



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Síntesis y Caracterización de
nanopartículas de cobre y plata por plasma
pulsado en líquidos soportadas en sílica
mesoporosa ordenada”

T E S I S

Para Obtener el Título de:

Ingeniero Químico

Presenta:

Rodrigo de la Rosa Pérez

Director de Tesis: Dr. Oscar Fernando Olea Mejía

Director adjunto: Dr. Víctor Varela Guerrero



Toluca de Lerdo, México

Julio, 2016

Resumen

La formación de nanopartículas mediante plasma pulsado en líquidos ha sido desarrollada como una técnica con ciertas ventajas comparada con los métodos químicos. La simplicidad del procedimiento permite preparar nanopartículas en un solo paso, así como la formación de las nanopartículas sin la presencia de contaminantes. El objetivo de este trabajo es reportar la preparación de nanopartículas de cobre y de plata, sumergidas en diferentes líquidos: agua destilada, diclorometano y n-hexano. Los experimentos fueron llevados a cabo usando una fuente de poder Zhaoxin, modelo RXN-305D, con un voltaje máximo de 21.4 V y una soldadora de arco eléctrico Truper, modelo SOT-100 a un voltaje de 40 V, el tiempo de contacto entre las placas de metal fue de 5 minutos para el cobre y la fuente de poder, 3 minutos para plata y la fuente de poder, 1 minuto para plata y la soldadora, 2.5 minutos para el cobre y la soldadora. Las nanoestructuras obtenidas fueron caracterizadas por SEM y TEM; se encontró que dependiendo del solvente y el metal empleado se obtienen nanoestructuras de diferentes materiales, tales como Cloruro de Cobre (II), Cloruro de Plata (I), Oxido de Cobre (IV) además de las especies cerivalentes de los respectivos metales, esto de acuerdo con datos de tarjetas JPCD-International Centre of Diffraction Data, los cuales fueron comparados con patrones de difracción de grupos de nanopartículas de cada metal en cada solvente. Las nanopartículas obtenidas fueron soportadas en sílica mesoporosa ordenada, mediante agregación de la sílica posteriormente a la formación de las mismas, se sometió a agitación hasta la evaporación del solvente que contenía las NP's. El material obtenido fue caracterizado por análisis EDS para determinar si la sílica había sido funcionalizada con nanopartículas de cobre o plata dependiendo el caso.

Índice

Capítulo 1. Marco Teórico	1
1.1 Introducción	1
1.2 Nanotecnología	1
1.2.1 Aplicaciones de la nanotecnología.....	2
1.3 Nanopartículas	2
1.3.1 Nanopartículas metálicas.....	4
1.4 Métodos de síntesis	5
1.4.1 Métodos físicos	6
1.4.2 Métodos químicos.....	11
1.5 Materiales compuestos.....	14
1.5.1 Nanocompositos	15
1.6 Silica mesoporosa ordenada (OMS).....	16
Capítulo 2. Técnicas de Caracterización	18
2.1 Definición de técnicas de caracterización	18
2.2 Introducción a la Microscopia Electrónica	18
2.2.1 Interacción de los electrones acelerados con la materia.....	18
2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	19
2.3.1 Campo claro	20
2.3.2 Patrón de Difracción de electrones.....	21
2.4 Microscopia Electrónica de Barrido	21
2.5 Espectroscopia de energía dispersa de rayos X	23
2.5.1 Naturaleza de los rayos X.....	23
2.5.2 Descripción del análisis por EDS.....	24
Capítulo 3. Desarrollo experimental	25
3.1 Materiales.....	25
3.2 Metodología experimental.....	26
3.2.1 Síntesis de las nanopartículas	26
3.2.2 Síntesis del composito.....	28
3.3 Caracterización de los materiales	28
3.3.1 Caracterización de las nanopartículas.....	28

3.3.2 Caracterización del composito.....	39
Capítulo 4. Resultados y Discusión de Resultados	31
4.1 Obtención de nanopartículas de plata	31
4.1.1 Obtención de Nanopartículas de plata mediante plasma pulsado en líquidos utilizando fuente de poder	31
4.1.1.1 Diclorometano como disolvente	31
4.1.1.2 n-hexano como disolvente	33
4.1.1.3 Agua destilada como disolvente	34
4.1.2 Obtención de Nanopartículas de plata mediante plasma pulsado en líquidos utilizando soldadora	36
4.2 Obtención de nanopartículas de cobre	37
4.2.1 Obtención de Nanopartículas de cobre mediante plasma pulsado en líquidos utilizando fuente de poder	37
4.2.1.1 Diclorometano como disolvente	37
4.2.1.2 n-hexano como disolvente	39
4.2.1.3 Agua destilada como disolvente	40
4.2.2 Obtención de Nanopartículas de cobre mediante plasma pulsado en líquidos utilizando soldadora	41
4.3 Discusión de resultados	43
4.3.1 Efectos de la fuente de plasma en las características de las NP's de Plata	43
4.3.2 Efectos de la fuente de plasma en las características de las NP's de Cobre	43
4.3.3 Efectos del solvente en las características de las NP's de Plata	44
4.3.4 Efectos del solvente en las características de las NP's de Cobre	45
4.4 Obtención y caracterización del composito, Sílica Mesoporosa Ordenada (OMS), funcionalizada con nanopartículas metálicas	46
4.4.1 Funcionalización con nanopartículas de plata	47
4.4.2 Funcionalización con nanopartículas de cobre	48
Capítulo 5. Conclusiones	50
Anexo: Datos experimentales.....	51
Bibliografía	53

Índice de Figuras y Tablas

Figura 1.1 Escala de tamaños	1
Figura 1.2 Estructura del Grafito y Nanotubo de Carbono	2
Figura 1.3 Nanopartículas de Ag, de diferentes formas y tamaños	3
Figura 1.4 Esquema de la reacción $A+B = C$, Izquierda: material en “bulk”, Derecha: Nanopartícula	3
Figura 1.5 Izquierda: Plata en estado puro, Derecha: Np’s de plata en disolución	4
Figura 1.6 Izquierda: Cobre en estado nativo, Derecha: Np’s de Cu en disolución	5
Figura 1.7 Esquema representativo de las dos rutas de síntesis de Np’s	6
Figura 1.8 Molino de Bolas	6
Figura 1.9 Diagrama del proceso de Desbaste Iónico	7
Figura 1.10 Diagrama del proceso de Calentamiento-Condensación	8
Figura 1.11 Diagrama de proceso de Ablación Láser con matriz líquida	9
Figura 1.12 Diagrama del Método de Plasma Pulsado en Líquido	10
Figura 1.13 Mecanismo de formación de NP’s mediante plasma pulsado en líquidos	11
Figura 1.14 Esquema del proceso de Reducción química de sal metálica	12
Figura 1.15 Esquema del proceso electroquímico	13
Figura 1.16 Esquema del proceso Sol-Gel	14
Figura 1.17 Constitución de un composito	15
Figura 1.18 Esquema de la síntesis del materia SBA-15	17
Figura 2.1 Esquema Representativo de la Interacción de electrones acelerados con un Espécimen	19
Figura 2.2 Diagrama esquemático de un TEM	20
Figura 2.3 Esquema Representativo de la ley de Bragg	21
Figura 2.4 Formación de un PD y el Resultado visto en una imagen	22
Figura 2.5 Diagrama Esquemático de las partes y el funcionamiento del SEM	22
Figura 2.6 Espectro Electromagnético	23
Figura 2.7 Proceso de emisión de rayos X por electrones de alta energía	24
Figura 2.8 Diagrama de un detector para análisis por EDS	24
Figura 3.1 Piezas de plata utilizadas la síntesis de las NP’s de Plata	25
Figura 3.2 Piezas de Cobre empleadas en la síntesis de las NP’s de Cobre	25

Figura 3.3 Dispositivo empleado en la síntesis de las NP's	27
Figura 3.4 Fuente de Poder Zhaoxin, modelo RXN-305.....	28
Figura 3.5 Soldadora de arco eléctrico Truper, modelo SOT-100	28
Figura 3.6 Microscopio de Transmisión Electrónica Jeol JEM-2100.....	29
Figura 3.7 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6510LV	30
Figura 4.1 Histograma de Frecuencias de los diámetros de NP's de Plata sintetizadas mediante Fuente de Poder y Diclorometano	31
Figura 4.2 Micrografía de TEM de NP's obtenidas mediante fuente de poder y Diclorometano .	32
Figura 4.3 Patrón de difracción de electrones para un cúmulo de nanopartículas en Diclorometano	32
Figura 4.4 Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Ag sintetizadas mediante n-hexano y la fuente de poder	33
Figura 4.5 Micrografías de NP's obtenidas con fuente de poder y n-hexano como disolvente ..	33
Figura 4.6 A) Patrón de difracción de electrones, B) Imagen de alta resolución (HRTEM) sobre una NP	34
Figura 4.7 Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Ag sintetizadas mediante la fuente de poder y agua destilada	34
Figura 4.8 Micrografía de NP's obtenidas con la fuente de poder y agua destilada como disolvente.....	35
Figura 4.9 Patrón de difracción de electrones para un grupo de nanopartículas en Agua destilada	35
Figura 4.10 Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Ag sintetizadas mediante la soldadora y agua destilada	36
Figura 4.11 Micrografía de NP's obtenidas con la soldadora y agua destilada como disolvente.	36
Figura 4.12 Patrón de difracción de electrones (izq), Imagen de alta resolución (HRTEM) sobre una NP's (der).....	37
Figura 4.13 Micrografías obtenidas del ensayo de Cobre en Diclorometano con la fuente de poder	38
Figura 4.14 Patrón de Difracción obtenido de Cobre en Diclorometano con la fuente de poder	38
Figura 4.15 Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Cu sintetizadas mediante la fuente de poder y nhexano.....	39
Figura 4.16 Micrografías de TEM de las NP's en n-hexano con la fuente de poder	39
Figura 4.17 Patrón de difracción de electrones (izq), Imagen de alta resolución con la distancia característica del plano (1 1 1) de cobre metálico (der)	40
Figura 4.18 Micrografías de las nanoestructuras obtenidas en agua destilada y con la fuente de poder	40

Figura 4.19 Patrón de Difracción obtenido en agua destilada con la fuente de poder	41
Figura 4.20 Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Cu sintetizadas mediante la soldadora y agua destilada	42
Figura 4.21 Micrografía de NP's de Cu obtenidas con la soldadora y agua destilada como disolvente.....	42
Figura 4.22 Patrón de Difracción obtenido de Cobre en agua destilada con la soldadora	43
Figura 4.23 Posibles mecanismos de la formación de NP's con plata, la fuente de poder y los diferentes solventes. A) Mecanismo en Diclorometano, B) Mecanismo en agua destilada y n-hexano.....	45
Figura 4.24 Posibles mecanismos de la formación de NP's con cobre, la fuente de poder y los diferentes solventes. A) Mecanismo con Cobre, Agua destilada y Diclorometano, B) Mecanismo con Cobre y n-hexano	46
Figura 4.25 Micrografías de OMS, Aumento de 5,000X (izq), Aumento de 10,000X (der).	46
Figura 4.26 Micrografía de SEM de la Sílica Mesoporosa funcionalizada con NP's de Plata	47
Figura 4.27 Micrografía de Sílica Mesoporosa funcionalizada con NP's de Ag (arriba), espectro del análisis por EDS obtenido (abajo)	47
Figura 4.28 Micrografía de SEM de la Sílica Mesoporosa funcionalizada con NP's de Cobre.....	48
Figura 4.29 Micrografía de Sílica Mesoporosa funcionalizada con NP's de Cu (arriba), espectro del análisis por EDS obtenido (abajo).....	48
Tabla 1.1 Ventajas y Desventajas de método de aleado mecánico	7
Tabla 1.2 Ventajas y Desventajas del método de Desbaste Iónico	7
Tabla 1.3 Ventajas y Desventajas del Método de Joule	8
Tabla 1.4 Ventajas y Desventajas del Método de Dispersión de átomos metálicos solvatados.....	9
Tabla 1.5 Ventajas y Desventajas del Método de Ablación Láser	10
Tabla 1.6 Ventajas y Desventajas del Método de plasma pulsado en líquido	10
Tabla 1.7 Ventajas y Desventajas del método de Microemulsión	11
Tabla 1.8 Ventajas y Desventajas del Método de Reducción.....	12
Tabla 1.9 Ventajas y desventajas del método electroquímico.....	13
Tabla 1.10 Ventajas y Desventajas del Método Sol-Gel	14
Tabla 3.1 Parámetros de Operación	2

Tabla 4.2 Resultados obtenidos con diferentes fuentes de plasma para generar NP's de Cobre	44
Tabla 4.3 Resultados obtenidos utilizando diferentes solventes en plata y con la fuente de poder	44
Tabla 4.4 Resultados obtenidos utilizando diferentes solventes en cobre y con la fuente de poder	45

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Introducción

A través de la historia, el hombre se ha interesado por construir estructuras más grandes y mejores; sin embargo, es hasta hace relativamente poco tiempo que se ha enfocado en el microcosmos. El mundo atómico ha recibido atención desde principios del siglo XX con el estudio sistemático de la estructura atómica y su comportamiento.

En el año 1959, el físico estadounidense Richard Feynman pronuncia su célebre conferencia titulada “There’s plenty of room at the bottom” en la cual trató el tema de la manipulación a pequeña escala de dispositivos, vislumbrando que se podría generar tecnología “jugando” con átomos y moléculas [1]. El profesor Norio Taniguchi, de la Universidad de Tokio, acuñó el término “nanotecnología” en el año de 1974, refiriéndose a esta, como la tecnología que permitiría la manipulación del mundo átomo por átomo, molécula por molécula [1,2].

1.2 Nanotecnología

La palabra nanotecnología se compone del prefijo latino “nanus” que significa enano y en la actualidad se utiliza para hacer referencia a la milmillonésima parte de algo (10^{-9}), el vocablo griego “tecno” (τέχνη) cuyo significado es arte, oficio o técnica y del griego “logía” (λογία) que significa estudio de algo [3,4].

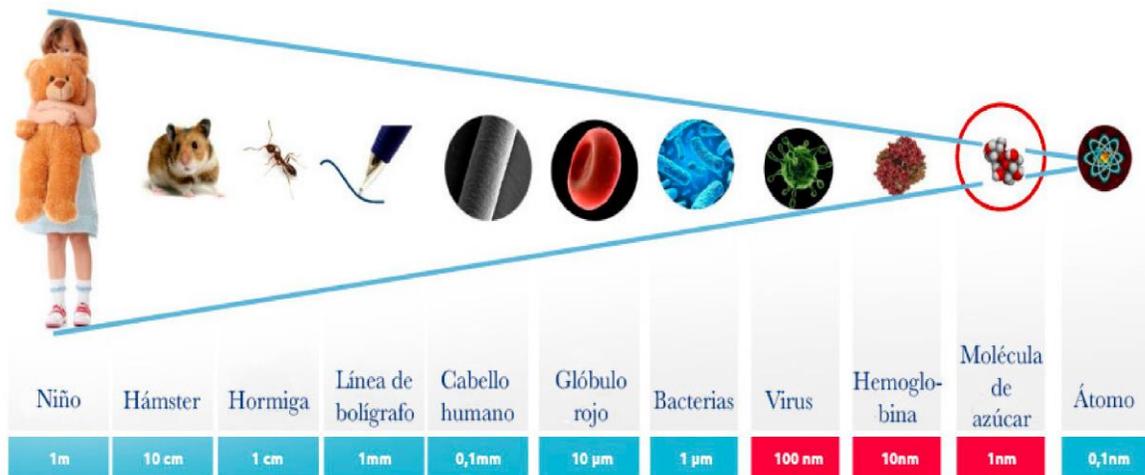


Figura 1.1- Escala de tamaños [5]

Existen muchas definiciones de nanotecnología:

- Fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales a través del control y ensamblado de la materia, en la escala nanométrica (de 0.1 a 100 nm) [1]
- Área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales o sistemas a escalas nanoscópicas y se les da alguna aplicación práctica [3]
- Tecnología generada con objetos de tamaño entre 1 y 100 nm [6]

Sin embargo, la definición más aceptada en el presente de nanotecnología es la siguiente:

Nanotecnología: el diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas; mediante el control de la forma y tamaño en la nano escala (de 1 a 100 nm). [6,7]

Un nanómetro (nm) se define como la milmillonésima parte de un metro, la Figura 1.1 muestra la escala de tamaños desde un niño hasta un átomo; el intervalo de tamaños de interés de la nanotecnología se puede apreciar, va aproximadamente desde algunos virus hasta los átomos o pequeñas moléculas. Cuando la materia se manipula a esta escala, comienza a presentar un comportamiento “diferente” al que presenta en macro; la leyes de la física clásica ya no aplican a escala nanométrica (usualmente por debajo de los 50 nm), es ahí donde comienzan a aparecer los efectos cuánticos y es debido al tamaño y a estos efectos que los materiales nanométricos poseen propiedades únicas [7-10]; por ejemplo, el carbono (ver Figura 1.2) del que está compuesto el grafito utilizado en los lápices es un material frágil y quebradizo, en cambio, los nanotubos de carbono pueden ser más resistentes que el acero y hasta seis veces más ligeros [9,10].

