlar el tamaño y la Los semiconductores representan un les según el tamaño de partícula. El rincipalmente utilizados en el área de
Contribuciones y Conclusiones: En este trabaj <i>Fusarium</i> sp presenta gran capacidad de crecer en r Cd ²⁺ y Zn ²⁺ presentando así mecanismos como la protegerse de los metales, así mismo es capa extracelularmente nanopartículas de morfología es 200-250 nm y de 86-150 nm para el CdS y el ZnS re	medios contaminados con los metales a precipitación y la reducción para az de sintetizar tanto intra como férica y con un rango en tamaño de

FIRMA DEL ASESOR:

AGRADECIMIENTOS

Gracias DIOS, por ser mi guía y por brindarme la paciencia, salud y fortaleza para poder terminar con una de mis metas.

A mi madre la Sra. Ma. Luisa Chávez Domínguez por darme siempre el apoyo, comprensión y cariño durante todo este tiempo.

A mi asesora la Dra. Idalia Gómez de la Fuente por su asesoría, paciencia, dedicación que mostró a lo largo de este proyecto, por darme la oportunidad de trabajar con usted, pero sobre todo por su valiosa amistad.

A la Dra. Ma. Teresa Garza González por todo su apoyo durante la realización de este proyecto, además por darme los conocimientos necesarios y por brindarme todos los consejos para ser un mejor profesionista.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica en especial al Dr. Moisés Hinojosa y a todo su equipo por brindarme su valioso tiempo y ayuda en la realización y obtención de las microscopias de Fuerza Atómica.

A la Facultad de Ciencias Químicas por darme el apoyo en la realización de dicho proyecto. Y a todos mis maestros por ofrecerme todos sus conocimientos.

A la Dra. Martha Alicia Suárez Herrera por darme su apoyo al proporcionarme la oportunidad de trabajar en las instalaciones del Laboratorio de Biotecnología.

A la M.C. Juana María Rodríguez Salas por ser la persona que me ayudó a conocer y amar a la química y además por ser mí modelo a seguir.

Al Dr. Isaías Balderas por todos sus consejos y por brindarme sus conocimientos, ayuda, apoyo y amistad.

Al Laboratorio de Vía Húmeda y Sol-gel por facilitarme los equipos necesarios para la realización y culminación de esta Tesis.

A mis grandes amigos y compañeros de muchas aventuras, Q.F.B. David Melgoza gracias por tu valiosa amistad y todos los regaños en el Laboratorio de Biotecnología pues me ayudaron a ser un mejor ser humano y un mejor profesionista. A la I.Q Sagrario García gracias por tu valiosísima amistad amiguis y por todas las cosas tan maravillosas que hemos pasado juntos.

A la I.Q. Jennifer Compean gracias por tu amistad eres única nunca cambies. A la L.Q.I. Verónica Almaguer Cantú gracias por todo el apoyo pero en especial por tu amistad durante todo este tiempo.

A mis amigos Edgar, Raquel, Lulú, Diana, Ángela, Dennise, Lupita, gracias por brindarme su amistad, al apoyarme en las buenas y en las malas y por alentarme a conseguir siempre mis sueños.

A la persona más importante en mi Vida gracias por estar siempre conmigo, por tus consejos, tu apoyo y sobre todo por estar a mi lado TE AMO!!.

MUCHAS GRACIAS.....

ÍNDICE

Página
Capítulo 1.
1.1. Introducción1
Justificación
Capítulo 2
2.1. Antecedentes
2.2. Semiconductores6
2.2.1. Sulfuro de Cadmio
2.2.1.1. Características8
2.2.1.2. Aplicaciones
2.2.2. Sulfuro de Cinc
2.2.2.1. Características
2.2.2.2. Aplicaciones
2.3. Métodos Químicos de Síntesis
2.3.1. Deposición Química de Vapor
2.3.2. Síntesis por Solución Coloidal
2.3.3. Deposición Electroquímica
2.3.4. Pirólisis en Spray
2.3.5. Síntesis en Aerosol
2.3.6. Síntesis en Microemulsión
2.4. Métodos Biológicos
2.5. Características de <i>Fusarium</i> sp 21

2.5.1. Características Morfoculturales	22
2.6. Técnicas de Caracterización	23
2.6.1. Espectroscopia de UV-Vis	23
2.6.2. Difracción de Rayos X	23
2.6.3. Microscopia de Fuerza Atómica.	25
2.6.4. Microscopia Electrónica de Barrido	29
Hipótesis	31
Objetivo	31
Metas	31
Capítulo 3	
3.1. Materiales y Métodos.	32
3.2. Ubicación.	32
3.3. Mantenimiento de la capacidad y viabilidad del <i>Fusarium</i> sp	33
3.4. Obtención de la biomasa.	34
3.4.1. Propagación del hongo <i>Fusarium</i> sp	34
3.4.2. Producción del micelio.	34
3.5. Preparación de los Estándares	35
3.6. Evaluación de la capacidad del hongo para crecer en medios contar	minados con
los metales Cd (II) y Zn (II)	35
3.7. Producción de las Nanopartículas.	36
3.7.1. Producción Intracelular	36
3.7.2. Producción Extracelular	36
3.8. Caracterización.	37
3.8.1 Illtravioleta Visible	37

	3.8.2. Difracción de Rayos X	.37
	3.8.3. Microscopía de Fuerza Atómica	.38
	3.8.4. Microscopía Electrónica de Barrido.	37
Cap	pítulo 4	
۷	4. Resultados y Discusión	38
Cap	pítulo 5	
	5. Conclusiones.	.45
Cap	pítulo 6	
6	5. Bibliografía	.47

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1 Clasificación Taxonómica	21
Tabla 2 Composición del medio de cultivo	33
Tabla 3 Longitud de onda y Eg para los semiconductores sintetizados	42
Tabla 4 Resultados del crecimiento del hongo Fusarium sp (peso seco g) re	especto al
tiempo, en caldo LB en ausencia y presencia de los metales Cd^{2+} y Zn^{2+}	61
Tabla 5 Resultados del crecimiento del hongo Fusarium sp en caldo LB	62
Tabla 6 Resultados del crecimiento del hongo Fusarium sp en caldo LB supl	ementado
con el metal Cd ²⁺	63
Tabla 7 Resultados del crecimiento del hongo Fusarium sp en caldo LB supl	ementado
con el metal Zn ²⁺	64

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1 Estructura cristalina del Sulfuro de Cadmio	8
Figura 2 Estructura cristalina de ZnS tipo esfarelita	10
Figura 3 Estructura cristalina del ZnS tipo wurtzita	10
Figura 4 Estructura cristalina de un Sólido.	24
Figura 5 Equipo de Fuerza Atómica.	26
Figura 6 Modo de Contacto del Cantilever.	27
Figura 7. Modo de Altura Constante.	27
Figura 8 Modo sin Contacto.	28
Figura 9 Modo Dinámico del Cantilever.	29
Figura 10 Curva de crecimiento de <i>Fusarium</i> sp	38
Figura 11 Espectros de UV-Vis de la síntesis de nanopartículas por <i>Fusarium</i> sp	40
Figura 12 Difractogramas de Rayos X.	42
Figura 13 Micrografía de Fuerza Atómica.	43
Figura 14 Micrografías de SEM.	44
Figura 15 Observaciones Macroscópicas de <i>Fusarium</i> sp	66
Figura 16 Observaciones Microscópicas de <i>Fusarium</i> sp	66

LISTA DE SÍMBOLOS

°C **Grados Celsius** Ag^+ Plata (I) Au^{3+} Oro (III) Ag₂SO₄ Sulfato de Plata AgNO₃ Nitrato de Plata Microscopía de Fuerza Atómica **AFM** BaTiO₃ Titanato de Bario Ba(CH₂COO)₂ Etóxido de Bario Cd^{2+} Cadmio (II) CO_2 Dióxido de Carbono $CdCO_3$ Carbonato de Cadmio $CdCl_2$ Cloruro de Cadmio $CdSO_{4}$ Sulfato de Cadmio CdS Sulfuro de Cadmio cm^3 Centímetros cúbicos eVElectrón volts Fe_3S_4 Greigita gramos g Hidrógeno H_2 HAuCl₄ Aureo clorhidrato kJ Kilo Joules Lb/in²

Libras sobre pulgada cuadrada

K ₂ TiF ₆	Fluorotitanato de Potasio
m^3	Metros cúbicos
mol	mol
mM	milimolar
M	Molar
NaCl	Cloruro de Sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sodio
рН	Potencial de Hidrógeno
Pt^0	Platino elemental
Pt ²⁺	Platina (II)
Pb^{2+}	Plomo (II)
PbCO ₃	Carbonato de Plomo
PtCl ₆	Hexacloruro de Platino
rpm	Revoluciones por minuto
sp	Sin especie
SO_4^{2-}	Sulfato
S^{2-}	Sulfuro
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
UV-Vis	Ultravioleta Visible
$ZnSO_4$	Sulfato de Zinc
ZnS	Sulfuro de Zinc
ZrF_6	Hexafluoruro de Zirconio

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha dado un giro trascendental a la comunidad científica, por lo que se ha registrado un incremento en la publicación de artículos cuyo objetivo principal es el de tratar de proyectar lo que la nanotecnología podría aportar al futuro de la humanidad [21, 51].

Dicha tecnología no es nueva, ya que el término fue conocido en los años sesentas y adoptado por la física y la química de materiales, áreas que desde entonces trabajan en este campo, sin embargo, las nanopartículas fueron utilizadas hace más de 2000 años en los vidrios romanos donde se incluían nanopartículas de oro para generar colores vivos [21, 51].

Así, el ámbito de la nanotecnología incluye, además de las áreas del saber relacionadas con su origen, tanto de la Física, Química, Ingeniería o la Robótica, la Biología, Medicina o las Ciencias del Ambiente [21, 51].

Según la opinión general de la comunidad científica mundial, el surgimiento de la nanotecnología determinó un parte aguas en el desarrollo tecnológico de la humanidad.

Antes de la nanotecnología, el hombre ha sido capaz de crear herramientas y objetos bajo sistemas constructivos industrializados modificando porciones de materiales que contienen miles de millones de átomos [21, 51].

A esta tecnología se le ha llamado tecnología masiva, y ha permitido evolucionar, desde las herramientas labradas en piedra, hasta la creación de microcircuitos integrados [21, 51].

La nanotecnología permitirá manejar átomos y moléculas con absoluta precisión para construir estructuras nanoscópicas con especificaciones atómicas sumamente complejas y caprichosas [21, 51].

La nanotecnología actualmente se ha enfocado en un área de enorme interés como es la síntesis de nanopartículas, las cuales juegan un papel importante en los avances científicos, esto es debido a sus propiedades tanto químicas como electrónicas cuya aplicación es en gran medida en la industria eléctrica, entre otras [21, 51, 58].

El CdS y el ZnS se han aplicado a muchas áreas como son la electrónica, celdas solares y fotocatálisis [6]. Para la obtención de estos materiales comúnmente se utilizan sales o compuestos que son tóxicos, dañan al medio ambiente, además de que los sistemas de síntesis empleados requieren de un alto consumo de energía, por lo cual es necesario la búsqueda de nuevas rutas de síntesis [51, 58].

Desde hace tiempo se conoce que los microorganismos son capaces de unir y concentrar metales pesados tanto fuera como dentro de la célula cuyo proceso es llamado biosorción, el cual es una vía eficiente para la remoción y recuperación de metales tóxicos y/o preciosos de interés industrial.

Algunas investigaciones han manifestado que la biosorción no solo es la adsorción de metales, sino que va acompañada por una reducción del metal lo cual ha sido una gran perspectiva para el entendimiento del mecanismo de interacción entre el microorganismo y los metales.

Muchos microorganismos como bacterias, hongos, levaduras y algunas algas son capaces de crecer en medios contaminados con cadmio y zinc por lo cual presentan un metabolismo capaz de remover metales y precipitarlos tanto intra- como extracelularmente, debido a estos aspectos muchos investigadores han visto a los microorganismos como una nueva ruta de síntesis para la producción de nanopartículas.

En este trabajo se propone el uso de microorganismos para la producción de nanopartículas de CdS y ZnS debido a que es una alternativa sustentable y amigable al ambiente.

JUSTIFICACIÓN

El intenso desarrollo científico y tecnológico que ha tenido la síntesis de materiales semiconductores ha orientado las investigaciones en este campo hacia metodologías que resuelvan los inconvenientes que frecuentemente se presentan, como el control de tamaño, estabilidad y composición química de la partícula y el uso de compuestos tóxicos para su producción. Dichos factores son de suma importancia ya que estos determinan las propiedades que permitirán su potencial aplicación, en diversas áreas como electrónica, conversión de energía, catálisis, entre otras.

Los métodos biológicos han resultado efectivos para la biosíntesis de nanopartículas de cadmio, oro y plata por lo que en este proyecto se propone el uso del hongo *Fusarium* sp como una alternativa limpia y económica para la síntesis de nanopartículas de CdS y ZnS.

CAPÍTULO 2

2.1 ANTECEDENTES

En la actualidad existe un gran interés en las ramas del conocimiento científicotécnico por sustancias y materiales nanométricos debido a sus potenciales aplicaciones en la sociedad [51, 58].

El estudio de la materia a nanoescala es tremendamente excitante con respecto a sus propiedades fundamentales, organización, estructura y aplicaciones [51, 58].

Recientemente muchos investigadores han estudiado la síntesis de nanopartículas de semiconductores con formidable interés debido a su enorme aplicación en nanocomputadoras, síntesis de materiales avanzados, almacenadores de energía, aplicaciones electroquímicas, radiografías, celdas solares [51, 58].

2.2 Semiconductores

Los materiales semiconductores tienen una resistividad media entre un conductor y un aislante. Sin embargo en contraste con los materiales granulares usados para resistencias, un semiconductor estabiliza sus propiedades de conducción por un comportamiento mecánico cuántico complejo dentro de una serie periódica de átomos del semiconductor, dentro de una estructura cristalina. Para elementos atómicos apropiados la estructura cristalina conduce un rechazo de energía de banda entre el nivel de energía de los electrones enlazados a los átomos del cristal y el nivel de energía de los electrones libres que se mueven dentro de la estructura cristalina. Esta energía de banda fundamentalmente afecta los mecanismos por los cuales los electrones asociados con los átomos del cristal pueden moverse libremente y servir como electrones de conducción [66].

La resistividad de un semiconductor es proporcional a la densidad de carga libre y a la densidad que puede ser cambiada sobre un amplio rango remplazando una pequeña parte de los átomos del cristal con especies diferentes (dopaje).

Existen diferentes tipos de semiconductores tipo-n y tipo-p, que pueden ser localizados en pequeñas zonas, poniéndose en contacto con regiones dentro del cristal [66].

Aplicando campos eléctricos apropiados las pequeñas regiones del semiconductor pueden colocarse en un estado en el cuál todos los portadores (electrones y huecos) sean expulsados por el campo eléctrico, y éste es mantenido por los iones del dopante expuesto [66].

Por su amplia aplicación en almacenadores de energía y celdas solares este trabajo se enfocará a los semiconductores tipo II-IV especialmente el Sulfuro de Cadmio y el Sulfuro de Zinc [66].

2.2.1 Sulfuro de Cadmio

El mineral greenockite o sulfuro de cadmio es un cristal de tipo hexagonal, insoluble y de color amarillo. Es un mineral raro en la tierra y es el único mineral verdadero del cadmio [71].

En la Figura 1 se presenta el arreglo cristalino del CdS.

2.2.1.1 Características [72-73]

- → Sólido de color amarillo
- → Peso molecular de 144.47 g/mol
- → Punto de fusión de 1750°C

- \rightarrow Densidad de 4850 kg/m³
- → Constante dieléctrica de 8.9
- → Energía de banda 2.42 eV
- → Estructura hexagonal

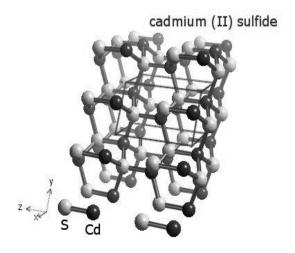


Figura 1. Estructura cristalina del Sulfuro de Cadmio [72].

2.2.1.2 Aplicaciones

Los pigmentos de cadmio sintéticos basados en el sulfuro de cadmio son muy valorados por su estabilidad térmica que ofrece en muchos polímeros, por ejemplo en plásticos de ingeniería [71, 73].

El sulfuro de cadmio es un semiconductor directo con una energía de banda de 2.42 eV. Esto tiene propiedades útiles para la optoelectrónica, el cual es usado tanto en dispositivos fotosensibles como en fotovoltaicos. Un empleo simple es una fotoresistencia cuya resistencia eléctrica se cambia con niveles de luz incidente [71].

2.2.2. Sulfuro de Cinc

El sulfuro de cinc es un compuesto químico con fórmula ZnS. El sulfuro de cinc es un polvo blanco. Típicamente se encuentra en forma cúbica la cual es la más estable, también llamada esfarelita [72-73].

También se conoce la forma hexagonal tanto como en material sintético como en mineral (wurtzita). Ambos tipos esfarelita y wurtzita, son semiconductores intrínsecos [72].

La forma cúbica tiene una energía de banda prohibida de 3.54 eV a 300 K mientras que en la de forma hexagonal es de 3.91 eV.

Una transición de la forma de esfarelita a la forma de wurtzita ocurre alrededor de 1293.15 K. La esfarelita se derrite a temperaturas de 1991 K. La cual tiene una entalpía estándar de formación de -204.6 kJ mol⁻¹ a 298 K [72].

2.2.2.1 Características [71-73]:

- → Sólido blanco
- → Peso molecular de 97.48 g/mol
- \rightarrow Densidad de 4090 /cm³
- → Insoluble en agua

- → Punto de Fusión de 1991K
- → Estructura tipo Esfarelita (Ver fígura 2)

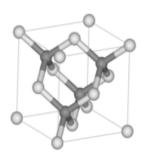


Figura 2. Estructura cúbica cristalina del ZnS [71].

→ Estructura Wurtzita (Ver fígura 3):



Figura 3. Estructura cristalina tipo hexagonal del ZnS [71].

2.2.2.2 Aplicaciones

El Sulfuro de cinc (ZnS) fue utilizado por Ernest Rutherford y otros como detector del centelleo, porque emite la luz en la excitación por las radiografías o el haz electrónico, haciéndola útil para las pantallas de la radiografía y los tubos catódicos.

También exhibe fosforescencia debido a las impurezas en la iluminación con la luz azul o ultravioleta.

El ZnS es también utilizado como material óptico infrarrojo, pues transmite longitudes de onda en el visible [71-73].

2.3 Métodos Químicos de Síntesis de Nanopartículas

Los métodos para la síntesis de nanopartículas más empleados se describen a continuación.

2.3.1 Deposición Química de Vapor (CVD)

En este proceso el sustrato se expone a un precursor volátil que reacciona y/o se descompone en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado, es ampliamente empleado para la síntesis de nanopartículas [26, 68].

2.3.2 Síntesis de nanopartículas de metales en solución coloidal

La formación de nanopartículas metálicas de un solo tamaño se lleva a cabo por la combinación de bajas concentraciones de soluto y una capa adherida en la superficie de crecimiento [26].

La baja concentración limita la difusión a la superficie de crecimiento, lo cual es un proceso limitante del crecimiento subsiguiente de la nucleación inicial resultando en la formación de nanopartículas con distribución de tamaño uniforme [26].

2.3.3. Deposición Electroquímica

En este se emplea una celda la cual consta de un ánodo de metal y un cátodo que puede ser de un metal o de carbón vítreo, el electrolito es una disolución orgánica de halogenuros de tetraalquilamonio el cual estabiliza las nanopartículas, se aplica el campo eléctrico, el ánodo sufre una oxidación en la disolución formando iones metálicos los cuales migran hacia el cátodo, la reducción de estos iones por los iones amonio conduce a la nucleación y el subsiguiente crecimiento de las partículas metálicas en disolución [26, 47, 68].

2.3.4. Pirólisis en Spray

En este método se utilizan micro esferas del precursor en partículas sólidas las cuales son aplicadas a través de calor, el cual involucra varios pasos: (1) la preparación de las micro esferas del precursor, (2) la evaporación del solvente, (3) la condensación del soluto, (4) la descomposición y reacción del soluto y (5) la sinterización de las partículas sólidas [26].

2.3.5 Síntesis en Aerosol

El precursor puede ser una solución simple de los elementos constituyentes o una dispersión coloidal, como un precursor líquido este es nebulizado para producir un aerosol líquido, una dispersión de gotas uniformes de líquido en un gas, el cual debe ser solidificado a través de la evaporación del solvente o además por la reacción con los químicos presentes en el gas.