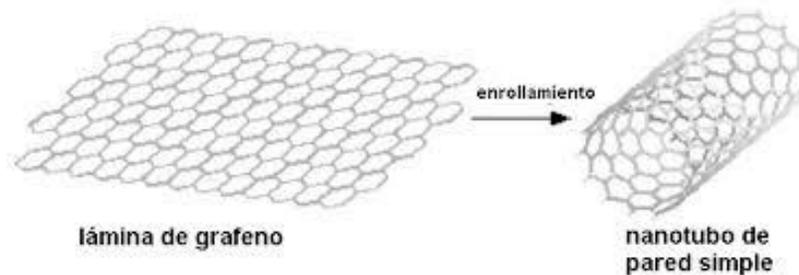


Figura 1.2.- Estructura del Grafito y Nanotubo de Carbono [11]

1.2.1 Aplicaciones de la Nanotecnología

Existe un amplio rango de aplicaciones; sin embargo muy pocas se han implementado hasta el momento debido a que aún no existe el suficiente desarrollo tecnológico para dicho fin [8]. Pero entre las principales aplicaciones a considerar están [6, 10,12, 13]:

- ❖ Materiales más resistentes y más ligeros.
- ❖ Computadoras cada vez más veloces y pequeñas.
- ❖ Dispositivos más sensibles, como sensores químicos para la detección de alcohol en la sangre.
- ❖ Herramientas más eficaces y baratas para el diagnóstico y tratamiento de enfermedades.
- ❖ Catalizadores capaces de generar productos que con catalizadores convencionales no serían posibles o a costos mucho menores.

A pesar de que gran parte de esta tecnología aún está en desarrollo, hay una especial atención a un campo de la nanotecnología actualmente, las nanopartículas (Np's).

1.3 Nanopartículas

Las nanopartículas son estructuras compuestas por unos cuantos átomos o moléculas que oscilan entre 1 y 100 nm, existen de varias formas, esféricas, triangulares y hexagonales o de muchas otras

formas [1,7, 14, 22]. La figura 1.3 muestra diversas formas de nanopartículas. Se considera que son nanoestructuras de dimensión cero (0D) ya que todas sus dimensiones caen dentro de la escala nanométrica [20,21].

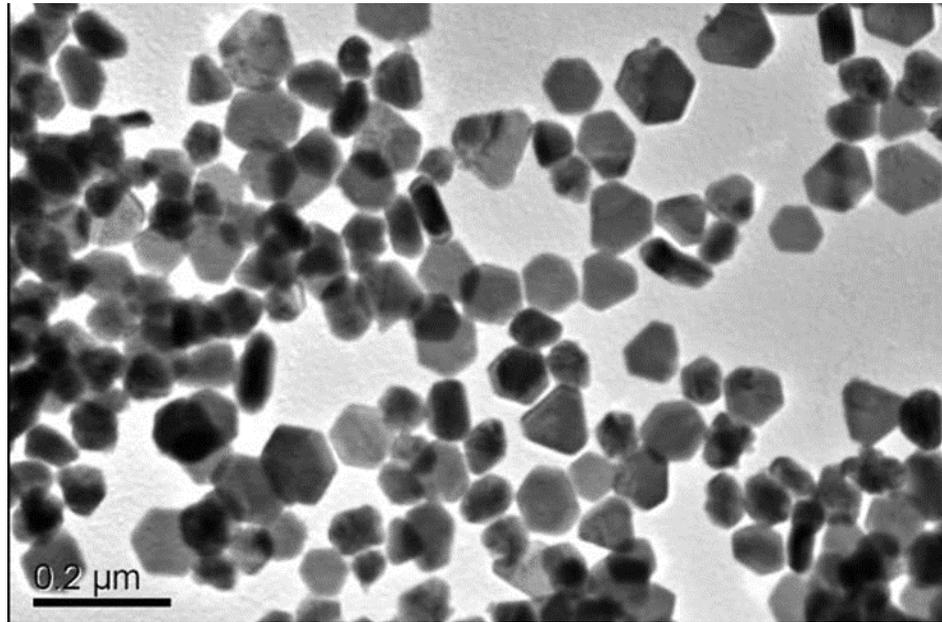
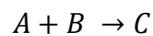


Figura 1.3.- Nanopartículas de Ag, de diferentes formas y tamaños [15]

En la nanoescala, existe un incremento en la relación superficie-volumen de cualquier material. Un significativo porcentaje de los átomos que componen una nanopartícula se encuentra en la superficie de la misma [6, 16].

Considérese la siguiente reacción:



En donde A es un gas o una sustancia disuelta en un líquido y B es un sólido; solamente los átomos de la superficie del sólido podrán participar en la reacción química, si el sólido en cuestión (B) son Np's, la mayoría de los átomos que componen dichas nanoestructuras se encuentran en la superficie, y por lo tanto se tiene una mayor área superficial disponible para que se lleve a cabo la reacción en un volumen mucho menor [6, 16, 22, 41-44, 49].

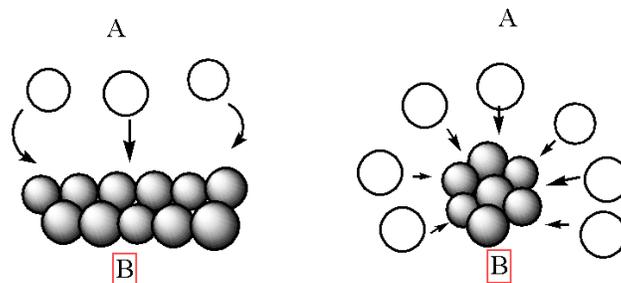


Figura 1.4.- Esquema de la reacción $A+B = C$, Izquierda: material en "bulk", Derecha: Nanopartícula

1.3.1 Nanopartículas metálicas

Son las nanoestructuras más estudiadas, especialmente las de metales nobles, como la Plata, Oro y Platino, debido a que exhiben propiedades físicas, químicas y biológicas que son intrínsecas a su tamaño nanométrico [7]. Las Np's de metales, son las más fáciles de sintetizar, así como de controlar el tamaño y la forma y encontrar aplicaciones útiles, de ahí que reciban especial atención por parte de la comunidad científica [21].

Los metales a granel o en "bulk", son dúctiles, maleables, de alta densidad y generalmente se encuentran en su forma cristalina en la naturaleza; sin embargo, esas propiedades cambian en la nanoescala, por ejemplo, nanopartículas de oro de 1 a 10 nm, presentan un comportamiento de semiconductores, cuando en su forma "bulk" son excelente conductores del calor y la electricidad [10, 16, 22].

Las Np's metálicas poseen propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y químicas que son únicas entre ellas, destacan las propiedades químicas que están siendo aprovechadas en el campo de la catálisis (ver Figura 1.4), debido a su relación área superficial/volumen [6, 16, 22].

El método de síntesis que se emplee tendrá un impacto directo en la forma y tamaño de las Np's y por ende, en sus propiedades [6, 16, 18].

Nanopartículas de Plata

La plata es un elemento químico de transición interna, con número atómico 47 y símbolo Ag, está situado en el grupo 11 y periodo 5 de la Tabla Periódica; es un metal blanco, brillante, dúctil y maleable, difícilmente se oxida, se le puede encontrar como elemento libre y como Sulfuro de plata (I) [24].

La plata se caracteriza por poseer el mayor coeficiente de conductividad eléctrica; sin embargo, las Np's de Plata exhiben propiedades ópticas, eléctricas y superficiales que dependen del tamaño y la morfología, tienen muchas aplicaciones en catálisis, transistores, biosensores, etc. Últimamente, han recibido mucha atención ya que además de las propiedades ya mencionadas, también presentan actividad antimicrobiana y ya están siendo aplicadas ampliamente en la industria farmacéutica, alimenticia, textil y en el tratamiento de aguas residuales [15, 17, 20].



Figura 1.5.- Izquierda: Plata en estado puro, Derecha: Np's de plata en solución [50, 51]

Nanopartículas de Cobre

El cobre es un elemento metálico de la Tabla Periódica, número atómico 29, pertenece a la misma familia que la plata (Grupo 11) pero se ubica en el cuarto periodo de la Tabla, se representa por el símbolo Cu. Es un metal de transición interna, de color rojizo y brillante, posee propiedades muy similares a las de la plata. Se le puede encontrar en la naturaleza como Disulfuro de cobre y hierro (FeCuS_2) en el mineral Calcopirita [22, 23].

Es el segundo mejor conductor de la electricidad (el primero es la plata), sin embargo, es el metal más utilizado para aplicaciones eléctricas debido a su menor costo con respecto a la plata [25, 40].

Las Np's de Cobre también poseen actividad catalítica y en la actualidad son objeto de intensa investigación en este campo; además se sabe que poseen propiedades antimicrobianas y antimicóticas. Al igual que las Np's de Plata, sus propiedades tienen una gran dependencia en la forma y tamaño del que estén compuestas [16-18, 40-44].



Figura 1.6.- Izquierda: Cobre en estado nativo, Derecha: Np's de Cu en disolución [51, 52].

1.4 Métodos de Síntesis

En las últimas décadas se han desarrollado diversos métodos para la síntesis de nanopartículas. De forma general hay dos rutas a seguir para ello [17, 20, 23]. La figura 1.7 muestra un esquema ilustrativo de ambas rutas de síntesis.

- Métodos “Top-Down”: son los métodos que reducen partículas macroscópicas a tamaño nanométrico.
- Métodos “Bottom-Up”: estos métodos parten con átomos que se agregan en una fase acuosa o gaseosa para la síntesis de las nanopartículas.

De manera general, se reconoce que la ruta de síntesis “Top-down” está compuesta por una serie de métodos físicos y de manera análoga, la ruta “Bottom-up” se compone de métodos químicos [19, 20, 22, 23]. Los métodos se describen a continuación.

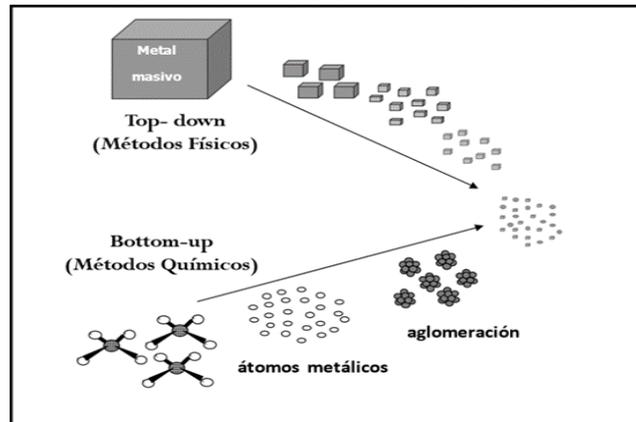


Figura 1.7.- Esquema representativo de las dos rutas de síntesis de Np's [19]

1.4.1 Métodos Físicos

Se caracterizan por ser procesos en los que no hay transformaciones químicas y normalmente se comienza con el material del cual se quieren obtener las nanopartículas [20, 22, 28]. Entre ellos se encuentran:

Aleado mecánico

Involucra la fractura, deformación y la soldadura de partículas finas en una molienda constante, para la obtención de Np's que generalmente son metálicas o aleaciones. Se requiere de un molino de alta energía, como un molino horizontal de bolas o un molino atricionador. Teóricamente, las bolas del molino, en continuo movimiento rompen el sólido de interés en formas cristalinas hasta llegar a una nanoestructura mediante el impacto de dichas bolas [22, 25, 28, 30].

La Tabla 1.1 muestra las ventajas y desventajas de este método [20, 23, 28]. La Figura 1.8 muestra un diagrama del molino empleado en este método.

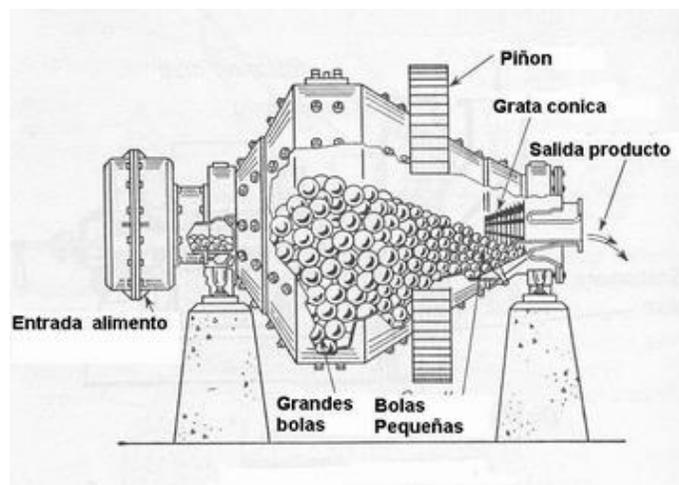


Figura 1.8.- Molino de Bolas [27]

Tabla 1.1.- Ventajas y Desventajas de método de aleado mecánico

Ventajas	Desventajas
Se obtienen aleaciones metálicas que con otros métodos serian difíciles de obtener	Control limitado de la forma, tamaño y dispersión de las partículas
Método económico con aplicaciones industriales	Es necesario controlar la atmósfera de trabajo en caso de que las Np's se oxiden fácilmente
Se obtienen materiales con bajo nivel de contaminación	

Desbaste iónico

Se comienza con un material sólido, el cual es llamado blanco o "target", el cual se bombardea por un haz de iones en una cámara de vacío. Los iones al contar con una alta energía cinética son capaces de desprender los átomos en la superficie del blanco; estos átomos desprendidos viajan a través de la cámara interaccionando con otros átomos y así van formando agregados que crecen por nucleación hasta tener la suficiente estabilidad para formar Np's [6, 8, 20, 22, 29, 30].

Una vez terminado el proceso, la cámara de vacío es lavada con algún solvente conveniente para remover las Np's depositadas. Las técnicas más modernas, utilizan un espectrómetro de masas acoplado para la separación de las Np's [8, 20, 22, 28, 30].

Un diagrama del método se muestra en la figura 1.9, mientras que las ventajas y desventajas se muestra en la tabla 1.2

Tabla 1.2.- Ventajas y Desventajas del método de Desbaste Iónico

Ventajas	Desventajas
Alta pureza en el material obtenido	La cantidad de material convertido a Np's es mínimo.
Se puede colocar una matriz sólida para depositar las Np's	Recuperar las Np's puede resultar difícil
	Es un método muy costoso

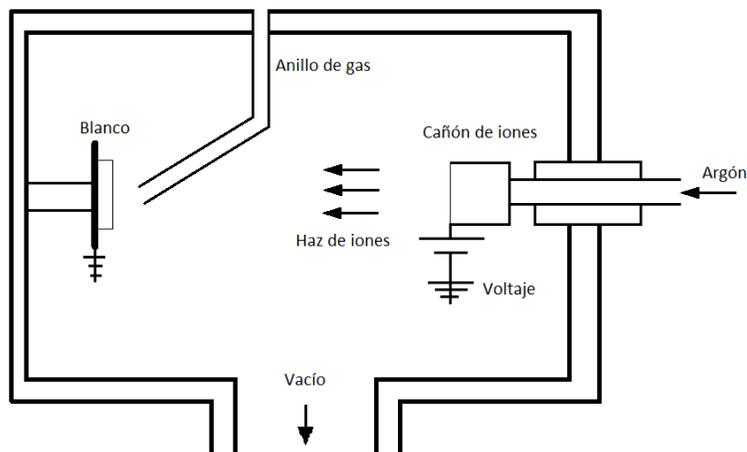


Figura 1.9.- Diagrama del proceso de Desbaste Iónico [30]

Método de Joule (Calentamiento-Condensación en gas inerte)

El material precursor del cual se desean obtener las Np's debe tener una presión de vapor alta; dicho material es evaporado mediante calentamiento hasta que la temperatura de evaporación corresponda con la presión de la cámara, donde un gas inerte se mantiene a baja presión (por debajo de 1 atm). Los átomos recién evaporados son rápidamente enfriados por el gas, lo cual provoca la nucleación de los átomos y así, la formación de Np's [20, 22, 23, 28, 30]

La corriente de gas inerte, en combinación con la región en donde es calentado el material, genera la convección de dicho gas, que acarrea las Np's hasta un colector frío, ahí, el material nanoestructurado es recaudado, posteriormente se raspa el contenedor de colección y se recuperan las Np's [20, 28, 30].