El resultado son partículas esféricas y su tamaño es determinado por la magnitud inicial de las gotas del líquido y la concentración del sólido [26].

2.3.6. Síntesis en Microemulsión

La síntesis de nanopartículas se puede conseguir confinando la reacción en un espacio limitado. Una microemulsión es una dispersión de gotas finas de líquido de una solución orgánica en una disolución acuosa, en donde la reacción química puede tomar lugar en cualquiera de las interfaces entre las gotas orgánicas y la disolución acuosa en donde los reactivos son introducidos separadamente dentro de dos soluciones que no son miscibles [26].

Lamentablemente las nanopartículas producidas por dichos métodos no presentan estabilidad ni una distribución uniforme en el tamaño de partícula [2-3, 58-60].

Uno de los grandes retos es la fabricación de nanopartículas de diferentes composiciones químicas, tamaño y dispersidad controlada [2-3, 53, 58-60].

Ciertamente el control de morfología de nanopartículas es una reciente adición a la lista de demandas que se requieren para los nuevos y emergentes métodos de síntesis. Actualmente existe una necesidad creciente de descubrir nuevos procesos de síntesis de nanopartículas que sean agradablemente amigables y que no usen químicos tóxicos en la síntesis [2, 57-58].

2.4 Métodos Biológicos de Síntesis

Como resultado de investigaciones en el campo de la síntesis de nanopartículas se ha girado al uso de sistemas biológicos para su aplicación [2-3, 7, 40, 44, 58-60].

Estos sistemas tienen muchas aplicaciones biotecnológicas, tales como en la remediación de metales tóxicos que frecuentemente ocurre por la reducción de iones metálicos y la formación de sulfuros metálicos [2-3, 5, 16, 18, 23-24, 29, 40, 42, 44, 58-60, 64].

Sin embargo, esta área de investigación es relativamente reciente para científicos en materiales, los cuales han observado con interés a los microorganismos como posibles fábricas de nanopartículas ecológicamente amigables, debido a que éstos son capaces de unir y concentrar metales en su estructura [2, 13, 18, 40, 55, 58-60, 64].

Esto no es de sorprenderse, puesto que muchos microorganismos tanto unicelulares como multicelulares producen materiales inorgánicos tanto intra como extracelularmente, entre los cuales se incluyen la bacteria magnetotáctica, la cual sintetiza nanopartículas de magnetita, las algas diatomeas las cuales sintetizan materiales de sílice [2-4, 24, 35, 39-41, 44, 45, 46, 52, 54, 56, 58-60, 63] y el hongo *Fusarium oxysporum* el cual sintetiza nanopartículas de oro, plata y de sulfuro de cadmio. [3, 23, 35, 45, 58].

Algunos investigadores han realizado estudios en la biosíntesis de nanomateriales, mediante células bacterianas, entre los que se pueden citar los que se mencionan a continuación.

La magnetita es sintetizada por sus aplicaciones como indicador de la actividad biológica en lugares geológicos, ciertas bacterias son capaces de producir nanopartículas de magnetita al ser expuestas a campos magnéticos (Lovely *et al.* 1987) llevándose a cabo intracelularmente con una morfología y distribución de tamaño específico (Bazylinsky 1999) [12, 39].

Es bien conocido que la plata es altamente tóxica para las células microbianas. Algunas investigaciones realizadas en bacterias resistentes a iones Plata (Pseudomonas stutzeri AG259, Klaus et al 1999 y *Plectonema boryanum* UTEX, Lengke *et al.* 2007) al ser expuestas con AgNO₃, producen nanopartículas de Ag⁺ dentro del espacio perisplásmico con tamaño de partícula mayores a los 200 nm en forma triangular y hexagonal.

Así mismo, Zhang *et al.* (2005) demostraron que al poner en contacto la bacteria *Corynebacterium* con una solución de diaminplata se forman en la pared celular nanopartículas de Ag⁺ con un diámetro de 10-15 nm [69].

Estudios realizados revelaron que *Bacillus subtilis* 168 (1994), Rhodococcus sp (2003) y *Shewwanella algae* (2006) son capaces de producir intracelularmente nanopartículas de Au³⁺ octaédricas con tamaño de partícula de 5-25 nm cuando son incubadas en presencia de AuCl⁻4 [62]. Hallazgos realizados por Beveridge *et al.* (2000) demostraron que algunas bacterias son capaces de sintetizar nanopartículas de Au³⁺ las cuales fueron fácilmente precipitadas dentro de las células bacterianas [14].

Los descubrimientos realizados por Ahmad *et al.* (2003) expresaron que la síntesis de nanopartículas de Au³⁺ en *Thermomonospora sp* se efectuó extracelularmente por la reducción de iones AuCl₄ originándose nanopartículas de Au³⁺ polidispersas y con un tamaño de 8-40 nm [2].

Por su parte Liu *et al.* (2005) revelaron que *Sargassum sp* sintetiza nanopartículas de Au³⁺ las cuales dependen de algunos factores como el pH, temperatura, tiempo de reacción, y medio de reacción teniendo un tamaño de 200-800 nm [38].

Además del desarrollo de métodos de síntesis para nanopartículas de Oro y Plata se ha despertado el interés en la generación de propuestas nuevas para la obtención de materiales semiconductores tales como el CdS y ZnS.

Estos compuestos son una nueva clase de materiales que se utilizan en la detección biológica, basada en la conjugación de semiconducción y reconocimiento de moléculas. *Clostridium thermoaceticum* 1993 precipita CdS en la superficie de la célula al ser expuesta con CdCl₂ y cisteína [17]. Otros estudios realizados con *Klebisella aerogenes* (1995) [27], *Klebsiella pneumoniae* (1997) [28], *Klebsiella planticola* (2000) [61] y *E.coli* (2004) [64] mostraron que al ser expuesta a CdCl₂ y Na₂SO₄, forman intracelularmente nanopartículas de CdS en un rango de tamaño de 2-200 nm.

Recientemente, se han efectuado estudios en donde se muestra que la bacteria Rhodobacter sphaeroides inmovilizada (2006) [7] sintetiza nanopartículas de ZnS con un diámetro de 8 nm, el cual varía de acuerdo al tiempo de cultivo.

Los hongos unicelulares (levaduras) y multicelulares (hongos filamentosos), también han sido objeto de estudio en el campo de la química de los materiales por su capacidad para producir nanopartículas de diferentes metales especialmente de plata, cadmio y oro.

Es conocido que las levaduras han sido utilizadas desde la antigüedad en algunos procesos y actualmente son empleadas en la síntesis de nanopartículas metálicas y semiconductores. La síntesis de nanopartículas de Ag⁺ extracelularmente es llevada a cabo por una levadura resistente MKY3 (2003) [34] cuando ésta fue expuesta en la fase logarítmica a soluciones de 1mM de Ag⁺ obteniendo partículas con tamaño de 2-5 nm.

La síntesis de nanopartículas metálicas por hongos es relativamente reciente, por lo que el uso de estos es potencialmente atractivo debido a la gran secreción de enzimas para su producción. Algunos de estos han sido ampliamente estudiados en la producción de nanopartículas de plata entre los que se encuentran varios géneros de hongos, como *Verticillium sp* (2001) [44], *Fusarium oxysporium* (2005) [20] y *Aspergillus fumigatus* (2006) [15], los cuales al ser expuestos a AgNO₃ sintetizan nanopartículas de Ag⁺ en un rango de tamaño de 2-50 nm tanto intra como extracelularmente.

Así mismo Ahmad *et al.* (2005) señalaron que la síntesis de nanopartículas de Au³⁺ en *Trichothecium* sp se efectúa tanto intra- como extracelularmente con diferente morfología [3].

Investigaciones efectuadas han demostrado la capacidad del hongo *Fusarium* oxysporum para producir extracelularmente diferentes tipos de nanopartículas metálicas, entre las que se encuentran nanopartículas de Pt²⁺ (2006) [56], Zr⁴⁺ (2004) [8], Si²⁺ (2006) [9] y BaTiO₃ (2006) [10], con tamaños bien definidos y diversas morfologías (hexágonos, pentágonos, esféricas, cuadradas, rectángulos y cuasiesféricas).

Debido al gran interés en la producción de nanopartículas de semiconductores, se han hecho algunos estudios con la levadura *Schizosaccharomyces pombe* (2002), encontrándose que ésta sintetiza nanopartículas de CdS intracelularmente las cuales exhibían características de un diodo ideal con tamaño de 1-1.5nm [33].

Recientes estudios revelaron que el hongo *Fusarium oxysporium* (2002) [1] sintetiza extracelularmente nanopartículas de CdS teniendo la reducción del SO_4^{2-} y la formación de nanopartículas.

Dada la capacidad de las cepas de *Fusarium* para adaptarse y desarrollarse en medios altamente contaminados con metales pesados y de su resistencia sobresaliente a la presencia de cadmio y cinc [22], resulta de gran importancia el estudio de estos microorganismos como fuente potencial de nanopartículas de CdS y ZnS.

2.5 Características de Fusarium sp

Este es un hongo filamentoso distribuido extensamente tanto en las plantas como en el suelo. Se encuentra normalmente en la microflora de plantas como el arroz, habas, soya y otras cosechas. Mientras que la mayoría de las especies son más comunes en las áreas tropicales y subtropicales, algunas habitan en suelos de climas fríos [11, 49]. En la Tabla 1 se muestra la clasificación taxonómica de dicho microorganismo.

Tabla 1.- Clasificación Taxonómica

Reino	Fungi
División	Ascomycota
Orden	Hypocreales
Familia	Нуросгеасеае
Género	Fusarium

El género *Fusarium* tiene más de 20 especies, entre las más comunes se incluyen: *Fusarium solani*, *Fusarium oxysporum* y *Fusarium chlamydosporum* [11, 49].

2.5.1 Características Morfoculturales

Las colonias crecen rápidamente en agar Sabouraud dextrosa, la temperatura de crecimiento es de 25° C, éstas son lanosas, algodonosas o planas que se pueden separar. Son de color blanco, crema, violeta, amarillo o púrpura. Las hifas septadas, conidiosporas, macrocodinios y microcodinios son observados microscópicamente [11, 49].