Las ventajas y desventajas del método son mostradas en la Tabla 1.3 [20, 22, 28]. Un diagrama del método se puede apreciar en la Figura 1.10.

Tabla 1.3.- Ventajas y Desventajas del Método de Joule

Ventajas	Desventajas
No se generan subproductos, por lo que hay una alta pureza en las Np's	Se requiere un control muy preciso del flujo de gas inerte
Se obtienen una buena cantidad de material en forma de Np's	Proceso Costoso
	Solo se pueden obtener materiales con alta presión de vapor.

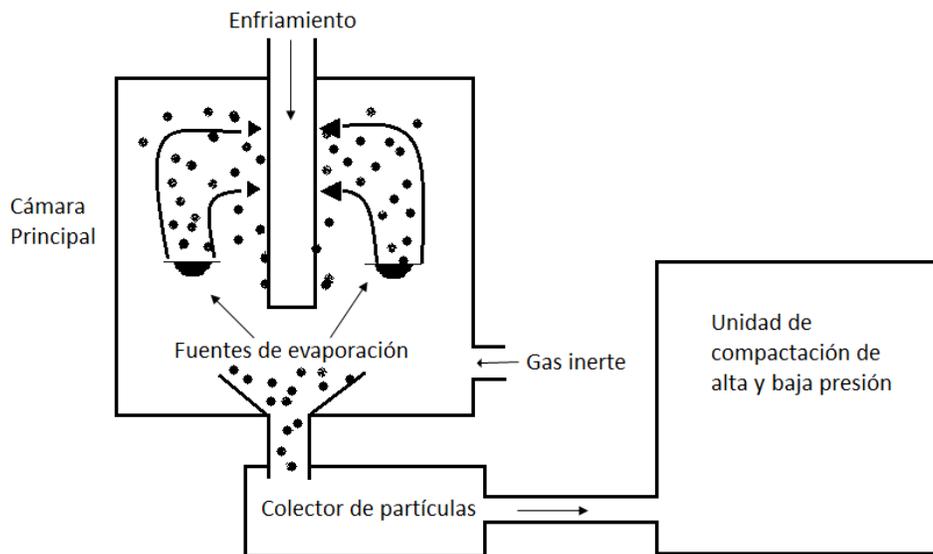


Figura 1.10.- Diagrama de proceso de Calentamiento-Condensación [30]

Método de Dispersión de átomos metálicos solvatados

El material, el cual debe ser un metal, es vaporizado y depositado en un solvente congelado (generalmente el solvente es orgánico) a una temperatura de 77 K (Utilizando N₂ líquido); los átomos metálicos quedan atrapados en una matriz sólida, evitando que la nucleación forme partículas que sobrepasen el tamaño nanométrico [20, 22, 23, 28].

El control del tamaño de las Np's se puede hacer mediante la utilización de diferentes solventes, entre más polar sea el solvente, las partículas serán más pequeñas [20, 23, 31].

La Tabla 1.4 muestra las ventajas y desventajas del presente método.

Tabla 1.4.- Ventajas y Desventajas del Método de Dispersión de átomos metálicos solvatados

Ventajas	Desventajas
No existen subproductos o impurezas	Método delicado debido a la baja temperatura del proceso
Se pueden obtener Np's en solución sin que se oxiden	El costo del proceso puede resultar alto, debido a la utilización de N ₂ líquido

Ablación Láser

Un láser de alta potencia, se hace incidir en forma de pulsos sobre una superficie solida (generalmente un metal) el cual es llamada blanco o "target". La densidad de energía que incide en el blanco ocasiona que se eleve la temperatura en su superficie algunos miles de grados Centígrados, evaporando así el material del blanco en estado de plasma. La técnica también se emplea colocando el "target" dentro de una matriz líquida (el líquido debe ser transparente la longitud de onda del láser utilizado) logrando así la condensación del plasma en el líquido [20, 32-34, 57]. La Tabla 1.5 muestra las ventajas y desventajas al utilizar este método [20, 56]. Un diagrama del proceso es mostrado en la Figura 1.11.

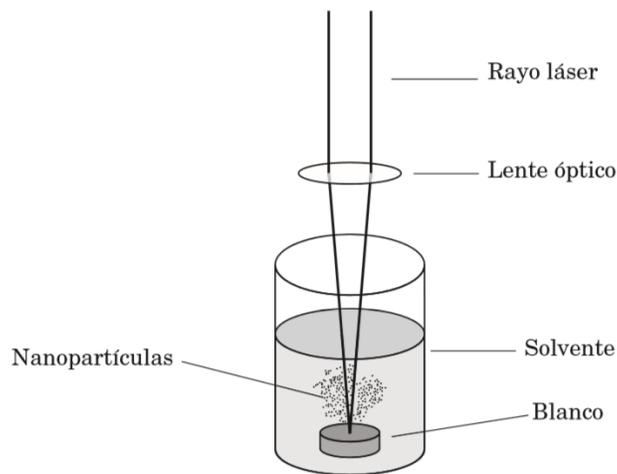


Figura 1.11.- Diagrama del proceso de Ablación Láser con matriz líquida [20]

Tabla 1.5.- Ventajas y Desventajas del Método de Ablación Láser.

Ventajas	Desventajas
Np's libres de contaminantes o subproductos, además de ser muy estables	Requiere una alta inversión inicial para implementar el método
El medio líquido protege de la oxidación, a su vez, hay una amplia gama de líquidos a usar	La cantidad de Np's obtenidas depende del tiempo del proceso

Plasma Pulsado en Líquidos

El plasma es un estado de la materia en cual consiste en un gas ionizado; este estado se puede alcanzar mediante el calentamiento o aplicación de electricidad a un gas, para que este, ceda sus electrones y quede completamente ionizado [23].

El procedimiento involucra un par de electrodos, hechos del metal del cual se desea obtener las Np's, los cuales son sumergidos en un líquido que será la matriz que albergue las Np's formadas. Una corriente eléctrica se hace pasar por dichos electrodos los cuales generan un arco eléctrico (plasma) mediante el frotamiento de forma pulsada entre ellos, el ánodo se vaporiza hasta llegar a ser plasma conforme los electrones son retirados por el potencial eléctrico aplicado. La formación de Np's sigue un mecanismo similar al de ablación laser. Algunas ventajas y desventajas del método son mostradas en la Tabla 1.6, el diagrama del proceso se muestra en la Figura 1.12 [23, 45-47].

Tabla 1.6.- Ventajas y Desventajas del Método de plasma pulsado en líquido

Ventajas	Desventajas
Método fácil y económico de utilizar	Poco control en la forma y tamaño de las Np's
La matriz líquida protege a las Np's de la oxidación	Se debe tener mucho cuidado al seleccionar el disolvente
Se obtienen Np's de gran pureza	

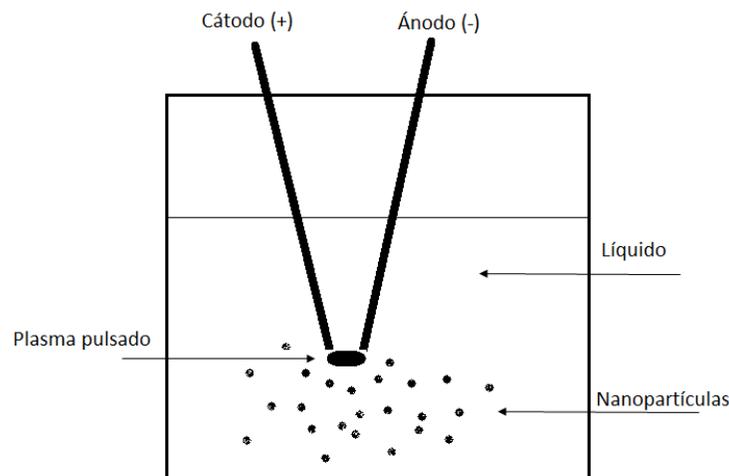


Figura 1.12.- Diagrama del Método de Plasma Pulsado en Líquido (Elaboración propia)

Tsutomu Mashimo et al y Emil Omurzak et al han propuesto mecanismos para la formación de Np's utilizando el método de plasma pulsado en líquidos, el cual se puede ver en la Figura 1.13 y es como sigue [48, 49]:

1. Se considera que la zona de descargar del plasma tiene una temperatura de entre 2000 K a 3500 K.
2. Los atomos del metal en los electrodos se evaporan al generarse la descarga del plasma, en este punto se pueden tener especies cerivalentes o iones del metal.
3. Existe una ionización del medio circundante al electrodo, en este caso, un líquido o disolvente.
4. La aglomeración de los átomos evaporados ocurre conforme se van enfriando al alejarse de la zona de descarga del plasma, en este punto se forman las NP's
5. Las Np's se estabilizadas por el disolvente que no está ionizado, es decir, aquel que no está cerca de la zona de descarga.

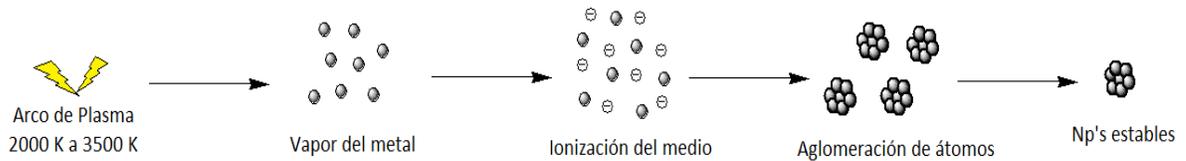


Figura 1.13.- Mecanismo de formación de NP's mediante plasma pulsado en líquidos. Fuente: elaboración propia.

1.4.2 Método Químicos

Son los métodos que conllevan reacciones químicas, en su mayoría, reacciones de reducción de óxidos metálicos [18, 20, 26]. Entre los métodos químicos de síntesis de Np's se encuentran:

Método de Microemulsión

Se utiliza un surfactante que es disuelto en un medio compuesto por un solvente orgánico apolar y agua, esto provoca que el surfactante forme gotas de agua de tamaño nanométrico. La parte hidrofílica del surfactante estabiliza las gotas de agua, mientras que la parte hidrofóbica interacciona con el solvente orgánico apolar. Dichas gotas están sujetas a constante movimiento browniano [3, 6, 19, 20, 22].

Posterior a la formación de las gotas, se adicionan reactivos en proporción adecuada; estos reactivos consisten en una sal metálica y un agente reductor [19, 20, 22].

La Tabla 1.7 muestra los pros y contras de la utilización de este método [3, 19, 20].

Tabla 1.7.- Ventajas y Desventajas del método de Microemulsión

Ventajas	Desventajas
Síntesis fácil de emplear y a bajo costo	Puede ser difícil obtener Np's monodispersas
Si se tiene un buen control, se pueden obtener Np's puras.	Empleo de solventes orgánicos

Método de reducción química de sales metálicas

Se realiza la reducción con agentes químicos de un precursor metálico (una sal metálica), utilizando un agente estabilizador para proteger las Np's formadas [20, 22, 26, 28].

El agente reductor es adicionado a la solución de sal metálica para formar pequeñas partículas, estas partículas generaran núcleos metálicos en los cuales se irán agregando más átomos y así, se formaran las Np's. Posteriormente, el agente estabilizante es agregado para evitar una agregación excesiva de átomos [20, 22, 26, 28].

La naturaleza química del metal será un factor determinante en la elección del agente reductor así como del medio de reacción (solvente), comúnmente se utiliza agua o solventes orgánicos polares. Un factor que puede determinar la forma y tamaño de las Np's es el momento de adición del agente estabilizante, se considera que para tener dispersiones de bajo tamaño el agente se debe agregar antes de iniciar la reacción de reducción [19, 22].

Las ventajas del presente método son mostradas en la Tabla 1.8, así como sus desventajas [20, 22]. Un esquema del proceso es mostrado en la Figura 1.14.

Tabla 1.8.- Ventajas y Desventajas del Método de Reducción

Ventajas	Desventajas
Se pueden obtener Np's monodispersas	El control del tamaño puede resultar difícil
Método fácil, rápido y económico de utilizar	Algunas veces se emplean solventes orgánicos

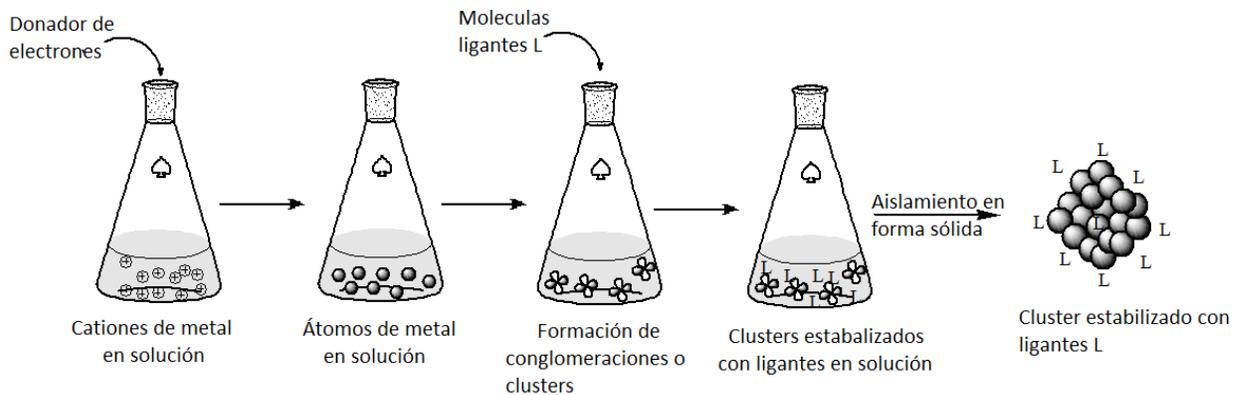


Figura 1.14.- Esquema del proceso de Reducción química de sal metálica [22]

Método electroquímico

Este método se fundamenta en la inducción de reacciones químicas en solución por la aplicación de tensión eléctrica (Voltaje). El proceso puede seguir una ruta catódica o anódica, en ambos casos, el metal en solución es oxidado electroquímicamente y depositado en el ánodo o cátodo según corresponda [23, 26, 35-38].

El proceso se puede ver como sigue [20, 22]:

1. El ánodo de sacrificio, el cual es la fuente metálica, se disuelve oxidativamente.
2. Los iones metálicos migran hacia el cátodo.
3. Los átomos metálicos se reducen en el cátodo hasta volverse cerivalentes.
4. Las Np's se forman por nucleación.
5. Se agregan agentes estabilizantes para detener la nucleación.
6. El material nanoestructurado se precipita.

Una variable del proceso, consiste en un doble pulso eléctrico sobre el cátodo. El primer pulso es de un voltaje considerablemente alto, realizado de manera muy rápida, y es utilizado para iniciar la nucleación, seguido de esto, se induce un segundo pulso de mayor duración con un voltaje mucho menor con respecto al primero, este segundo pulso es para inducir la nucleación de las Np's [38, 39]. Un esquema del proceso es mostrado en la Figura 1.15, mientras que las ventajas y desventajas de utilizar este método se pueden ver en la Tabla 1.9 [20, 22].

Tabla 1.9.- Ventajas y desventajas del método electroquímico

Ventajas	Desventajas
Baja contaminación del material	Se debe tener cuidado en la elección del solvente, ya que puede ocasionar a reacciones secundarias indeseables
Fácil aislamiento de las Np's	
Posible control de la dispersión mediante el control de la Intensidad de Corriente	

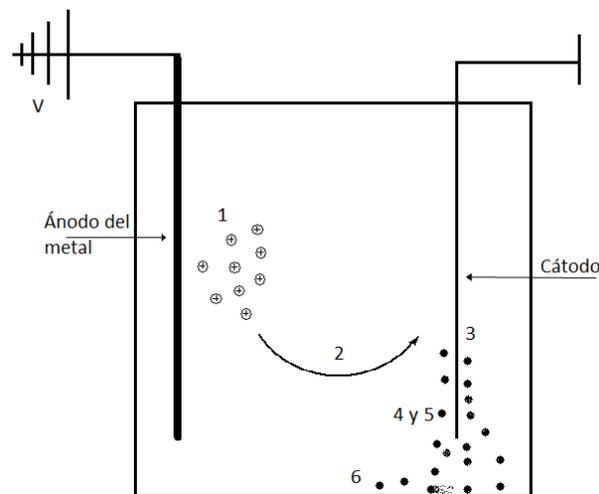
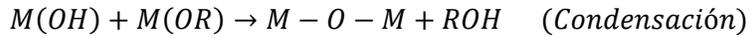
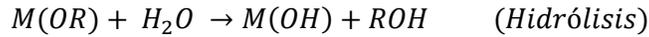


Figura 1.15.- Esquema del proceso electroquímico (Elaboración propia)

Método sol-gel

Se fundamenta en la transición de redes a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sol para fabricar una red en fase líquida continua. La formación del coloide se lleva a cabo con precursores metálicos (una sal metálica) y generalmente por alguna especie reactiva que se le denomina "ligante". Lo más común es utilizar un alcóxido metálico acompañado

de otro solvente además del agua, que casi siempre es un alcohol. El proceso obedece a la siguiente reacción:



Donde M es un metal, R una cadena orgánica alifática y OR el alcóxido.

El proceso comienza cuando el alcóxido metálico se hidroliza en presencia de agua, esto provoca una condensación entre las especies hidrolizadas, liberando una molécula de alcohol, que termina en la polimerización de dichas especies, al final, se tendrá un gel en el cual los iones metálicos del alcóxido crecen hasta formar aglomerados de Np's en el gel obtenido por el proceso de condensación y polimerización; posteriormente las Np's se recuperan evaporando el disolvente [20, 23, 26, 50].

La Tabla 1.10 muestra los pros y contras de este método, un esquema representativo del proceso se puede apreciar en la Figura 1.16 [23, 26, 50].

Tabla 1.10.- Ventajas y Desventajas del Método Sol-Gel

Ventajas	Desventajas
Buen control del tamaño y la forma de las Np's mediante la estequiometría de la reacción	Existe la posibilidad de oxidar las Np's al recuperarlas
Bajo costo de producción	Posible contaminación del medio

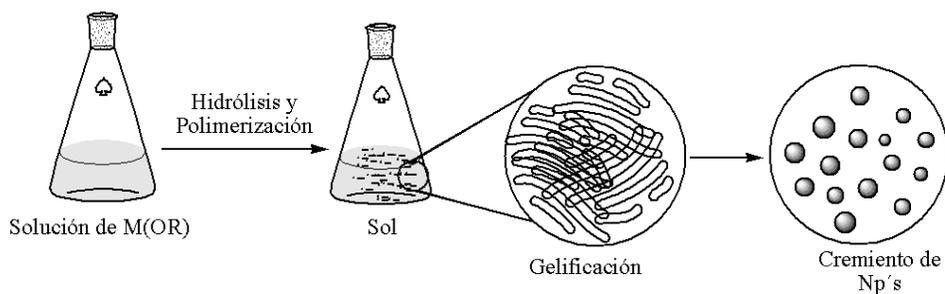


Figura 1.16. Esquema del proceso Sol-Gel

1.5 Materiales compuestos

Los materiales compuestos son aquellos que están formados por dos o más materiales distintos, de tal manera que la unión de estos materiales tenga como producto un material (composito) con características mejoradas que los materiales que lo componen no poseen por si solos. Los compositos están constituidos por una fase continua, llamada matriz (que está en mayor proporción) y una fase dispersa, llamada carga (que está en menor proporción o proporciones), ambas fases están separadas por una interface [55, 56, 58]. La Figura 1.17 ejemplifica la constitución de un composito.

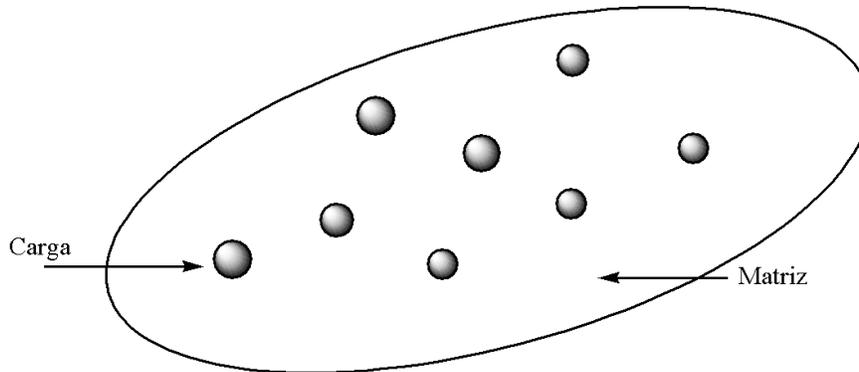


Figura 1.17.- Constitución de un compuesto. Fuente: Elaboración propia

1.5.1 Nanocompositos

Para que un material se pueda llamar nanocomposito, al menos uno de los componentes debe tener dimensiones nanométricas; como consecuencia, se tiene una gran superficie interfacial entre la matriz y la carga. De manera general, la fase discontinua es la que tiene dimensiones nanométricas [7, 50, 55].

Especialmente, las Np's se han utilizado para formar este tipo de materiales, debido a las propiedades que poseen y a la facilidad de fabricar compositos con dichas nanoestructuras. Actualmente existen más de 150 opciones de metales y sus óxidos para la obtención de nanocompositos con carga metálica [7, 50, 56, 60].

De manera general, los nanocompositos se pueden clasificar de la siguiente manera [7]:

- ❖ Nanocompositos de matriz polimérica
- ❖ Nanocompositos de matriz metálica
- ❖ Nanocompositos de matriz cerámica

Actualmente la técnica más común para obtener nanocompositos es realizar la síntesis de las Np's *in situ* sobre la matriz, mediante las técnicas descritas en la sección 1.4, y por lo general, los métodos más utilizados son los métodos químicos. Sin embargo, también se han obtenido nanocompositos realizando la síntesis de Np's previa a la formación del composito [7, 50, 55, 56, 60].

Nanopartículas metálicas en matriz cerámica

El término "cerámica" proviene de la palabra griega "keramikos", que significa "cosa quemada"; las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura denominado cocción [58, 59].

Los materiales cerámicos se definen como materiales compuestos por átomos inorgánicos y no metálicos (con frecuencia el oxígeno) que presentan enlaces iónicos y covalentes entre sí. Los cerámicos incluyen compuestos del grupo de los óxidos, nitruros, boruros, carburos, siliciuros, silicatos, etc. [7, 58, 59]

Un nanocomposito con matriz cerámica está formado por la carga, que en este caso son Np's metálicas y una matriz cerámica. Idealmente, ambas fases están fina y mutuamente dispersas a fin de obtener propiedades nanoscópicas particulares [7, 23, 58].

Los nanocompositos de matriz cerámica han demostrado una mejora en sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, así como resistencia a la corrosión y otras propiedades protectoras [7, 23, 59].

Al formar este tipo de compositos, se debe tener en cuenta el tratamiento térmico que se le da a la matriz cerámica, ya que este tratamiento podría ocasionar la oxidación de las Np's metálicas o una reacción química entre la matriz y la carga. Una buena estrategia es la síntesis previa de las Np's y la posterior adición a la matriz cerámica [6, 21].

1.6 Sílica Mesoporosa Ordenada (OMS)

La sílica mesoporosa ordenada (Ordered Mesoporous Silica, por sus siglas en inglés) fue sintetizada por primera vez en los laboratorios de la Mobil Corporation, en el año de 1990, y fueron nombradas como MCM-41, las cuales exhibían propiedades únicas, como una distribución de poro muy estrecha y pequeña, gran área superficial y resistencia mecánica y térmica al ambiente, haciéndolas un material de interés debido a las diversas áreas de aplicación que se le podría encontrar, tales como adsorción, intercambio de iones, catálisis, entre otras [61, 62].

Más tarde, el 1998, Dongyuan Zhao y sus colaboradores en la Universidad de California en Santa Barbara, reportaron la obtención de un material similar, pero con una distribución de poro de 5 a 30 nm (en algunos casos reportó obtener diámetro promedio de 15 nm), anchura de las paredes de la red de 3.1 nm a 6.4 nm y un área superficial de 600-1000 m²/g, el superaba las características del anterior material MCM-41; los investigadores bautizaron el nuevo material como SBA-15 [61-64].

La síntesis de ambos materiales se basa en los mismos principios de química sol-gel, los cuales siguen el siguiente procedimiento [61, 65]:

- ❖ Síntesis del compuesto de polímero orgánico sílice, empleando una fuente de sílica y un surfactante
- ❖ Añejamiento del compuesto a temperatura elevada en reposo
- ❖ Filtración y lavado del solido obtenido
- ❖ Remoción del agente surfactante mediante extracción y/o calcinación

En el caso del material SBA-15 (material empleado en este trabajo) el surfactante empleado es un copolímero tribloque conocido genéricamente como Pluronic 123, el cual es un compuesto a base de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), con fórmula OE₂₀OP₇₀OE₂₀; el surfactante tiene la misión de funcionar como soporte para que las moléculas de la fuente de silicio (tradicionalmente Tetraortosilicato TEOS) se adhieran a él y formen la estructura mesoporosa, la cual adquiere un carácter ordenado, debido a que forman estructuras hexagonales con mesoporos en ella [61-65]. La figura 1.18 muestra un esquema de la formación del material SBA-15:

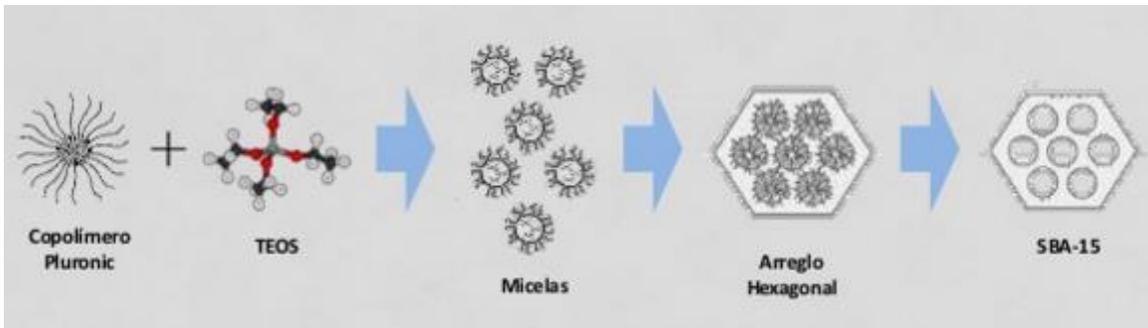


Figura 1.18.- Esquema de la síntesis del materia SBA-15. Fuente: Elaboracion propia

Capítulo 2. Técnicas de Caracterización

2.1 Definición de Técnicas de Caracterización

El estudio de la materia conlleva la necesidad de contar con métodos y herramientas que permitan conocer las propiedades del objeto que se desea estudiar; lo anterior dicho, ha derivado en recientes décadas, en el desarrollo de diferentes técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización se definen como [66, 67]:

Conjunto de procedimientos que permiten obtener información de la morfología, naturaleza química, física y biológica de la materia.

Las técnicas más comunes se apoyan en la microscopia electrónica y el aprovechamiento de diversas radiaciones, como los rayos X.

2.2 Introducción a la Microscopia Electrónica

La microscopia ha sido un valioso recurso en la caracterización de materiales desde que se inventó el primer microscopio; sin embargo, existe una gran limitante en la microscopia óptica. La resolución, es decir, la capacidad para distinguir un punto de otro, está limitada a la longitud de onda de la luz visible (400 a 750 nm). Entre menor sea la longitud de onda empleada, mayor será la magnificación obtenida con una buena resolución [1, 68].

En 1924 Louis De Broglie postuló que la materia tiene una doble dualidad, es decir, puede comportarse como partícula o como onda; dicho de otro modo [68-70]:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Donde λ es la longitud de onda de la partícula, h es la constante de Planck, m la masa de la partícula y v es su velocidad.

Si a una partícula como el electrón, que tiene una masa muy cercana a 0 ($9.109 \cdot 10^{-31}$ kg), se le proporciona una gran energía, podrá alcanzar velocidades cercanas a la de la luz y por lo tanto una longitud de onda muy pequeña. Esto hace que los electrones sean buenos candidatos para remplazar a la luz visible en los microscopios; los microscopios que usa un haz de electrones en vez de luz visible se denominan Microscopios Electrónicos [1, 68-71].

El primer microscopio electrónico fue desarrollado en 1931, por Ernst Ruska y Max Knoll, en la Universidad de Berlín; este microscopio seguía el mismo principio que un microscopio óptico, con la única diferencia de usar un haz de electrones acelerados en vez de rayos de luz visible [66, 68].

2.2.1 Interacción de los electrones acelerados con la materia

Cuando se hace incidir un haz de electrones acelerados a velocidades cercanas a la de la luz, se tiene cierta interacción entre estos electrones y la materia (muestra) en la cual se hace incidir dicho haz;

esta interacción revela información útil sobre la estructura, superficie y características fisicoquímicas de la muestra [68]. La figura 2.1 muestra un esquema representativo de dichas interacciones.

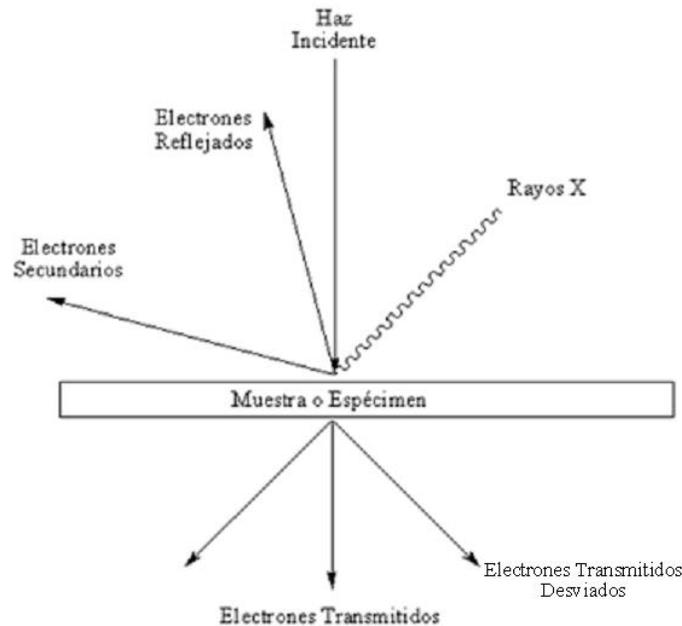


Figura 2.1.- Esquema Representativo de la Interacción de electrones acelerados con un Espécimen. Fuente: Elaboración Propia

- **Electrones Secundarios:** si los electrones del haz incidente llegan lo suficientemente cerca del núcleo de un átomo de la muestra, puede llegar a ionizar dicho átomo, desplazando un electrón cercano al núcleo (nivel K de energía del átomo) y siendo desviados en su camino.
- **Electrones Reflejados:** aquellos electrones que incidan directamente sobre el núcleo de un átomo serán repelidos por las fuerzas electrostáticas del núcleo
- **Electrones Transmitidos:** los electrones pasan a través del espécimen sin interacción con sus átomos, se pueden utilizar para proyectar una imagen del espécimen.