En este trabajo se estudiará una cepa de *Fusarium* sp. aislada de suelo contaminado con alta tolerancia a la presencia de metales pesados como posible fuente de nanopartículas de CdS y ZnS.

Debido a que el CdS y el ZnS son semiconductores y tienen propiedades ópticas muy importantes las cuales no se observan normalmente en otra clase de materiales, estas propiedades se modifican cuando la estructura cristalina y el tamaño de la nanopartícula cambian.

Dentro de la producción de nanomateriales uno de los aspectos fundamentales además de los métodos de síntesis de nanopartículas son las técnicas de caracterización ya que sin ellas no podríamos demostrar que se han sintetizado dichos materiales, por lo que a continuación se describen las técnicas de caracterización que se utilizaron en este trabajo.

2.6. Técnicas de Caracterización de Nanopartículas

2.6.1 Espectroscopía de Ultravioleta Visible

El fundamento principal de la Espectroscopia de Ultravioleta Visible involucra la absorción de radiación ultravioleta visible por una molécula y/o compuesto, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, cuya longitud de onda comprende desde los 190 a 800 nm. Esta técnica analítica nos apoyará en el seguimiento de la producción de las nanopartículas de CdS y ZnS, esto se llevará a cabo tomando muestras cada 24 horas y estas serán analizadas en el espectro de UV-Vis, para determinar la longitud de onda de absorción máxima (200-700 nm) de las nanopartículas de CdS y ZnS, así mismo se determinará la energía de banda prohibida de éstas.

2.6.2 Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina esta presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de átomos o moléculas que forman el sólido en las tres direcciones del espacio [26, 50, 67] ver figura 4.

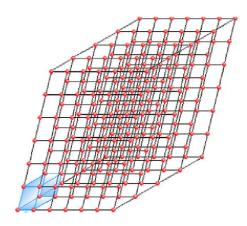


Figura 4. Estructura Cristalina de un Sólido.

Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno de los cuales pasará por una serie de puntos [26, 50, 67].

Si tomamos uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se llama distancia interplanar "d", tendremos infinitos planos paralelos a distancias múltiplos de "d". Si por dos de estos planos de la estructura se hace incidir un haz de rayos X, se da el siguiente fenómeno [26, 50, 67]:

"Si el frente de ondas que se difracta por el primer plano lo hace con un ángulo θ , el frente de ondas del segundo plano también se va difractar con un ángulo θ , con esta nueva trayectoria que se describe si los dos frentes no están en fase ocurre una interferencia destructiva y se anula uno al otro, pero si los dos salen en fase, hay una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable [26, 50, 67]".

Esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes es un múltiplo de la longitud de onda λ y matemáticamente: $2d \, sen\theta = n\lambda$ (Ley de Bragg), como cada familia de planos tiene una distancia d, vamos a detectar estos planos a diferentes ángulos, y los resultados serán diferentes según la estructura de lo que estemos midiendo, por lo que podemos caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes "picos" de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase, para una rápida identificación se tienen tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos [26, 50, 67].

La difracción de rayos X nos asistirá en la caracterización de las nanopartículas dándonos así la morfología de las nanopartículas, la cual se llevará a cabo en el método de polvos.

2.6.3 Microscopía de Fuerza Atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un *cantilever* muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro [25, 26, 53].

La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél.

La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo [25, 26, 53]. La longitud del cantilever es de 200um, y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora [25, 26, 53]. En la fígura 5 se muestra un esquema básico de la conformación de un AFM.

La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de magnitud [25, 26, 53].

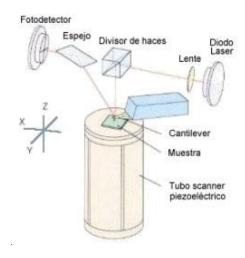


Figura 5. Equipo de AFM.

Hay varios modos de trabajo en Microscopia de Fuerza Atómica: modo de contacto, de altura constante, sin contacto y modo dinámico.

Modo de Contacto:

Este modo de barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido (Figura 6) [25, 26, 53].

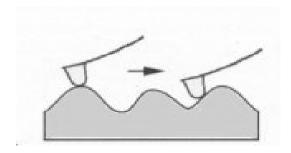


Figura 6. Modo de Contacto del Cantilever.

Modo de Altura Constante

En este modo de barrido la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantilever. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad (Figura 7) [25, 26, 53].

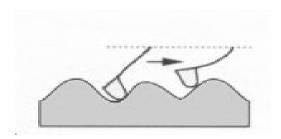


Figura 7. Modo de Altura Constante

Modo Sin Contacto

Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra (Figura 8) [25, 26, 53].

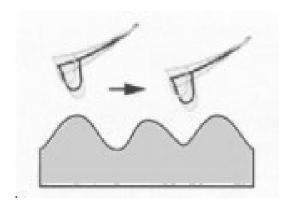


Figura 8. Modo Sin Contacto.

Modo Dinámico

Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantilever permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad (Figura 9) [25, 26, 53].

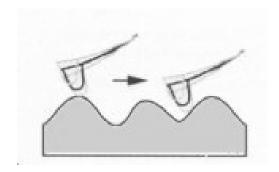


Figura 9. Modo Dinámico del Cantilever.

2.6.4. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido genera un haz de electrones en el vacío, en donde este haz es enfocado por lentes electromagnéticas del condensador, explorando la superficie de la muestra por las bobinas electromagnéticas de desviación. El método primario de proyección en donde es recogida la imagen de los electrones secundarios que son lanzados por la muestra y a su vez es detectado por un material que produzca un centelleo producido por los electrones. El centelleo ligero posteriormente es detectado y amplificado por un tubo fotomultiplicador.

Correlacionando la posición del barrido de la muestra con la señal que resulta, se forma una imagen la cual es similar a la que sería vista a través de un microscopio óptico.

Hay otros modos de la proyección de imagen disponibles en el SEM. Proyección de imagen real del espécimen usando la intensidad de la corriente eléctrica inducida en el espécimen por el haz electrónico que ilumina para producir una imagen. Esta técnica puede ser utilizada a menudo para detectar defectos superficiales. Los microscopios electrónicos de la exploración se juntan a menudo con los analizadores de la radiografía. Muchos otros modos de la proyección de imagen están disponibles para proporcionar información más especializada.

HIPÓTESIS

El hongo *Fusarium* sp aislado de ambientes contaminados con Cd (II) y Zn (II) produce nanopartículas de CdS y ZnS cuando es incubado en presencia tanto de CdSO₄ como ZnSO₄.

OBJETIVO

Biosintetizar nanopartículas de CdS y ZnS mediante el uso del hongo *Fusarium* sp y obtener una caracterización física y química de éstas.

METAS

- > Activar y Purificar el microorganismo.
- ➤ Demostrar la capacidad del hongo *Fusarium* sp para crecer en presencia de los metales Cd (II) y Zn (II).
- Determinar los mecanismos de nucleación de los nanocompuestos semiconductores CdS y ZnS.
- Caracterizar las nanopartículas de CdS y ZnS por UV-Vis, Difracción de Rayos
 X, Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía Electrónica de Barrido.

CAPÍTULO 3

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2 Ubicación

Se desarrolló la presente investigación en las instalaciones del Centro de Laboratorios Especializados de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L., teniéndose como base de operaciones el Laboratorio de Vía Húmeda y Sol-Gel al igual que el Laboratorio de Biotecnología. Así mismo se contó con el apoyo de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica para la realización del análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.

3.3 Mantenimiento de la Viabilidad y Capacidad de sorción del microorganismo

Con el propósito de mantener la viabilidad y capacidad metalosorbente el cultivo puro previamente obtenido de un ecosistema contaminado con metales pesados fue sembrado en Agar Patata Dextrosa suplementado con una concentración de 50 mgL⁻¹ de los metales Cd(II) y Zn(II), se incubó a 28°C por 48 a 72 h se checó su pureza y se guardó en refrigeración. Se realizaron resiembras mensuales para el mantenimiento de la cepa pura.

3.4 Obtención de la biomasa

3.4.1 Propagación del Hongo Fusarium sp.

Se llevó a cabo en matraces Erlenmeyer que contenían 150mL del medio (ver tabla 2) los cuales fueron esterilizaron en autoclave a 121°C por 15 minutos a 15 lb/in², posteriormente se dejaron enfriar y se inocularon con 10⁶ células del cultivo, en condiciones de asepsia, para después llevar a cabo la propagación del hongo a 28°C y 200 rpm.

Tabla 2.- Composición del Medio de cultivo

Glucosa	1.0%
Extracto de malta	0.3%
Peptona	0.5%
Extracto de levadura	0.3%
Agua Bidestilada	100.0mL

3.4.2 Producción de la biomasa

El micelio obtenido fue separado por filtración, este se lavó con agua destilada estéril en condiciones de asepsia, y fue guardado el micelio en matraces cerrados para su posterior utilización.

3.5 Preparación de las Disoluciones de CdSO₄ y ZnSO₄

Las disoluciones de $CdSO_4$ y $ZnSO_4$ 10^{-3} M fueron preparadas a partir de sus sales pesando 0.07224g de $CdSO_4$ y 0.04873g de $ZnSO_4$ y se aforaron a 500mL con agua destilada y se guardaron para posteriormente ser usadas.

3.6 Evaluación de la capacidad del hongo para crecer en presencia de Cd(II) v Zn(II)

Se prepararon matraces con 100 mL de caldo LB y los cuales fueron adicionados con 50 mgL⁻¹ de los metales Cd (II) y Zn (II), posteriormente se esterilizaron en autoclave a 121°C por 15 minutos a 15 lb/in², se enfriaron y los matraces fueron inoculados con 10⁶ células del cultivo en condiciones de asepsia y se incubaron a 28°C y 200 rpm.

A continuación se evalúo el seguimiento del crecimiento por la técnica de peso seco, este se llevó a cabo de la siguiente forma: se taró el papel filtro hasta llegar a peso constante, después se tomaron muestras y se filtraron, el micelio obtenido en el papel se llevó a peso seco en una estufa a 60°C y la diferencia en peso entre ellos se utilizó para la elaboración de la curva de crecimiento. Los experimentos fueron realizados por triplicado.

3.7 Producción de las Nanopartículas de CdS y ZnS

3.7.1 Producción Intracelular de nanopartículas de CdS y ZnS

Diez gramos del micelio fueron expuestos a 100mL de las disoluciones 10⁻³M de CdSO₄ y ZnSO₄ en matraces Erlenmeyer de 250mL, fueron colocados en agitación por un lapso de 10 días, se muestreó cada 24 horas, el sobrenadante se analizó por la técnica de espectroscopía de Ultravioleta Visible, mientras que el micelio se secó a 60°C y este se pulverizó obteniéndose un fino polvo, el cual se analizó por difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica. Los experimentos se realizaron por triplicado.

3.7.2 Producción extracelular de nanopartículas de CdS y ZnS

En matraces Erlenmeyer se resuspendió 10g del micelio en 100mL de las disoluciones de 10⁻³M de CdSO₄ y ZnSO₄ y fueron puestos a temperatura ambiente en condiciones estáticas por un lapso de 10 días, tomándose alícuotas de 5mL cada 24 horas, éstas se filtraron y el sobrenadante se analizó por UV-vis, mientras que el micelio se secó y se pulverizó, el polvo fino obtenido se analizó por Difracción de Rayos X y Microscopía de Fuerza Atómica. Los experimentos fueron hechos por triplicado.

3.8 Caracterización

3.8.1. Procedimiento para la determinación de los Espectros de Ultravioleta Visible

Se tomaron 10g de biomasa, estos fueron puestos en contacto con las disoluciones de CdSO₄ y ZnSO₄ en agitación por 9 días. Se tomaron alícuotas de 5 mL y se filtraron. Al sobrenadante se le midió la absorbancia en un Espectrofotómetro Perkin Elmer. Además se realizó previamente el análisis de la disolución tanto del CdSO₄ como del ZnSO₄ los cuales servirían como blanco.

3.8.2. Procedimiento para la determinación de los Difractogramas de Rayos X

Se tomaron 10g de la biomasa, y fueron colocados en un mortero de ágata y se trituraron finamente, después se colocaron en un frasco seco y este fue analizado, se puso el polvo finamente dividido en un portamuestras y se obtuvo su espectro en un Difractómetro de Rayos X Siemens D5000.

3.8.3. Procedimiento para la observación de la biomasa por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Una cantidad de 10g de biomasa se puso en contacto con las disoluciones de CdSO₄ y ZnSO₄ 10⁻³M y se agitó por 9 días. Posteriormente se filtró y la biomasa se suspendió en agua destilada, se puso en ultrasonido por un lapso de 5 min, tomándose una muestra que se adhirió a un porta muestras y se llevó al Microscopio de Fuerza Atómica. Se colocó la muestra para su observación y se tomaron las fotografías de porciones de biomasa con las nanopartículas.

3.8.4. Procedimiento para la observación de la biomasa por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se tomaron 10g de biomasa y fueron puestas en contacto con disoluciones de CdSO₄ y ZnSO₄ 10⁻³M y se agitó por 9 días. Después se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente, libre de polvo y corrientes de aire.

En un porta-muestras especial para SEM se colocó la muestra finamente pulverizada. La muestra fue colocada en la cámara de vacío y se observó al microscopio, se tomaron las fotografías de porciones de la biomasa pura y con las nanopartículas.

CAPÍTULO 4

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la cinética de crecimiento del *Fusarium* sp en presencia y ausencia de los metales Cd^{2+} y Zn^{2+} se presentan en la Fig. 10.

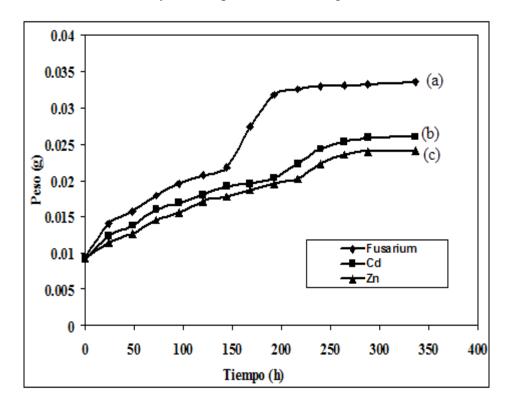


Figura 10. Curva de crecimiento del *Fusarium* sp (a) en ausencia de los metales Cd^{2+} y Zn^{2+} (b) En presencia de Cd^{2+} y (c) en presencia del metal Zn^{2+} .

En la Figura 10 (a) se observa la curva de crecimiento que presenta el hongo *Fusarium* sp en ausencia de los metales Cd y Zn, esta se describe como una curva de crecimiento típica con ausencia de fase de adaptación, teniéndose un crecimiento máximo expresado en peso seco de biomasa de 0.0326g obtenido en un tiempo de 216 horas de incubación.

En contraste, la gráfica correspondiente a la cinética de crecimiento del hongo *Fusarium* sp en presencia de los metales (b y c) muestran fases de adaptación largas de aproximadamente 120 h de incubación y a partir de ahí se inician las fases logarítmicas o de desarrollo a las 192 h. En estas condiciones de incubación se tiene que a las 216 h se obtuvo un crecimiento máximo de un 32 % ⁺ y 38% para Cd²⁺ y Zn²⁺ respectivamente, el cual es menor con respecto a lo obtenido en ausencia de dichos metales. La máxima cantidad de biomasa fue de 0.0260 g y 0.0241g respectivamente.

Estos resultados reflejan la capacidad que tiene el hongo *Fusarium* sp para sobrevivir en medios con Cd^{2+} y Zn^{2+} indicando que posee ciertos mecanismos como la microprecipitación para protegerse de los metales por lo que es capaz de reducir el SO_4^{2-} a S^{2-} .

Debido a su gran capacidad de crecer en medios contaminados con los metales de estudio, en la figura 11 se muestran los resultados del seguimiento de la producción de las nanopartículas de CdS y ZnS realizado a través del análisis de espectros de UV-Vis.

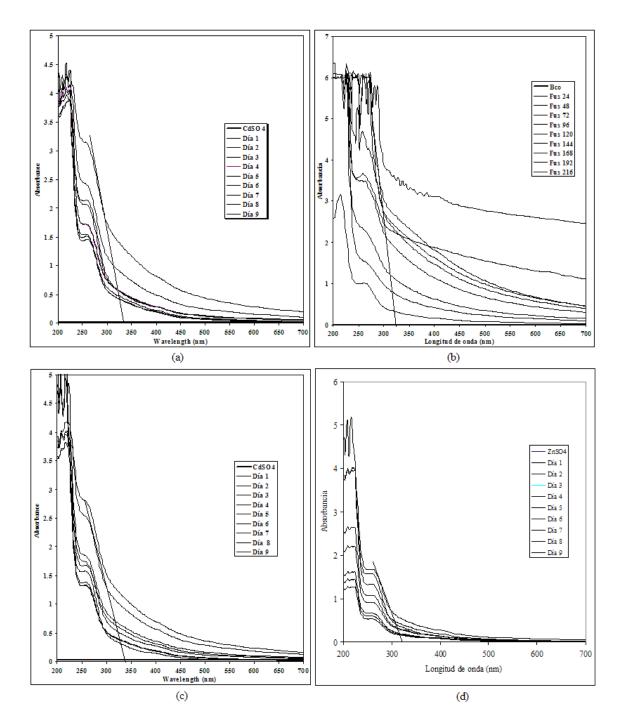


Figura 11. Espectros UV-Vis del seguimiento se la producción de nanopartículas por el hongo *Fusarium* sp a) en presencia de disoluciones de CdSO₄ 10⁻³M y b) ZnSO₄ 10⁻³M intracelularmente, mientras c) con CdSO₄ 10⁻³M y d) ZnSO₄ 10⁻³M extracelularmente en función del tiempo en días.

La figura 11 indica el seguimiento de la producción de las nanopartículas tanto intra- como extracelularmente, donde se muestran bandas dentro del intervalo de absorción de CdS y ZnS obtenidos por el hongo, los cuales progresivamente se incrementan durante la reacción, donde estas bandas no aparecen en los controles (CdSO₄, ZnSO₄ y la biomasa de Fusarium sp) por lo que no hay falsos negativos.

La aparición de bandas con longitud de onda máxima de 264 y 269 nm respectivamente indica la obtención de nanopartículas, en el caso de la síntesis extracelular a las 216 h la producción de las nanopartículas de CdS y ZnS es mas pequeña que en el caso del proceso intracelular, esto es debido a la pobre secreción de enzimas reductasas producidas por el hongo hacia el medio, esto se debe a que *Fusarium* sp necesita de gran cantidad de energía para poder así secretar las enzimas al exterior. En contraste a lo reportado en un estudio realizado por [66] donde encuentran bandas con longitud de onda máxima de 450 nm son características para las nanopartículas de CdS, mientras que la aparición de bandas a 335 nm para el ZnS por método químicos.

Con la reducción del tamaño de partícula la longitud onda máxima de la banda de los semiconductores se hace mayor, ocurriendo el fenómeno de traslación en el espectro, el cual se aprecia por el corrimiento de la curva a longitudes de onda menores, por lo que a este efecto se le denomina efecto cuántico del tamaño de la partícula [48].

Los valores de la energía de banda prohibida (E_g) se calcularon a través de la ecuación de Planck modificada (Ec. 1).

$$E_g = \frac{1240}{\lambda}$$
 (Ec. 1)

En donde λ es la longitud de onda en nanómetros correspondiente a la extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción, la cual se convierte en unidades de energía en electrón volts (eV).

Los valores de E_g de los productos obtenidos se muestran en la tabla 3 donde se manifiesta que los valores conseguidos son mayores a los reportados en literatura en donde se encuentra que el valor de E_g para el CdS es 2.42 eV y para el ZnS es 3.6 eV que fueron reportados en un estudio de nanopartículas.

Tabla 3.- Longitud de onda y Energía de banda prohibida para los compuestos sintetizados por *Fusarium* sp.

Ruta Síntesis	Compuesto	$E_{g}\left(eV\right)$	λ (nm)
	CdS	3.70	335
Intracelular			
miracorarar	ZnS	3.88	320
	CdS	3.75	330
Extracelular			
Extracelular	ZnS	3.91	317

Los análisis de Difracción de Rayos X de los semiconductores obtenidos por el hongo *Fusarium* sp son mostrados en la figura 12.