2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

El primer microscopio electrónico de transmisión o TEM por sus siglas en inglés (Transmission Electron Microscope) fue desarrollado en 1931. El TEM se compone de la siguiente manera [3, 23, 72]:

1. Cañón de electrones, que produce el haz de electrones incidente
2. Dos o tres lentes condensadoras que enfocan el haz de electrones en la muestra, estas lentes son fuertes campos electromagnéticos
3. Una lente objetivo con un diafragma que permite el paso de electrones para formar la imagen
4. Lentes amplificadoras de la señal del haz de electrones transmitidos para proyectar la imagen en una pantalla de computadora o en una pantalla fluorescente

La figura 2.2 muestra el diagrama de un TEM. El funcionamiento del TEM ocurre así: se produce un haz de electrones en el cañón, el cual es cátodo de un metal (generalmente de Tungsteno) que es sometido a una gran diferencia de potencial (de 100 a 1000 keV), dicho haz es enfocado en un punto de la muestra mediante las lentes condensadoras; el haz de electrones impacta la muestra, teniendo como consecuencia algunas de las interacciones descritas en la sección 2.2.3, pero solo los electrones transmitidos forman una imagen mediante una lente objetivo y su respectivo diafragma. Posteriormente, lentes amplificadoras enfocan la imagen proyectada en una pantalla fluorescente o bien, en una computadora; la imagen formada es en realidad una “sombra” del espécimen, las zonas oscuras o claras dependen de la densidad de electrones transmitidos [7, 23, 72].

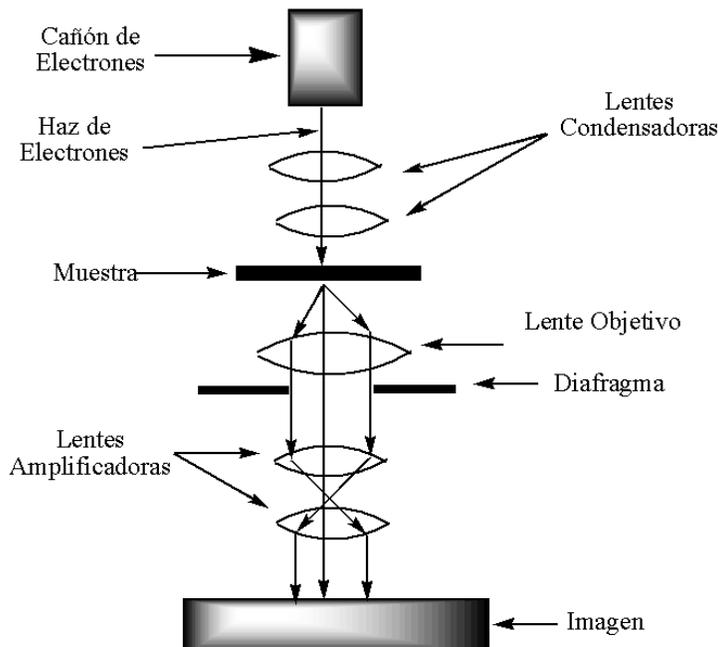


Figura 2.2.- Diagrama esquemático de un TEM. Fuente: Elaboración Propia

La cámara en donde se encuentra la muestra y por donde pasa el haz de electrones, debe estar al vacío, para evitar que los electrones interactúen con las moléculas del aire dando señales erróneas. La muestra empleada debe ser una delgada película, para permitir la transmisión de los electrones. Las técnicas de caracterización por TEM pueden darnos información de la morfología en dos dimensiones, tamaño de partículas y estructura [23, 71, 72].

2.3.1 Campo Claro

Las imágenes formadas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Campo Claro o BFTEM por sus siglas en inglés, muestran la estructura interna de la muestra; la imagen es creada por los electrones transmitidos que no son desviados por la muestra, o que su desviación es mínima. El contraste de las imágenes obtenidas en este caso depende del espesor y la densidad de las distintas zonas observadas, ya que se obtendrá mayor o menor brillo en función de la menor o mayor dificultad que tengan los electrones para atravesar la muestra [72, 78-80].

Las imágenes de los objetos observados, aparecerán en un fondo claro, mientras que la muestra observada aparecerá oscura [81].

2.3.2 Patrón de Difracción de Electrones

El haz de electrones transmitidos que son desviados, puede ser utilizado para conocer la estructura atómica de materiales; tal idea fue propuesta inicialmente por Max Von Laue en 1913. Sin embargo, fue William Lawrence Bragg quien propuso una ecuación que describe el proceso de difracción de los electrones por planos atómicos, en función de su separación [72, 75].

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

La expresión anterior se conoce como la Ley de Bragg, en donde n es un número entero mayor que 0, λ la longitud de onda de los electrones incidentes, d es la distancia entre planos atómicos y θ el ángulo de desviación [65, 68]. La figura 2.3 muestra un esquema representativo de la Ley de Bragg.

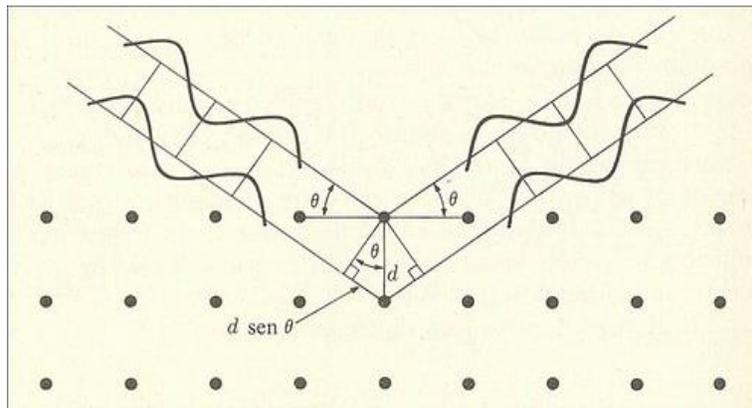


Figura 2.3.- Esquema Representativo de la ley de Bragg [77]

De acuerdo con esta Ley, si se conoce el ángulo de desviación y la longitud de onda de los electrones incidentes, se puede conocer la distancia entre planos atómicos, lo cual arroja datos sobre la estructura cristalográfica de la muestra [72].

La manera de obtener datos acerca de la muestra es mediante un Patrón de Difracción (PD), lo cual es una imagen formada por el haz incidente de electrones que son transmitidos y desviados por la muestra, estos electrones desviados forman una imagen que es el resultado del ángulo de desviación así como de la distancia entre planos. La intensidad de los PD varía según la muestra, es más intensa en el centro debido a que la gran mayoría de los electrones del centro son aquellos que no son desviados; conforme el ángulo aumenta, los electrones desviados disminuyen, y por lo tanto, también la intensidad del patrón generado. La Figura 2.4 muestra el proceso de formación del PD así como el resultado visto en una imagen [72, 78].

2.4 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy) fue desarrollada en 1938 por Manfred Von Ardenne en su laboratorio privado de Berlín. Su

composición y funcionamiento es muy similar al de un TEM, con la excepción de que el haz de electrones no se enfoca en un solo punto de la muestra, sino que la “barre” punto por punto en su totalidad, generando una imagen completa de toda la muestra. En este caso, los electrones secundarios, así como los electrones reflejados son detectados y esto es lo que genera la imagen. La figura 2.5 muestra un esquema de las partes y funcionamiento del SEM [3, 23, 69, 70].

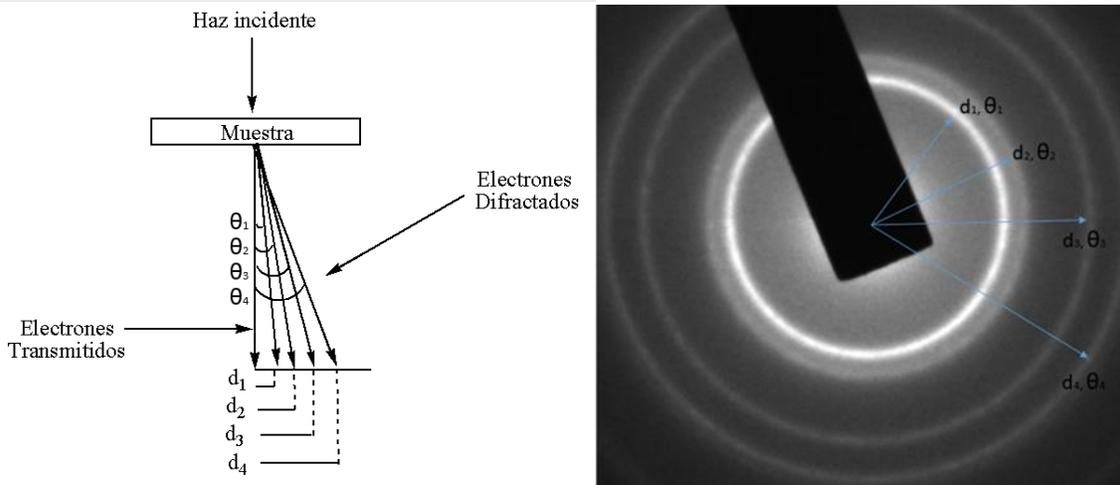


Figura 2.4.- Formación de un PD y el Resultado visto en una imagen. Fuente: Elaboración Propia

La técnica de SEM ofrece información de la morfología en tres dimensiones de una muestra, estructura e imágenes de la superficie del material [23, 69, 70].

Las muestras también deben estar sometidas a un vacío, para evitar la interacción de los electrones del haz con aire [23].

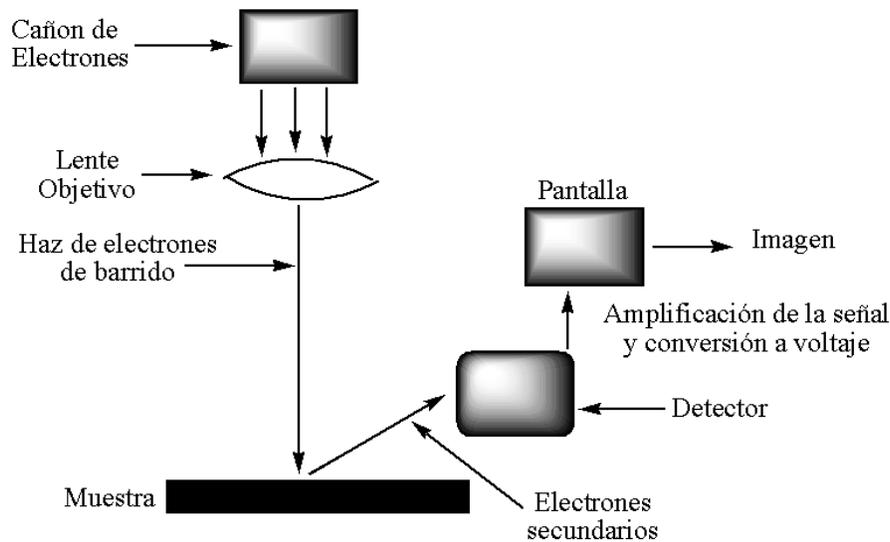


Figura 2.5.- Diagrama Esquemático de las partes y el funcionamiento del SEM. Fuente: Elaboración Propia

2.5 Espectroscopia de energía dispersa de rayos X

En la primera mitad del siglo XX, el desarrollo de la microscopia electrónica permitió tener una mejor comprensión de la estructura de la materia. Posterior a la invención del TEM y el SEM, se hizo evidente la necesidad de contar con técnicas analíticas que pudieran aportar información sobre la composición de la materia analizada en estos aparatos, esto debido a que muchas veces, los materiales de interés, contenían una concentración tan baja, que no era posible determinar su presencia en dichos materiales mediante técnicas analíticas convencionales [73, 74].

Los TEM y los SEM, usualmente están equipados con espectroscopios para análisis elemental, y uno de los equipos más utilizados en el SEM son los espectroscopios de energía dispersa de rayos X o EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), los cuales son una poderosa herramienta en la identificación de la composición de materiales nanométricos analizados en estos microscopios [72, 73].

Esta técnica se fundamenta en las interacciones de los electrones con la materia, descritos en la sección 2.2.3, la cual aprovecha la emisión de rayos X (ver Figura 2.1); los rayos X emitidos de la muestra son característicos para cada uno de los elementos de la tabla periódica, lo que permite obtener información sobre la composición elemental en un punto de la muestra; la composición mínima para que este método funcione debe ser mayor al 0.5% en peso [72-74].

2.5.1 Naturaleza de los rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética, es decir, son ondas de fotones que tienen una componente magnética y otra eléctrica, pueden viajar a través del vacío y tienen una longitud de onda característica de entre 10^{-8} m y 10^{-12} m. Son un tipo de radiación muy dañina para los seres vivos debido a su alta energía. La figura 2.4 muestra una imagen del espectro electromagnético [25, 75, 76].

Para fines analíticos, los rayos X pueden ser generados por [76]:

- ✓ Bombardeo de electrones de alta energía a un blanco metálico
- ✓ Utilizar una fuente radiactiva
- ✓ Exposición de un material a un haz de rayos X primario para obtener un haz secundario

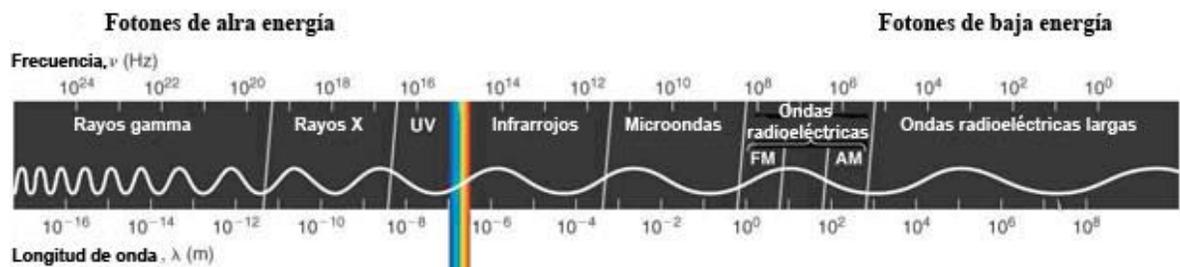


Figura 2.6.- Espectro Electromagnético [77]

La forma de obtención que es de interés para el análisis por EDS es la primera, ya que aprovecha el bombardeo con electrones a la muestra, obteniéndose rayos X en esta interacción. La figura 2.7 muestra la interacción de un átomo con un electrón de alta energía. Los electrones del

haz incidente pueden llegar a desplazar electrones de la capa interna del átomo (capa K), ocasionando que haya un espacio vacante, lugar que ocupa un electrón de capas superiores (L, M, N, etc.), el desplazamiento del electrón de capa superior desprende un fotón de rayos X al moverse a la capa K; cada elemento tiene un espectro bien definido que puede ser detectado mediante los rayos X emitidos en este proceso [72, 73, 80].

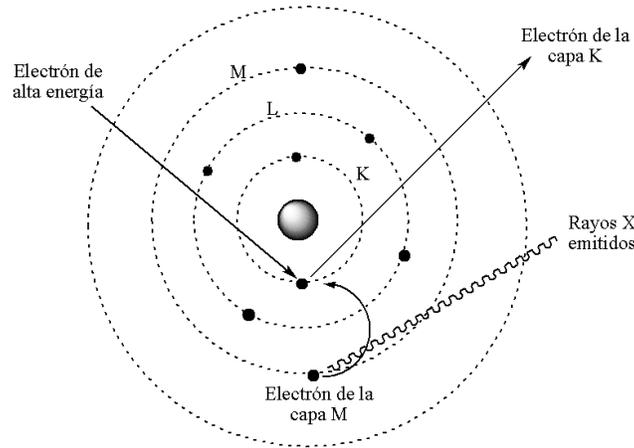


Figura 2.7.- Proceso de emisión de rayos X por electrones de alta energía. Fuente: Elaboración Propia

2.5.2 Descripción del análisis por EDS

El proceso descrito en la sección 2.5.1 es aprovechado para el análisis por EDS, ya que la energía de los rayos x corresponde a una diferencia entre dos niveles energéticos de un electrón en un átomo, lo cual constituye una “firma” característica para cada elemento, dicho de otro modo, se obtiene un espectro del elemento [73, 74].