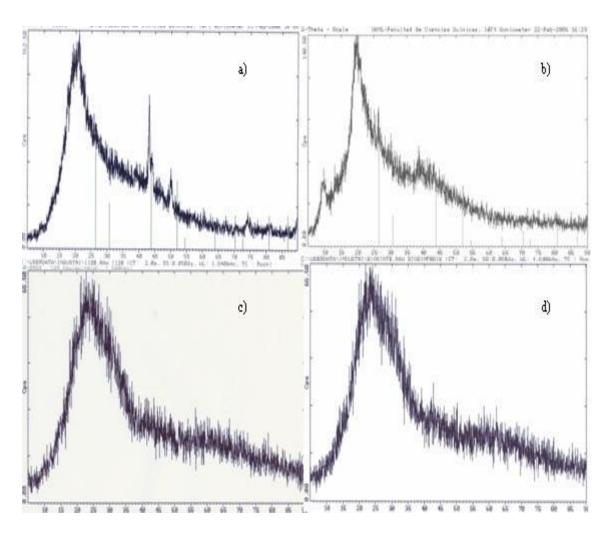


Figura 12. Difractogramas de rayos X para los semiconductores obtenidos por *Fusarium* sp a) CdS intracelular, b) CdS extracelular, c) ZnS intracelular y d) ZnS extracelular.

La Figura 12 muestra los patrones de difracción de los semiconductores obtenidos (a, b, c y d) los cuales se compararon con los espectros de los compuestos en la base de datos, en donde se notan la aparición de picos los cuales concuerdan con los reportados en la base de datos para los compuestos de interés, estos picos no son tan definidos como consecuencia de la aparición de ruido en los difractogramas (mayormente en la

biosíntesis de ZnS), indicando que el tamaño de partícula es relativamente pequeño [69]. Los patrones de difracción confirman la obtención de partículas en tamaño nanométrico.

Los resultados obtenidos por Ultravioleta visible y difracción de rayos X sugieren la síntesis de partículas en tamaño nanométrico por lo que se determinó utilizar la técnica de microscopía de fuerza atómica para corroborar los datos obtenidos por las técnicas anteriormente mencionadas. Las micrografías para el CdS y ZnS tanto intra como extracelularmente se presentan en la figura 13.

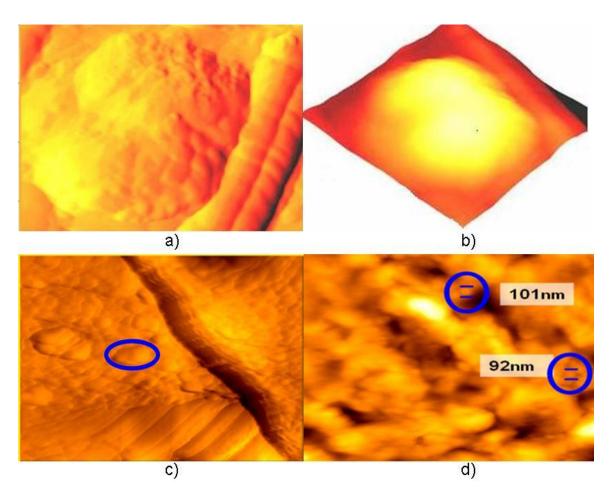


Figura 13. Micrografías de Fuerza Atómica para los semiconductores producidos por *Fusarium* sp.a) CdS intracelular, b) CdS extracelular, c) ZnS extracelular y d) ZnS Intracelular.

Las micrografías de Fuerza Atómica obtenidas para el hongo y las nanopartículas de los semiconductores CdS y ZnS biosintetizados se presentan en la figura 13.

Se observa la micrografía (a) hecha para el *Fusarium* sp donde se ve la hifa del microorganismo sin bordes o golpes y esta se utilizó como blanco para la producción de nanopartículas, en contraste con las micrografías (b, c, d y e) en donde se manifiesta la obtención de nanopartículas de forma esférica con tamaño de partícula promedio de 250 nm para la síntesis de nanopartículas del semiconductor CdS tanto intracelular como extracelular, y de 101 nm para el ZnS respectivamente, debido a la diferente ruta de síntesis. Además se distingue que las nanopartículas tienden mayormente a tener una morfología preferentemente esférica.

En las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) presentadas en la figura 14 (a) se muestra la imagen de la biomasa de *Fusarium* sp apreciándose las hifas y la pared celular mientras que en las micrografías (b y c) se observan la presencia de nanopartículas con morfología esférica y tamaño de partícula de 80-120 nm para ambos compuestos. Además se aprecian aglomerados con tamaños variables de 350-390 nm los cuales están adheridas al hongo, esto se debe a la presencia del grupo tiol (SH), presente en la composición de la pared celular.

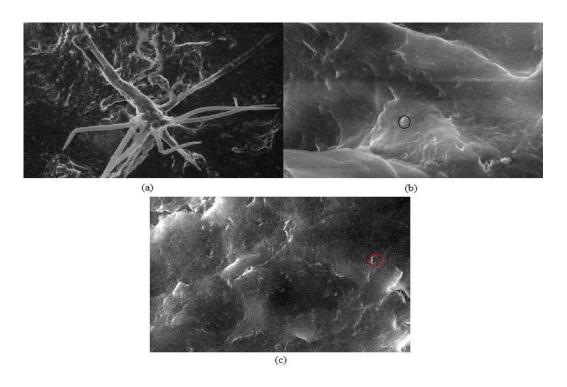


Figura 14. Micrografías de SEM (a) del hongo puro, (b) nanopartículas de CdS y (c) nanopartículas de ZnS sintetizadas por el hongo *Fusarium* sp.

CAPÍTULO 5

5.1. CONCLUSIONES

Se logró mantener la pureza, viabilidad y la capacidad de sorción del hongo *Fusarium* sp.

Se determinó que el hongo *Fusarium* sp tiene la capacidad de crecer en medios contaminados con los metales Cd^{2+} y Zn^{2+} .

Los espectros de Ultravioleta Visible muestran un corrimiento de la longitud de onda máxima de absorción hacia longitudes menores revelando la obtención de nanopartículas estables con valores de E_g superiores a los reales, encontrando la dependencia de la energía de banda prohibida con el tamaño de partícula.

Se reveló mediante el análisis de patrones de difracción de rayos X que el *Fusarium* sp es capaz de sintetizar nanopartículas de los semiconductores CdS y ZnS por los mecanismos de nucleación tanto intra- como extracelularmente.

Las micrografías de fuerza atómica comprueban la producción de nanopartículas de morfología esférica con un tamaños de 250 nm y 101 nm para el CdS y el ZnS respectivamente, por ambos métodos de síntesis realizados por el hongo *Fusarium* sp.

Los análisis realizados por SEM corroboraron que la síntesis de nanopartículas se llevó a cabo satisfactoriamente, mostrando que dichas nanopartículas tienen morfología esférica.

Se demostró que el hongo *Fusarium* sp tiene la capacidad de producir nanopartículas de CdS y ZnS bajo las condiciones utilizadas en este trabajo, siendo este una alternativa limpia, barata y amigable con el ambiente para la síntesis de nanopartículas.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ahmad, A.; Mukherjee, P.; Mandal, D.; Senapati, S.; Khan, I.; Kumar, R.; Sastry, M.; Enzyme Mediated Extracellular Synthesis of CdS Nanoparticles by the Fungus Fusarium oxysporum. J. Am. Chem. Soc. 2002. 124 pp 12108-12109.
- [2] Ahmad, A.; Mandal, D.; Senapati, S.; Khan, I.; Kumar, R.; Sastry, M.; Extracellular Biosynthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles by a Novel Extremophilic Actinomycete, *Thermomonospora* sp. *Langmuir*. 2003. 19 pp 3550-3553.
- [3] Ahmad, A.; Senapati, S.; Khan, I.; Kumar, R.; Sastry, M.; Extra-/Intracellular Biosynthesis of Gold Nanoparticles by an Alkalotolerant Fungus *Trichothecium* sp. *J. Biomed. Nanotechnol.* 2005. 1 pp 47-53.
- [4] Ankamwar, B.; Chaudhary, M.; Sastry, M.; Gold nanotriangles Biologically Synthesized using Tamarind Leaf Extract and Potential Application in Vapor Sensing. *Taylor & Francis.* 2005. 35 (1) pp 19-26.
- [5] Ankamwar, B.; Chinmay, D.; Ahmad, A., Sastry, M.; Biosynthesis of gold and silver nanoparticles using Emblica Officinalis Fruit Extract, Their Phase Transfer and Transmetallation in Organic Solution. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2005. 5 (10) pp 1665-1671.

- [6] Antolini, F.; Trave, E.; Mirenghi, L.; Re, M.; Matter, G.; Tapfer, L.; Mazzoldi, P.; CdS and ZnS Nanoparticles Growth in Different Reaction Media: Synthesis anda Characterization. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. 879E pp Z3.32.1-Z3.32.7.
- [7] Bai, H.J.; Zhang, Z.M.; Biological synthesis of semiconductor zinc sulfide nanoparticles by immobilized Rhodobacter sphaeroides. *Biotechnol. Lett.* 2006. 28 pp 1135-1139.
- [8] Bansal, V.; Rautaray, D.; Ahmad, A.; Sastry, M.; **Biosynthesis of zirconia** nanoparticles using the fungus Fusarium oxysporum. *Journal of Materials Chemistry.* 2004. 14 (22) pp 3303-3305.
- [9] Bansal, V.; Ahmad, A.; Sastry, M.; Fungus-mediated biotransformation of amorphous silica in rice husk to nanocrystalline silica. *Journal of the American Chemical Society.* 2006. 128 (43) pp 14059-14066.
- [10] Bansal, V.; Poddar, P.; Ahmad, A.; Sastry, M.; Room-temperature biosynthesis of ferroelectric barium titanate nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. 128 (36) pp 11958-11963.
- [11] Barnett, H.L.; Hunter, B.B.; **Ilustrated Genera of Imperfect Fungi.** Four Edition. The American Phytopathological Society. 1990 Pp 130-131.

- [12] Bazylinsky, D.A.; Synthesis of the bacterial magnetosome: the making of a magnetic personality. *Internati. Microbiol.* 1999. 2 pp 71-80.
- [13] Beveridge, T.J.; Fortin, D.; **Biomineralization. From Biology to Biotechnology** and Medical Applications (ed. Baeuerien, E). *Wiley-VCH*, *Weinheim.* 2000. pp 7.
- [14] Beveridge, T.J.; Murray, R.G.E.; Site of metal deposition in the cell wall of Bacillus subtilis. *J. Bacteriol.* 1980. 141 pp 876-887.
- [15] Bhainsa, K.C.; D'Souza, S.F.; Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus Aspergillus fumigatus. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2006. 47 pp 160-164.
- [16] Chandran, S.P.; Chaudhary, M.; Pasricha, R.; Ahmad, A.; Sastry, M.; Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera extract. *Biotechnology Progress*. 2006. 22 (2) pp 577-583.
- [17] Cunningham, D.P.; Lundie, L.L.; **Precipitation of cadmium by Clostridium thermoaceticum.** *Appl. Environ. Microbiol.* 1993. 59 pp 7-14.
- [18] Dameron, C.T.; Reese, R.N.; Mehra, R.K.; Kortan, A.R.; Carroll, P.J.; Steigerwald, M.L.; Brus, L.E.; Winge, D.R.; **Biosynthesis of cadmium sulfide quantum** semiconductor crystallites. *Nature*. 1989. 338 pp 596-597.

- [19] Dickson, D.P.E.; Nanostructured magnetism in living systems. J. Magn. Magn. Mater. 1999. 203 pp 46-49.
- [20] Durán, N.; Marcato, P.D.; Alves, O.I.; De Souza, G.; Esposito, E.; **Mechanistic** aspects of biosynthesis of silver nanoparticles by several *Fusarium oxysporum* strains. *J. of Nanotechnol.* 2005. 3 8 pp 1-7.
- [21] Freyman, R.; **There's Plenty of Room at the Bottom.** Engineering and Science Magazine. 1960. 23 (5)
- [22] Garza-González; M.T.; Aislamiento de Microorganismos con Alta Capacidad para Tolerar y Remover Pb(II), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Zn(II) y Ni(II). Grado Científico de Doctor en Ciencias Biológicas. La Habana, Cuba. 2005.
- [23] Gericke, M.; Pinches, A.; **Biological synthesis of metal nanoparticles.**Hydrometallurgy. 2006. 83 pp 132-140.
- [24] Gericke, M.; Pinches, A.; Microbial Production of Gold Nanoparticles. *Gold Bulletin.* 2006. 39 (1) pp 22-28.
- [25] Guerra-Vela, C.; Zypman, F.R.; Microscopio Educativo de Fuerza Atómica.

 Journal of Materals Education. 2000. 22 (1-3) pp 34-38

- [26] Guoshong, Cao; Nanostructures and nanomaterials. *Imperial College Press*. 2004
- [27] Holmes, J.D.; Smith, P.R.; Evans-Gowing, R.; Richardson, D.J.; Rusell, D.A; Sodeau, J.R.; Energy-dispersive X-ray analysis of the extracellular cadmium sulfide crystallites of *Klebsiella aerogenes*. *Archives of Microbiol*. 1995. 2 (163) pp 147-147
- [28] Holmes, J.D.; Richardson, D.J.; Saed, S.; Gowing, R.E.; Rusell, D.A.; Sodeau, J.R.; Cadmuim-specific formation of metal sulfide "Q-particles" by *Klebsiella* pneumoniae. *Microbiol.* 1997. 143 pp 2521-2530.
- [29] Huang, J.; Li, Q.; Sun, D.; Lu, D.; Su, Y.; Yang, X.; Wang, H.; Wang, Y.; Shao, W.; He, N.; Hong, J.; Chen, C.; **Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried Cinnamomum camphora leaf.** *Nanotechnology.* 2007. 18 pp 105104 105114
- [30] Klaus, T.; Joerger, R.; Granqvist, C.G.; Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1999. 96 pp 13611-13614.
- [31] Konishi, Y.; Ohno, K.; Saitoh, N.; Nomura, T.; Nagamine, S.; Hishida, H.; Takahashi, Y.; Uruga, T.; **Bioreductive deposition of platinum nanoparticles on the bacterium Shewanella algae.** *Journal of Biotechnology.* 2007. 128 (3) pp 648-653.

- [32] Konishi, Y.; Tsukiyama, T.; Ohno, K.; Saitoh, N.; Nomura, T.; Nagamine, T; Intracellular recovery of gold by microbial reduction of AuCl₄ ions using the anaerobic bacterium Shewanella algae. *Hidrometallurgy*. 2006. 81 pp 24-29.
- [33] Kowshik, M.; Deshmukh, N.; Vogel, W.; Urban, J.; Kulkarni, S.K.; Paknikar, K.M.; Microbial synthesis of semiconductor CdS nanoparticles, their characterization, and their use in the fabrication of an ideal diode. *Biotechnol. Bioeng.* 2002. 78 pp 583-588.
- [34] Kowshik, M.; Ashtaputre, S.; Kharrazi, S.; Vogel, W.; Urban, J.; Kulkarni, S.K.; Paknikar, K.M.; Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnol.* 2003. 14 pp 95-100.
- [35] Kroger, N.; Deutzmann, R.; Sumper, M.; Polycationic peptides from diatom biosilica that direct silica nanosphere formation. *Science*. 286. pp 1129-1132.
- [36] Labrenz, M.; Druschel, G.K.; Thomsen-Ebert, T.; Gilbert, B.; Welch, S.A.; Kemmer, K.M.; Logan, G.A.; Summons, R.E.; Stasio, G.D.; Bond, P.L.; Lai, B.; Kelly, S.D.; Banfield, J.F.; Formation of spharelite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria. *Science*. 2000. 290 pp 1744-1747.
- [37] Lengke, M.F.; Fleet, M.E.; Southam, G.; **Biosynthesis of Silver Nanoparticles by Filamentous Cyanobacteria from a Silver (I) Nitrate Complex.** *Langmuir.* 2007. 23
 pp 2694-2699.

- [38] Liu, B.; Xie, J.; Lee, J.Y.; Ting, Y.P.; Chen, J.P.; **Optimization of High-Yield Biological Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanoplates.** *J.Phys. Chem. B.* 2005. 109 (32) pp 15256-15263.
- [39] Lovely, D. R.; Stolz, J. F.; Nord, G. L.; Phillips, E; Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature*. 1987. 6145 (330) pp 252-254.
- [40] Mandal, D.; Bolander, M.E.; Mukhopadhyay, D.; Sarkar, G.; Mukherjee, P.; The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006. 69 pp 485-492.
- [41] Mann, S.; Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. *Nature.* 1993. 365 pp 499-505.
- [42] Mehra, R.K.; Winge, D.R.; **Metal ions resistance in fungi: molecular** mechanisms and their regulated expression. *J. Cell. Biochem.* 1991. 45 pp 30-40.
- [43] Moskvina, M.I.; Brekhovskikh, A.A.; Nikandrov, V.V.; **The Role of the Heterotrophic Bacteria Associated with the Cyanobacterium Nostoc muscorum in the Formation of Cadmium Sulfide.** *Microbiology.* 2003. 72 (2) pp 246-248.

[44] Mukherjee, P.; Ahmad, A.; Mandal, D.; Senapati, S.; Sainkar, S.R.; Khan; M.I.; Parishcha, P.; Ajaykumar, P.V.; Alam, M.; Kumar, R.; Sastry, M.; Fungus-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Immobilization in the Mycelial Matrix: A Novel Biological Approach to Nanoparticle Synthesis. *Nano Letters.* 2001. 10 (1) pp 515-519.

[45] Nair, B.; Pradeep, T.; Coalescence of Nanoclusters and Formation of Submicron Crystallites Assisted by Lactobacillus Strains. Crystal Growth and Design. 2002. 2 (4) pp 293-298.

[46] Oliver, S.; Kupermann, A.; Coombs, N.; Lough, A.; Ozin, G.A.; Lamellar aluminophosphates with surface patterns that mimic diatom and radiolarian microskeletons. *Nature*. 1995. 378 pp 47-50.

[47] Ogawa,S.; Fan, F.R.; Bard, A.J.; Scanning Tunneling Microscopy, Tunneling Spectroscopy, and Photoelectrochemistry of a Film Q-CdS Particles Incorporated in a Self-Assembled Monolayer on a Gold Surface. J. Phys. Chem. 1995. 99 pp 11182-11189.

[48] Pileni, M.P.; Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Cadmium Bis(ethyl-2-hexyl) Sulfosuccinate Reverse Micelle: Polydispersity and Photochemical Reaction.

Langmuir. 1992. 8 1049-1053.

- [49] Pitt, J. I., A. D. Hocking, K. Bhudhasamai, B. F. Miscamble, K. A. Wheeler, and P. Tanboon-Ek. 1994. The normal mycoflora of commodities from Thailand. 2. Beans, rice, small grains and other commodities. *International Journal of Food Microbiology*. 23 pp 35-43.
- [50] Podorov, S.G.; Föster, E.; **Theory of X-Ray Diffraction on Asymmetric Cut and Bent Crystal.** *Phys. Stat. Sol.* (b). 2000. 220 pp 829-836.
- [51] Poole, C.P.; Hoboken, F.J.O.; **Introduction to Nanotechnology.** *John Wiley & Sons.* 2003.
- [52] Pum, D.; Sleytr, U.B.; The application of bacterial S-layer in molecular nanotechnology. *Trends. Biotechnol. 1999. 17 pp 8-12.*
- [53] Ralston, J.; Larson, I.; Rutland, M.W.; Feiler, A.A.; Kleijn, M.; Atomic Force Microscopy and Direct Surface Measurements. *Pure Appl. Chem.* 2005. 77 (12) pp 2149-2170.
- [54] Rashmi, K.; Krishnaveni, T.; Ramanamurthy, S.; Mohan, P.M.; Characterization of cobalt nanoparticle from a cobalt resistant strain of *Neurospora crassa*.

 International Symposium of Research Students on Materials Science and Enngineering. 2004. pp 1-9.

- [55] Reese, R.N.; Winge, D.R.; Sulfide stabilization of the cadmium-γ-glutamyl peptide complex of Schizosaccharomyces pombe. *J. Biol. Chem.* 1988. 263 pp 12832-12835.
- [56] Riddin, T.L.; Gericke, M.; Whiteley, C.G.; Analysis of the inter- and extracellular formation of platinum nanoparticles by Fusarium oxysporum f.sp. lycopersici using response surface methodology. *Nanotechnology*. 2006. 17 pp 3482-3489.
- [57] Sanyal, A.; Rautaray, D.; Bansal, V.; Ahmad, A.; Sastry, M.; **Heavy-Metal**Remediation by a Fungus as a Means of Production of Lead and Cadmium

 Carbonate Crystals. *Langmuir* 2005. 21 (16) pp 7220-7224.
- [58] Sastry, M; Ahmad, A; Khan, M.I; Kumar, R; **Biosynthesis of metal nanoparticles** using fungi and actinomycete. *Current Science*. 2003 85 (2) pp 162-170.
- [59] Senapati, S.; Ahmad, A.; Khan, M.I.; Kumar, R.; Ramami, R.; Srinivas, V.; Sastry, M.; Intracellular synthesis of gold nanoparticles by a novel alkalotolerant actinomycete, *Rhodococcus* species. *Nanotecnol.* 2003. 14 pp 824-828.
- [60] Shankar, S.S.; Ahmad, A.; Sastry, M.; Geranium Leaf Assisted Biosynthesis of Silver Nanoparticles. *Biotechnol. Prog.* 2003. 19 pp 1627-1631.