Los rayos X son detectados por un semiconductor de Silicio-Litio (Si-Li), enfriado con nitrógeno líquido, el semiconductor esta sellado por una ventana de Berilio o una película de algún polímero para evitar su contaminación. El detector es capaz de transformar la energía de los rayos X a señales eléctricas, que en conjunto con el ángulo de incidencia de los fotones de rayos X, forman un espectro de la muestra analizada, el cual es posteriormente examinado y comparado con espectros patrón para la identificación del elemento o elementos presentes en la muestra [72-74, 76, 77]. La figura 2.8, muestra un diagrama del detector utilizado en EDS y su posición en un TEM.

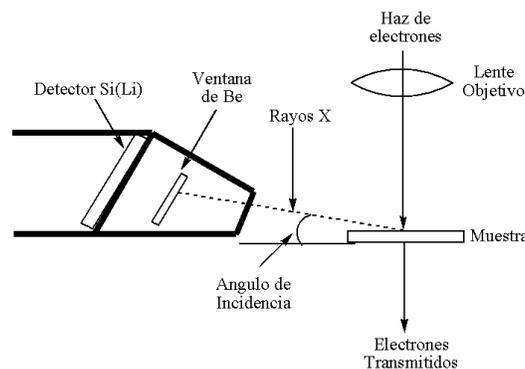


Figura 2.8.- Diagrama de un detector para análisis por EDS. Fuente: Elaboración propia

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1 Materiales

Para la obtención de las nanopartículas de plata se utilizó alambre de plata calibre 14, con una pureza de 99.9%; el alambre de uso artesanal fue adquirido en Taxco, Guerrero.

El alambre fue lijado y lavado en etanol, posteriormente se enrollaron dos trozos de alambre para obtener una sola pieza en forma de "J" y otra en forma de "O", la Figura 3.1 muestra las piezas de alambre de plata utilizadas para la obtención de las nanopartículas.



Figura 3.1.- Piezas de plata utilizadas la síntesis de las NP's de Plata

Para la obtención de las nanopartículas de cobre se utilizaron placas de cobre, obtenidas de un trozo de tubería de cobre de $\frac{3}{4}$ de pulgada (Diámetro nominal) y alambre de cobre calibre 18; los materiales presentaron una pureza de 99.7% y 98.6% respectivamente, la cual fue determinada por análisis EDS. Ambas piezas fueron lijadas y lavados con etanol. La Figura 3.2 muestra las piezas empleadas.



Figura 3.2.- Piezas de Cobre empleadas en la síntesis de las NP's de Cobre

Se utilizaron tres disolventes como medio dispersante de las nanopartículas: agua destilada; n-hexano, con una pureza de 99.5%, marca J.T. Baker; Diclorometano, con una pureza de 99.5%, marca J.T. Baker. Los disolventes no recibieron ningún tratamiento previo a su utilización.

Como soporte de las nanopartículas se empleó sílica mesoporosa, específicamente el material SBA-15, sintetizado en el Laboratorio de Nanomateriales, del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM UNAM, de acuerdo con el método reportado por Zhao et al; y funcionalizada con aminos por el método descrito por Varela y Shantz [83,84].

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Síntesis de las nanopartículas

Las nanopartículas de Cobre y Plata fueron sintetizadas por el método físico de plasma pulsado en líquidos. Se armó un dispositivo, mostrado en la figura 3.3, el cual consiste en un motor eléctrico de 12 V DC, que mediante una modificación hace subir y bajar una barra de vidrio; un electrodo se sujeta de la barra de vidrio, el cual consiste en un caimán conectado a un cable. Una pieza del material del cual se desea sintetizar nanopartículas se adhiere a dicho electrodo. Debajo de la barra de vidrio se coloca un recipiente cilíndrico de vidrio, el cual, contiene un cable que se conecta a la pieza del material a sintetizar en nanopartículas, en este caso, cobre y plata. En el recipiente cilíndrico se vierte el solvente a utilizar como medio de dispersión de las nanopartículas. Las piezas conectadas a los electrodos se colocan de tal forma que el contacto entre ellas se propicie por el subir y bajar de la barra de vidrio.

Los electrodos se conectaron a una fuente de poder, marca Zhaoxin, modelo RXN-305D; la figura 3.4 muestra una imagen de la fuente de poder utilizada. Así mismo, se utilizó una soldadora de arco eléctrico marca Truper, modelo SOT-100, como fuente de poder alternativa; en la figura 3.5 se puede apreciar una imagen de la soldadora.

Los parámetros de operación se muestran en la tabla 3.1. La fuente de poder y la soldadora transmitían la diferencia de potencia en corriente continua.

Tabla 3.1.- Parámetros de Operación

	Fuente de Poder	Soldadora
tiempo (min)	3-5	1-2.5
ΔV (volts)	21.4	48
Solvente	Agua destilada, Diclorometano, n- hexano	Agua destilada, Diclorometano, n- hexano

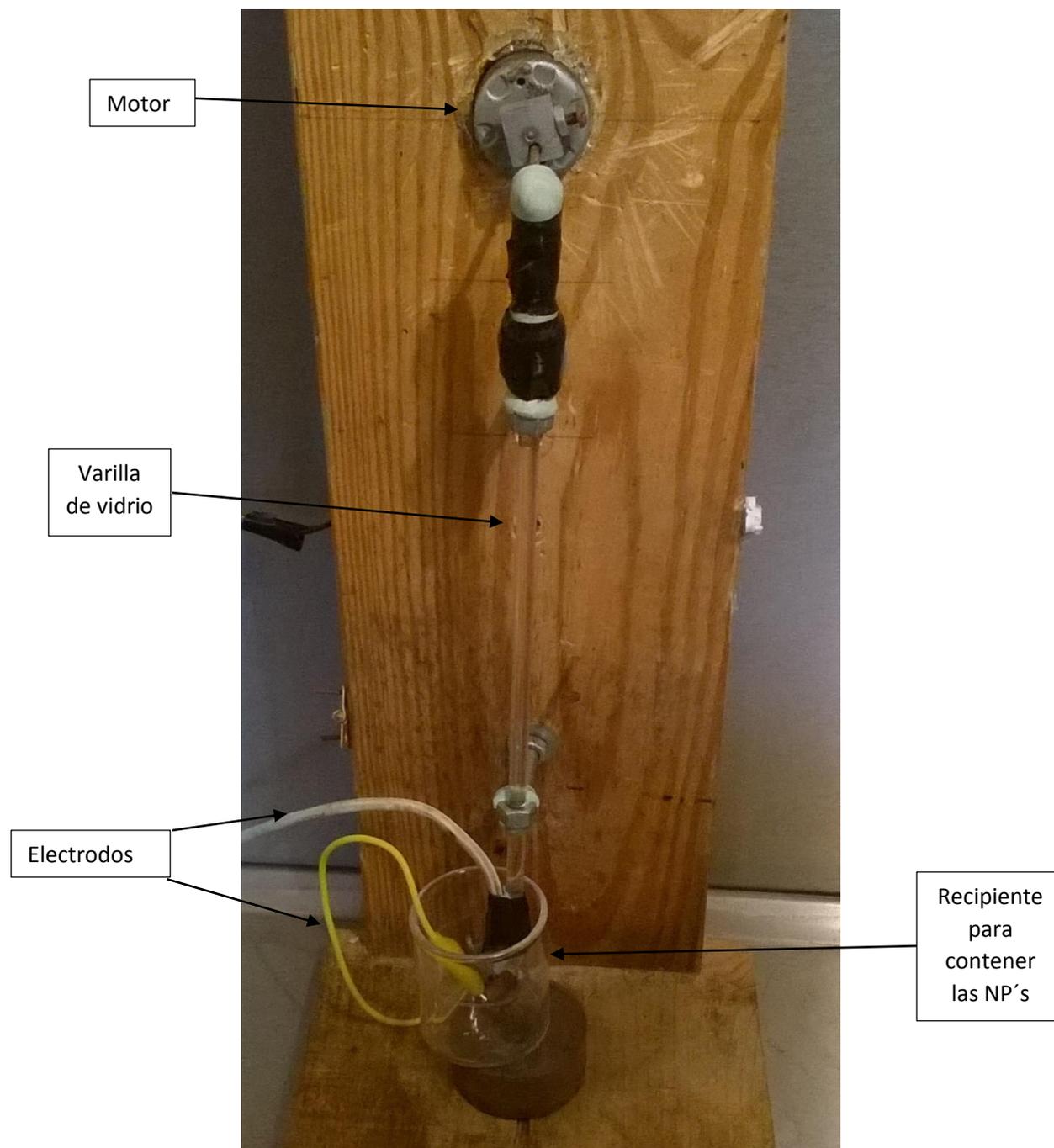


Figura 3.3.- Dispositivo empleado en la síntesis de las NP's



Figura 3.4.- Fuente de Poder Zhaoxin, modelo RXN-305D



Figura 3.5.- Soldadora de arco eléctrico Truper, modelo SOT-100 [83]

3.2.2 Síntesis del composito

Previo a la síntesis de las nanopartículas, se pesaron 0.0350 g de Sílica mesoporosa funcionalizada en un vaso de precipitados de 50 mL; posteriormente se agregaron 40 mL de solución de nanopartículas a la Sílica mesoporosa funcionalizada, se procedió a calentar la solución durante 3 horas o hasta evaporación total del solvente a una temperatura de 60 °C con agitación moderada, una vez evaporado el solvente, la Sílica mesoporosa funcionalizada que se recuperó se dejó secar durante una noche a temperatura ambiente en un vidrio de reloj.

3.3 Caracterización de los materiales

3.3.1 Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas de cobre y plata, preparadas mediante el método de plasma pulsado en líquidos, fueron caracterizadas mediante la técnica TEM de campo claro o BFTEM por sus siglas en inglés (Bright Field Transmission Electron Microscopy) y por difracción de electrones. Con las imágenes obtenidas fue posible determinar la forma, distribución y tamaño de las nanopartículas.

Se utilizó un Microscopio de Transmisión Electrónica marca JEOL modelo JEM-2100 (ver figura 3.6), con una alimentación de 200 kV a un filamento LaB6. Las imágenes fueron captadas digitalmente a través de una cámara de Gatan, modelo SC200. Acoplado al microscopio se tiene un Detector para análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) [86, 87].

Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: se colocaron de 1 a 2 gotas de la solución de nanopartículas en una rejilla de cobre recubierta de carbono, se dejó secar la rejilla a temperatura ambiente y posteriormente fueron montadas en un portamuestras y colocadas en el microscopio. Se obtuvieron varias imágenes de una muestra, las cuales fueron analizadas utilizando el software *ImageJ*, teniendo así, la forma y la distribución de tamaños de las nanopartículas.

Las imágenes obtenidas de patrones de difracción de electrones fueron comparadas con estándares de diferentes compuestos de plata y cobre, entre ellos, plata y cobre metálico, óxidos y cloruros de ambos metales.



Figura 3.6.- Microscopio de Transmisión Electrónica Jeol JEM-2100. Fuente: Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM UNAM

3.3.2 Caracterización del composito

Se preparó una muestra de Sílica mesoporosa sin nanopartículas, otra con Np's de Cu y una más con Np's de Ag, se colocaron sobre un pedazo de cinta de carbono de 0.2 cm de largo y 0.2 cm de ancho en un portaobjetos para SEM. Las muestras fueron preparadas en una cámara de sputtering marca DENTON Desk IV y recubierta con oro a un vacío de 30 mTorr.

Para obtener imágenes del material se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca JEOL modelo JSM-6510LV, con un voltaje de aceleración de 1 a 30 kV y filamento de Tungsteno. Se tiene un detector para análisis EDS marca OXFORD acoplado al microscopio.

Se obtuvieron micrografías a un aumento de 60,000X y análisis por EDS para la caracterización de cada una de las muestras.



Figura 3.7.- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6510LV, en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable. Fuente: Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM UNAM

Capítulo 4. Resultados y Discusión de Resultados

4.1 Obtención de Nanopartículas de Plata

Se realizaron ensayos utilizando dos fuentes de energía para generar plasma, mediante una fuente de poder y mediante una soldadora, se utilizaron tres solventes diferentes como medio dispersante de las nanopartículas. Se midió la tasa de pérdida de masa del electrodo con la fuente de poder y la soldadora, las cuales fueron de 0.0335 g/min y 0.0477 g/min respectivamente.

4.1.1 Obtención de Nanopartículas de plata mediante plasma pulsado en líquidos utilizando fuente de poder.

4.1.1.1 Diclorometano como disolvente

Siguiendo el procedimiento experimental expuesto en el capítulo 3, se llevaron a cabo ensayos con Diclorometano como disolvente, el tiempo de contacto entre placas para la generación del arco de plasma fue de 3 min. La figura 4.1 muestra un histograma de la distribución de diámetros de las nanopartículas obtenidas utilizando este disolvente.

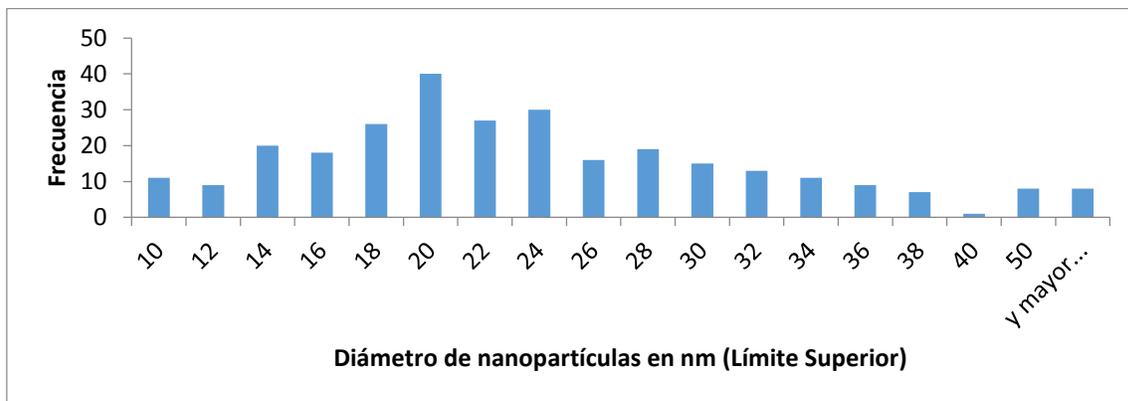


Figura 4.1.- Histograma de Frecuencias de los diámetros de NP's de Plata sintetizadas mediante Fuente de Poder y Diclorometano.

Se midieron 288 partículas de las imágenes de TEM, el rango de clase va de 10 a 50 nm y algunas de diámetro mayor, siendo el diámetro promedio de 23.28 nm y presentando una desviación estándar de 10.20. Las nanopartículas presentaron una forma esferoide y ovoide. La figura 4.2 muestra una micrografía de TEM de las NP's de plata obtenidas.

La figura 4.3 muestra el patrón de difracción de electrones obtenidas de un grupo de nanopartículas de plata mediante microscopía de transmisión electrónica. De acuerdo con datos de la tarjeta JPCDS 01-082-2116 de parámetros cristalográficos, el patrón corresponde a los planos (111), (2 2 0) y (2 2 2) cuyas distancias interplanares son similares al Cloruro de Plata (I).