- [61] Sharma, P.K.; Balkwill, D.L.; Frenkel, A.; Vairavamurthy, M.A.; Anew Klebsiella planticola Strain (Cd-1) Grows Anaerobically at High Cadmium Concentrations and Precipitates Cadmium Sulfide. Applied and Environ. Microbiol. 2000. pp 3083-3087.
- [62] Southam, G.; Beveridge, T.J.; **The in vitro formation of placer gold by bacteria.**Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. 58 pp 4527-4530.
- [63] Spring, H.; Schleifer, K.H.; **Diversity of magnetotactic bacteria.** *Syst. Appl. Microbiol.* 1995 18 pp 147-153.
- [64] Stephen, J.R.; Macnaughton, S.J.; **Developments in terrestrial bacterial** remediation of metals. *Curr. Opin. Biotechnol. 1999. 10 pp 230-233.*
- [65] Sweeney, R.Y.; Mao, C.; Gao, X.; Burt, J.L.; Belcher, A.M.; Georgiou, G.; Iverson, B.L.; **Bacterial Biosynthesis of Cadmium Sulfide Nanocrystals.** *Chemistry & Biology*. 2004. 11 pp 1553-1559.
- [66] Tewksbury, S.K.; **Semiconductor Materials.** *Microelectronic Systems Research Center.* 1995. 304 pp 1-32.
- [67] West, A.R.; **Basic Solid State Chemistry**. John Wiley & Sons Ltd. 1988. pp 120-157.

- [68] Zhang, H.; Ma, X.; Xu, J.; Yang, D.; Synthesis of CdS nanotubes by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth.* 2003. 263 pp 372-376.
- [69] Zhang, H.; Li, Q.; Lu, Y.; Sun, D.; Lin, X.; Deng, X.; He, N.; Zheng, S.; Biosorption and bioreduction of diamine silver complex by *Corynebacterium*.

 Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2005. 80 pp 285-290.
- [70] Zhan, Li,; Du, Y.; Biomimic synthesis of CdS nanoparticles with enhanced limunescence. *Materials Letters*. 2003 5 pp 2480-2484
- [71] Science Encyclopedia Vol 2, Crystal Common Classes Of Crystalline Solids, Internal Structures Of Metallic Crystals, Common Internal Structures Of Crystals Of Ionic Solids, Copyright 2007 NetIndustries. Marzo 2007 5:00 pm

 http://science.jrank.org/pages/1897/Crystal-Common-internal-structures-crystals-ionic-solids.html
- [72] WebElementsTM, the periodic table, <u>Copyright</u> 1993-2007 <u>Mark Winter</u> [<u>The University of Sheffield</u> and WebElements Ltd, UK]. All rights reserved. Abril 2007 4:30 pm http://www.webelements.com/
- [73] Copyright © Jolyon & Ida Ralph 1993-2007. Locality, mineral & photograph data are the copyright of the individuals who submitted them. Further information contact the webmaster Site hosted & developed by Jolyon Ralph. Mineral Specimens available here. Abril 2007. 6:45 pm http://www.mindat.org

APÉNDICES

APÉNDICE A

TABLAS

TABLA 4.- Resultados del crecimiento del hongo *Fusarium* sp (peso seco g) respecto al tiempo, en caldo LB en ausencia y presencia los metales Cd^{2+} y Zn^{2+} .

tiempo (h)	peso seco (g)				
	LB Fusarium sp.	LB Cd <i>Fusarium</i> sp.	LB Zn Fusarium sp.		
24	0.014	0.0124	0.0115		
48	0.0157	0.0138	0.0126		
72	0.0179	0.0159	0.0145		
96	0.0196	0.0169	0.0156		
120	0.0207	0.0180	0.0171		
144	0.0217	0.0191	0.0177		
168	0.0274	0.0195	0.0186		
192	0.0318	0.0203	0.0196		
216	0.0326	0.0223	0.0202		
240	0.0329	0.0243	0.0223		
264	0.0330	0.0254	0.0236		
288	0.0332	0.0258	0.0239		
336	0.0336	0.0260	0.0241		

Tabla 5.- Resultados del crecimiento del hongo Fusarium sp en caldo LB

Tr: (1)	1 - 1	21 5	2 5	D 1'	Desviación
Tiempo (h)	1er Exp	2do Exp	3er Exp	Promedio	Estándar
24	0.00464	0.00465	0.00471	0.014	3.78594E-05
48	0.00523	0.00527	0.0052	0.0157	3.51188E-05
72	0.00594	0.006	0.00594	0.0179	3.4641E-05
12	0.00374	0.000	0.00374	0.0177	3.4041L-03
	0.00.574	0.00.40	0.00.455	0.0101	101115505
96	0.00654	0.00649	0.00657	0.0196	4.04145E-05
120	0.0069	0.0068	0.007	0.0207	0.0001
144	0.00723	0.00721	0.00726	0.0217	2.51661E-05
168	0.00912	0.00917	0.00911	0.0274	3.21455E-05
100	0.00712	0.00717	0.00711	0.0274	3.214331 03
400	0.0404	0.040=	0.0407	0.0010	47.04
192	0.0106	0.0107	0.0105	0.0318	1E-04
216	0.0109	0.0107	0.011	0.0326	0.000152753
240	0.01096	0.01094	0.011	0.0329	3.05505E-05
264	0.01098	0.01103	0.01099	0.033	2.64575E-05
207	0.01070	0.01103	0.010//	0.033	2.073 / 3L-03
200	0.04.000	0.04007	0.01105	0.0000	
288	0.01099	0.01095	0.01106	0.0332	5.56776E-05
336	0.0112	0.01121	0.01119	0.0336	1E-05

Tabla 6.- Resultados del crecimiento del hongo *Fusarium* sp en caldo LB suplementado con el metal Cd^{2+} .

					Desviación
Tiempo (h)	1er Exp	2do Exp	3er Exp	Promedio	Estándar
24	0.00413	0.00415	0.00412	0.0124	1.52753E-05
48	0.0047	0.0044	0.0047	0.0138	0.000173205
72	0.0053	0.0054	0.0052	0.0159	0.0001
96	0.00563	0.00563	0.00564	0.0169	5.7735E-06
120	0.00595	0.00605	0.006	0.018	5E-05
144	0.00637	0.00639	0.00634	0.0191	2.51661E-05
168	0.0065	0.0064	0.0066	0.0195	1E-04
192	0.00677	0.0068	0.00673	0.0203	3.51188E-05
216	0.00743	0.00742	0.00745	0.0223	1.52753E-05
240	0.0081	0.008	0.0082	0.0243	0.0001
264	0.00846	0.00848	0.00847	0.0254	1E-05
				-	
288	0.0086	0.00859	0.0086	0.0258	5.7735E-06
336	0.00867	0.00866	0.00869	0.026	1.52753E-05

Tabla 7.- Resultados del crecimiento del hongo *Fusarium* sp en caldo LB suplementado con el metal Zn^{2+} .

					Desviación
Tiempo (h)	1er Exp	2do Exp	3er Exp	Promedio	Estándar
24	0.00383	0.00384	0.00382	0.0115	0.00001
40	0.0042	0.0042	0.0041	0.0126	1E 04
48	0.0042	0.0043	0.0041	0.0126	1E-04
72	0.00483	0.00484	0.00482	0.0145	0.00001
96	0.0052	0.0052	0.00519	0.0156	5.7735E-06
70	0.0032	0.0032	0.00317	0.0130	3.1133E-00
120	0.0057	0.0057	0.0056	0.0171	5.7735E-05
144	0.0059	0.0058	0.0059	0.0177	5.7735E-05
	313327		01000	010211	
1.60	0.0062	0.0064	0.006	0.0106	0.0002
168	0.0062	0.0064	0.006	0.0186	0.0002
192	0.00653	0.00654	0.00653	0.0196	5.7735E-06
216	0.00673	0.00675	0.00672	0.0202	1.52753E-05
210	0.00073	0.00073	0.00072	0.0202	1.32733E-03
240	0.00743	0.00744	0.00745	0.0223	0.00001
264	0.00786	0.00786	0.00785	0.0236	5.7735E-06
201	0.00700	0.00700	0.00702	0.0250	2.77321 00
288	0.00797	0.00798	0.795	0.0239	0.454389096
336	0.00803	0.00805	0.00803	0.0241	1.1547E-05

APÉNDICE B FIGURAS

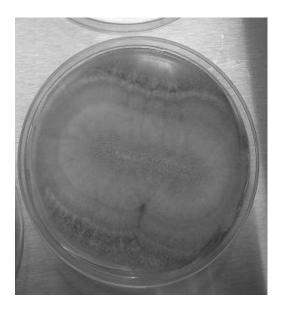


Figura 15. Observaciones Macroscópicas del hongo Fusarium sp.



Figura 16. Observaciones Microscópicas del Hongo Fusarium sp.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Síntesis y Caracterización de nanoparticulas de Sulfuro de Cadmio y Sulfuro de Zinc utilizando biomasa de *Fusarium sp*.

Candidato al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Biografía: Nacido el 4 de Agosto de 1980 en Monterrey, Nuevo León, Hijo de la señora Maria Luisa Chávez Domínguez y del señor Raúl Reyes Caballero.

Estudios: Graduado de la Carrera de Licenciado en Química Industrial en 2003, titulado con proyecto de tesis "Remoción de metales pesados de disoluciones acuosas sintéticas utilizando biomasa de *Rhodotorula mucilaginosa*".

Ámbito Laboral: Cromadora del Norte S.A como Químico en el Tratamiento de Aguas Residuales y colaborador en la implementación del Sistema de Mejora Continua.