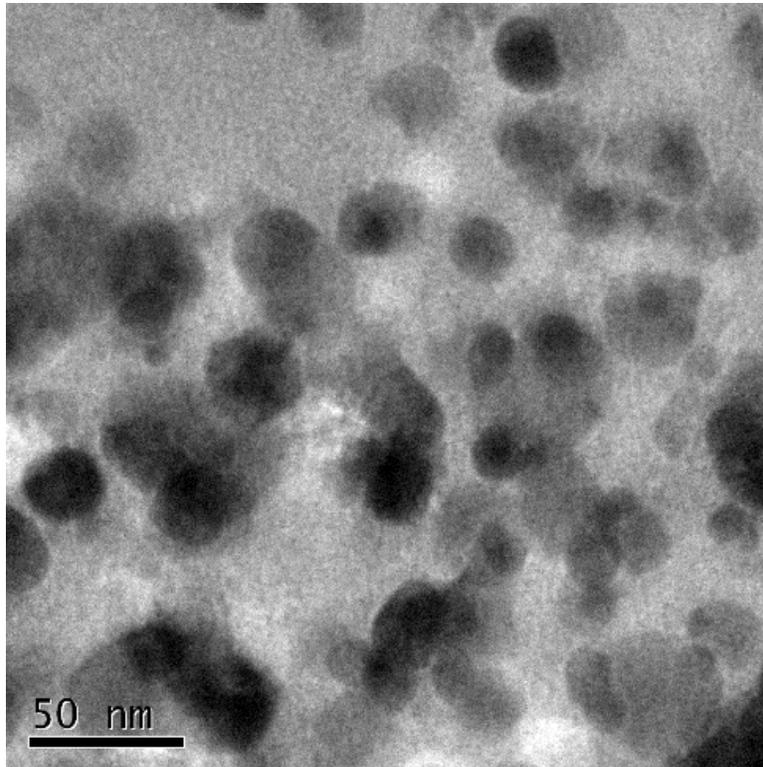


Figura 4.2.- Micrografía de TEM de las NP's obtenidas mediante fuente de poder y Diclorometano

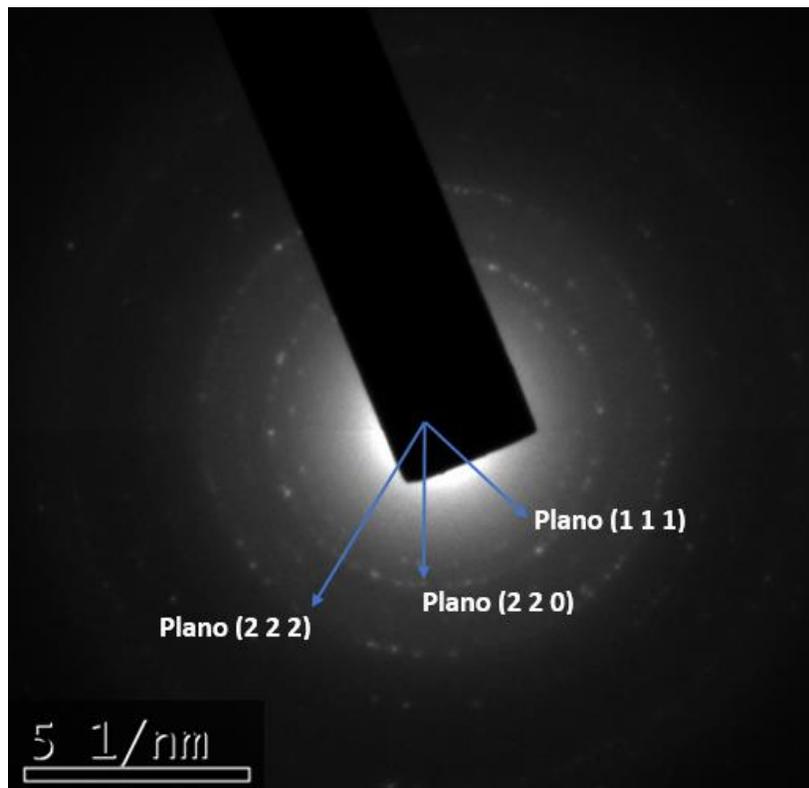


Figura 4.3.- Patrón de difracción de electrones para un cúmulo de nanopartículas en Diclorometano

4.1.1.2 *n*-hexano como disolvente

El tiempo de contacto entre las placas de plata fue de 3 min para generar el arco de plasma, la figura 4.4 muestra un histograma de los diámetros de nanopartículas obtenidas utilizando hexano y la fuente de poder.

De las imágenes de TEM se midieron 767 partículas, cuyo rango de clases va de 2 nm a 30 nm; el diámetro promedio de las nanopartículas con este disolvente y la fuente de poder resulto ser de 6.64 nm con una desviación estándar de 4.36, se obtuvieron formas esferoides en las NP's; la figura 4.5 muestra un par de micrografías obtenidas mediante TEM de las nanopartículas generadas.

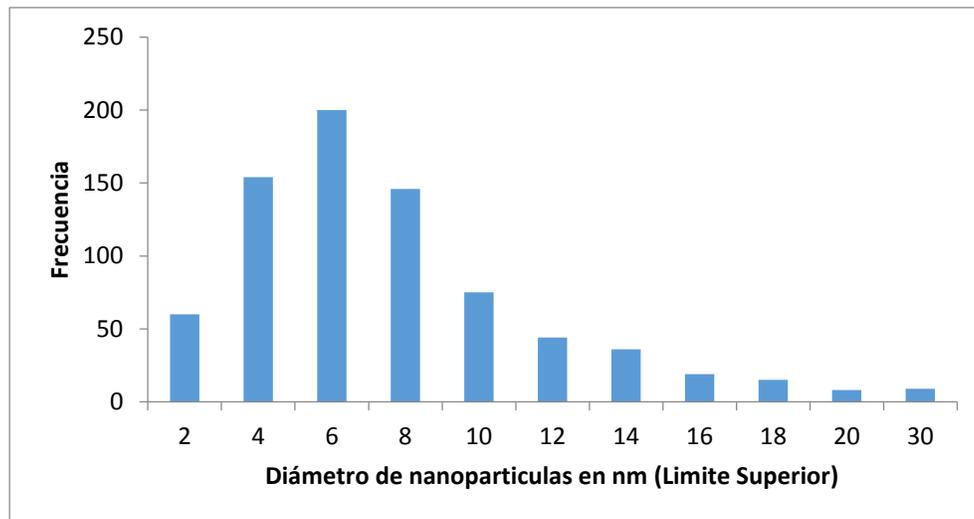


Figura 4.4.- Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Ag sintetizadas mediante *n*-hexano y la fuente de poder

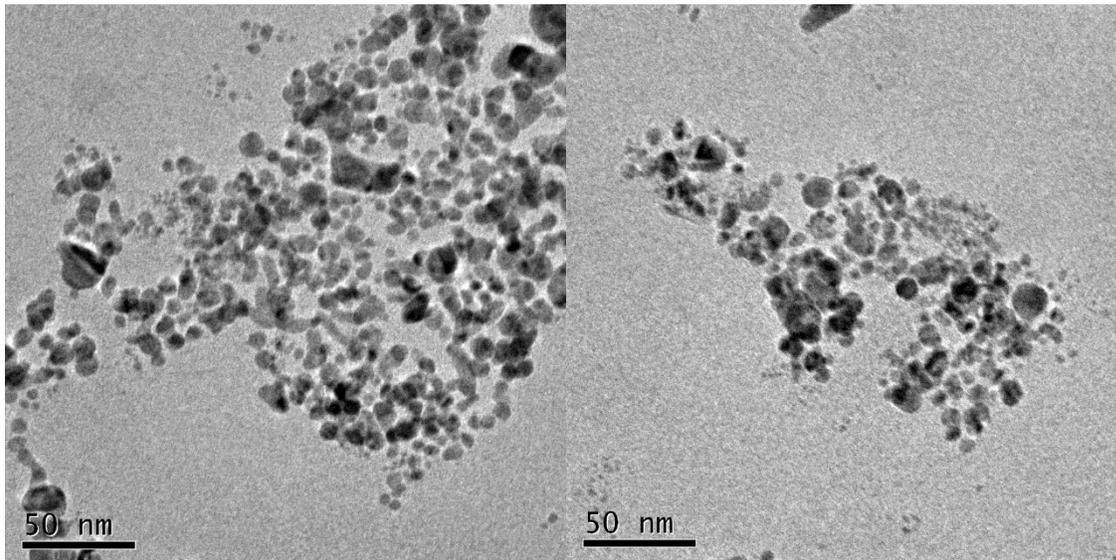


Figura 4.5.- Micrografías de NP's obtenidas con la fuente de poder y *n*-hexano como disolvente

Adicionalmente se obtuvo un patrón de difracción de electrones de las nanopartículas en n-hexano, así como una imagen de alta resolución de TEM (HRTEM), la Figura 4.6 muestra el patrón de difracción y la imagen de alta resolución.

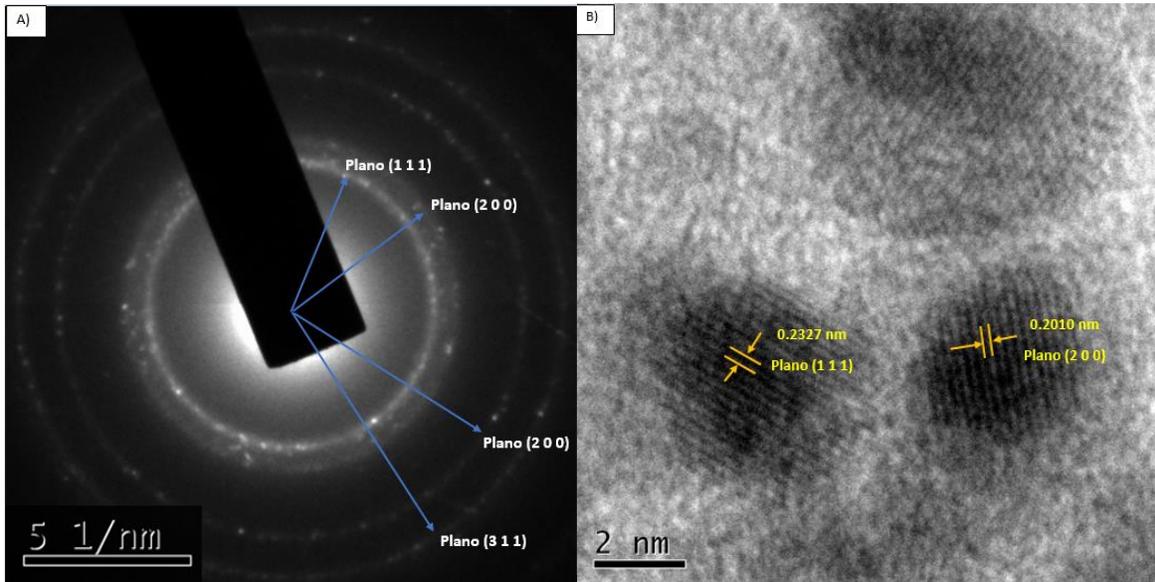


Figura 4.6.- A) Patrón de difracción de electrones, B) Imagen de alta resolución (HRTEM) sobre una NP

El patrón de difracción obtenido corresponde al mismo que resulta para Plata metálica (Ag^0), presentándose los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), asimismo en la imagen de alta resolución se pueden apreciar las distancias interplanares características de los planos (1 1 1) y (2 0 0) de 0.2359 nm y 0.2044 nm, respectivamente, de acuerdo con los datos de la tarjeta JPCDS 00-004-0783.

4.1.1.3 Agua destilada como disolvente

En la Figura 4.7 el histograma para los diámetros de nanopartículas obtenidas mediante la fuente de poder y agua destilada como disolvente, el tiempo de contacto entre las placas fue de 3 min.

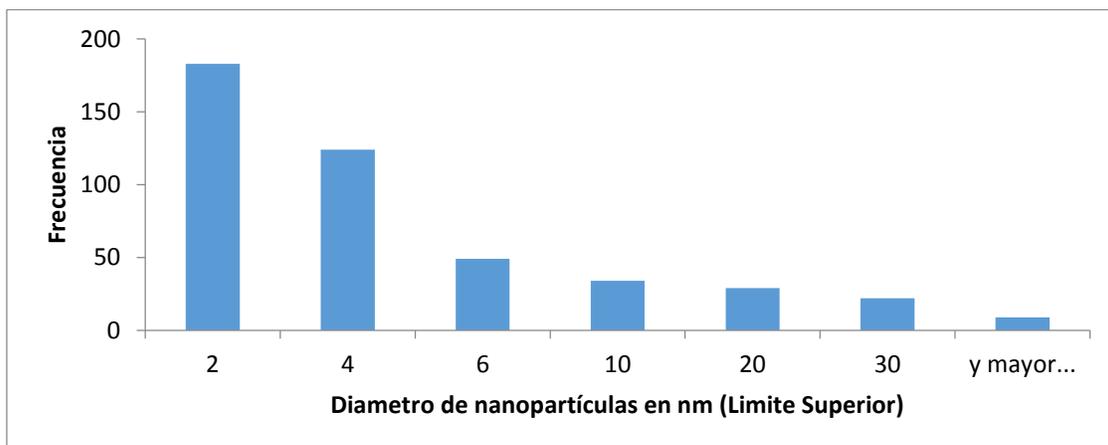


Figura 4.7.- Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Ag sintetizadas mediante la fuente de poder y agua destilada.

En el histograma se puede apreciar un rango de diámetros que van desde los 2 nm hasta los 30 nm y algunas de diámetro ligeramente superior, el diámetro promedio observado fue de 5.27 nm y una desviación estándar de 7.31, datos obtenidos de 450 partículas medidas de imágenes TEM. La figura 4.8 muestra una micrografía de las nanopartículas obtenidas, se tienen formas esféricas en la gran mayoría de las nanoestructuras observadas.

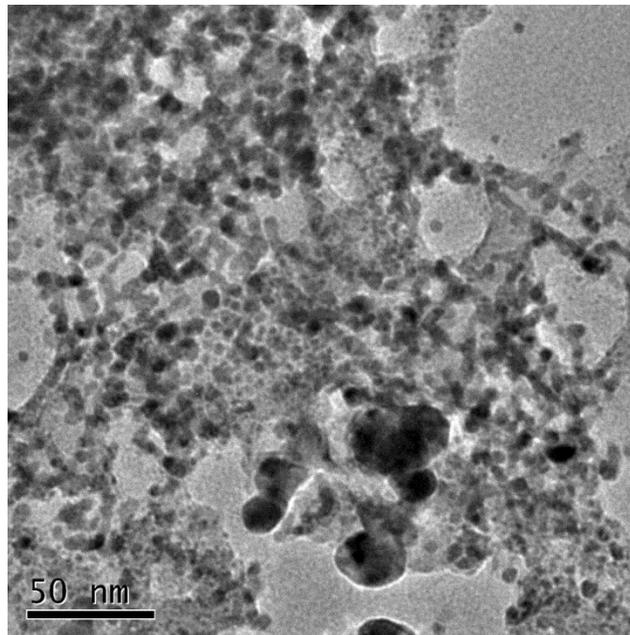


Figura 4.8.- Micrografía de NP's obtenidas con la fuente de poder y agua destilada como disolvente

La Figura 4.9 muestra el patrón de difracción de electrones obtenido de un cumulo de nanopartículas sintetizadas con agua destilada como solvente y la fuente de poder, el patrón de difracción corresponde a los planos (1 1 1), (2 2 0), (2 2 2) y (3 1 1) cuyas distancias interplanares son similares a aquellas medidas para plata pura metálica.

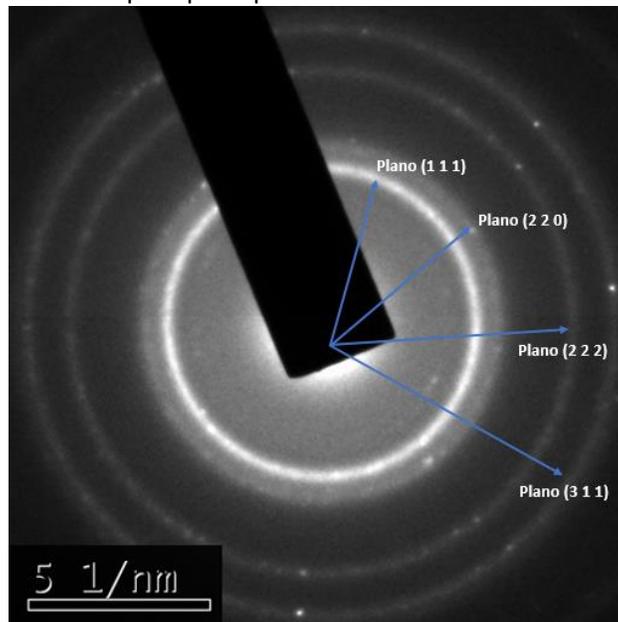


Figura 4.9.- Patrón de difracción de electrones para un grupo de nanopartículas en Agua destilada

4.1.2 Obtención de Nanopartículas de plata mediante plasma pulsado en líquidos utilizando soldadora

Siguiendo el procedimiento experimental expuesto en la sección 3.2.1, se sintetizaron nanopartículas de plata mediante plasma pulsado en líquidos; la generación del arco de plasma fue utilizando una soldadora, el tiempo de contacto entre placas fue de 2.5 min. La figura 4.10 muestra un histograma de la distribución de diámetros de las nanopartículas obtenidas utilizando agua destilada como disolvente.

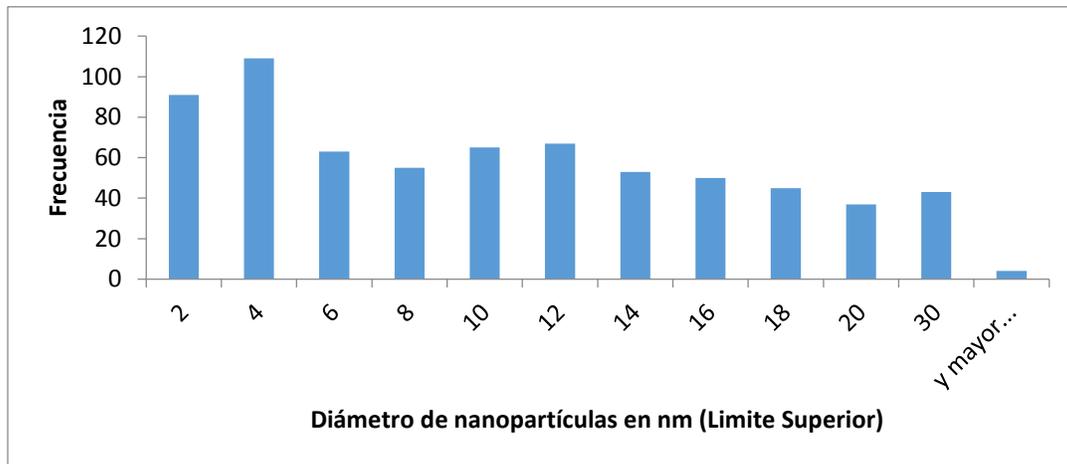


Figura 4.10.- Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Ag sintetizadas mediante la soldadora y agua destilada

El rango de diámetros va de 2 nm a 30 nm y un rango extra para aquellas pocas de tamaño mayor, el diámetro medio obtenido en estos ensayos fue de 9.50 nm con una desviación estándar de 6.82 esto de imágenes de TEM de 682 partículas analizadas. La forma predominante de las NP's obtenidas fueron esferoides con algunas de forma ovoide.

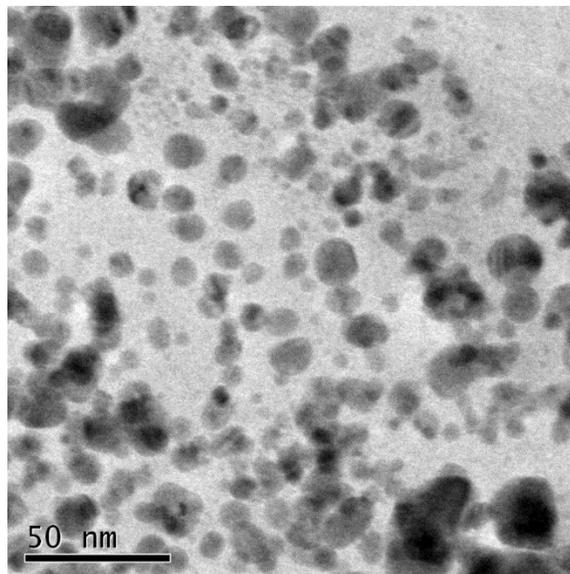


Figura 4.11.- Micrografía de NP's obtenidas con la soldadora y agua destilada como disolvente.

Se obtuvo un patrón de difracción para las NP's obtenidas, el cual resultado concordar con el patrón de difracción observado en plata metálica, ya que las distancias interplanares de los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1). La figura 4.12 muestra el patrón de difracción obtenido así como una imagen de alta resolución mostrando los planos (1 1 1) y (2 0 0), los cuales presentan una distancia interplanar característica de 0.2359 nm y 0.2044 nm respectivamente.

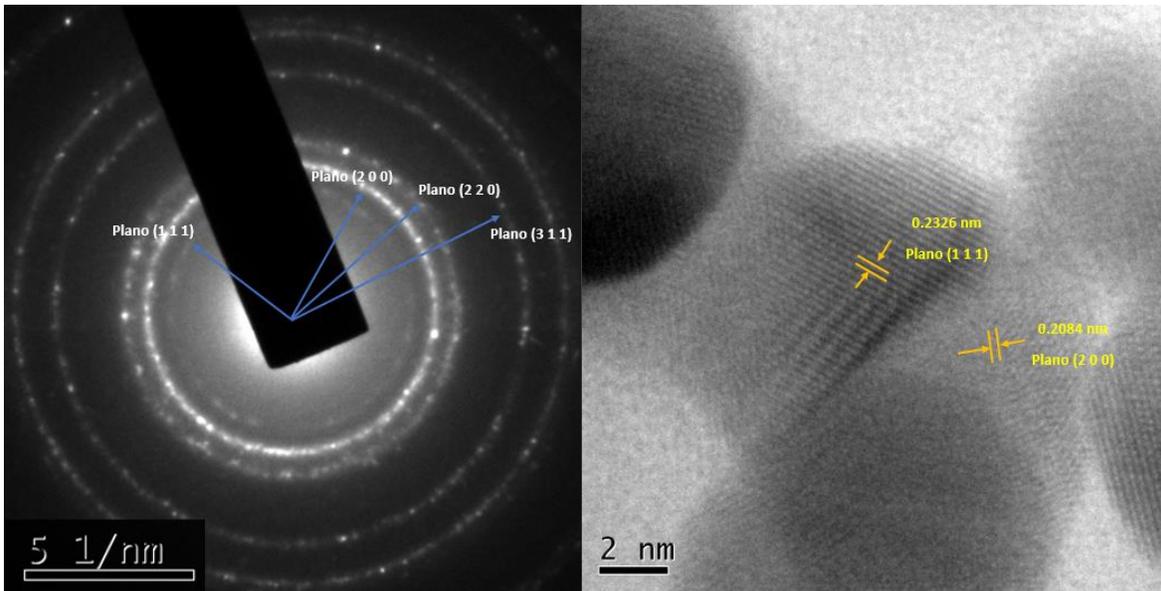


Figura 4.12.-Patrón de difracción de electrones (izq), Imagen de alta resolución (HRTEM) sobre una NP's (der)

4.2 Obtención de Nanopartículas de Cobre

Se realizaron diferentes ensayos con placas de cobre como la fuente del metal, la soldadora y la fuente de poder para generar el arco de plasma y los mismos disolvente empleados como medios dispersantes. Una vez más, se midió la tasa de pérdida de masa de los electrodos para la fuente de poder y la soldadora, resultando ser de 0.0037 g/min y 0.0286 g/min respectivamente.

4.2.1 Obtención de Nanopartículas de cobre mediante plasma pulsado en líquidos utilizando fuente de poder.

4.2.1.1 Diclorometano como disolvente

Se siguió el procedimiento expuesto en la sección 3.2.1, el tiempo de contacto entre las placas de cobre fue de 5 min, en este caso en particular no se obtuvieron nanopartículas, en la micrografías obtenidas no es posible apreciar nanoestructuras, la Figura 4.13 se aprecian un par de las micrografías resultantes.

A pesar de no haberse observado NP's se obtuvo un patrón de difracción de las estructuras observadas en la Figura 4.13, dicho patrón concuerda con los planos (1 0 -1), (0 0 2) y (2 1 -1) los cuales son similares a las distancias interplanares que presenta el Cloruro de Cobre (II), de acuerdo con los datos de la tarjeta JPCDS 00-034-0198.

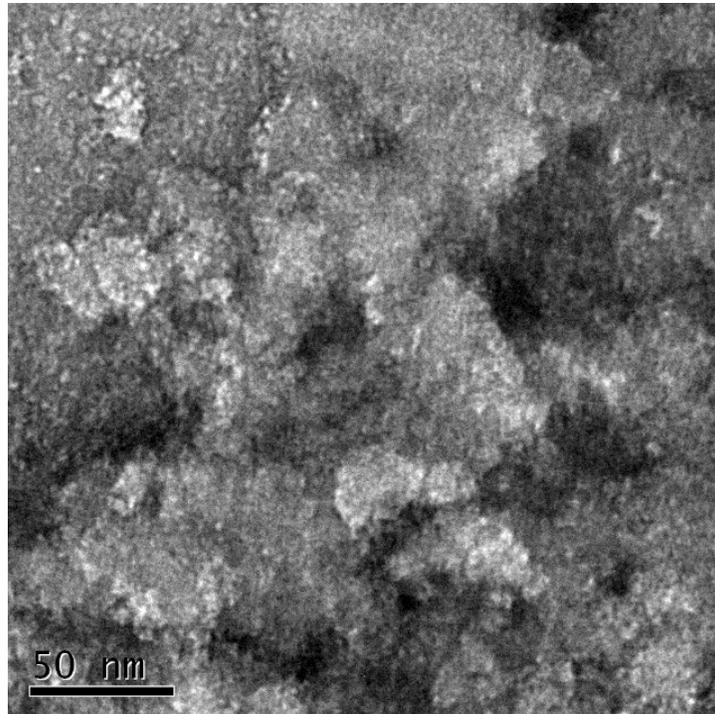


Figura 4.13.- Micrografía obtenidas del ensayo de Cobres en Diclorometano con la fuente de poder

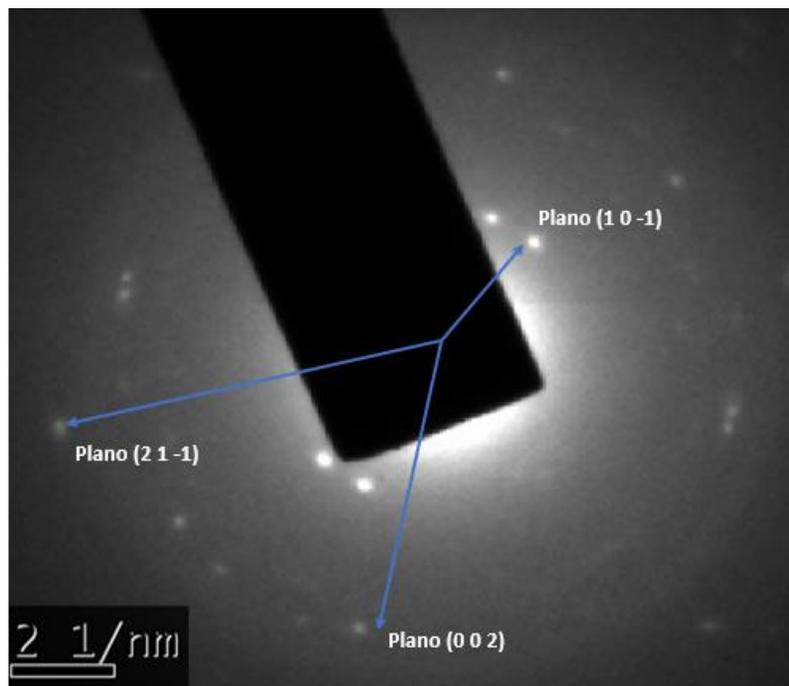


Figura 4.14.- Patrón de Difracción obtenido de Cobres en Diclorometano con la fuente de poder

4.2.1.2 *n*-hexano como disolvente

Se llevaron a cabo ensayos con un tiempo de contacto entre placas de 5 min, utilizando *n*-hexano como medio dispersante y la fuente de poder para generar el arco de plasma. La Figura 4.15 muestra un histograma de frecuencias de los diámetros de nanopartículas obtenidas.

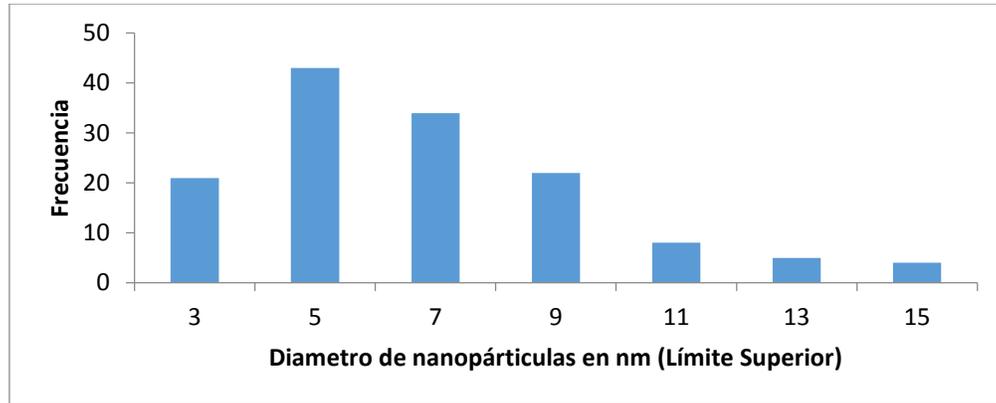


Figura 4.15.- Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Cu sintetizadas mediante la fuente de poder y *n*-hexano

El rango de tamaños es de 3 nm a 15 nm, el diámetro promedio de estos ensayos fue de 5.81 nm con una desviación estándar de 2.89, datos obtenidos de imágenes TEM de 137 partículas medidas. Las Np's obtenidas presentan una forma esferoide, en la Figura 4.16 se muestran dos micrografías obtenidas mediante TEM.

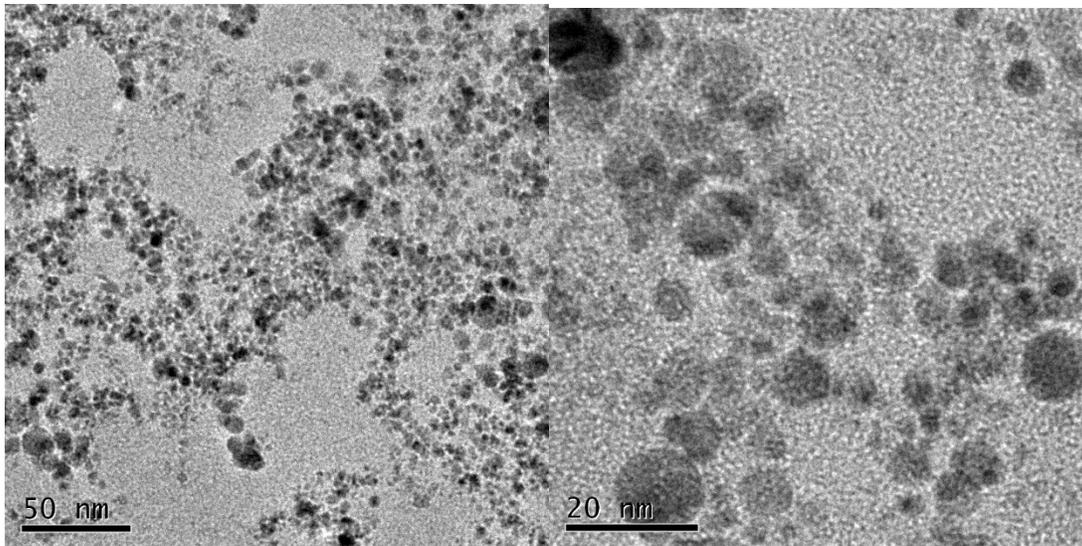


Figura 4.16.- Micrografías de TEM de las NP's en *n*-hexano con la fuente de poder.

Se obtuvo un patrón de difracción de electrones así como una imagen de alta resolución la figura 4.17 muestra ambas. De acuerdo con los datos de la tarjeta JPCDS 00-001-1241 de parámetros cristalográficos, las distancias de los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) corresponden a las mismas de los planos medidos para cobre metálico. En la imagen de alta resolución se pueden observar las distancias características de los planos (1 1 1) y (2 0 0) que son de 0.2080 nm y 0.1081 nm.

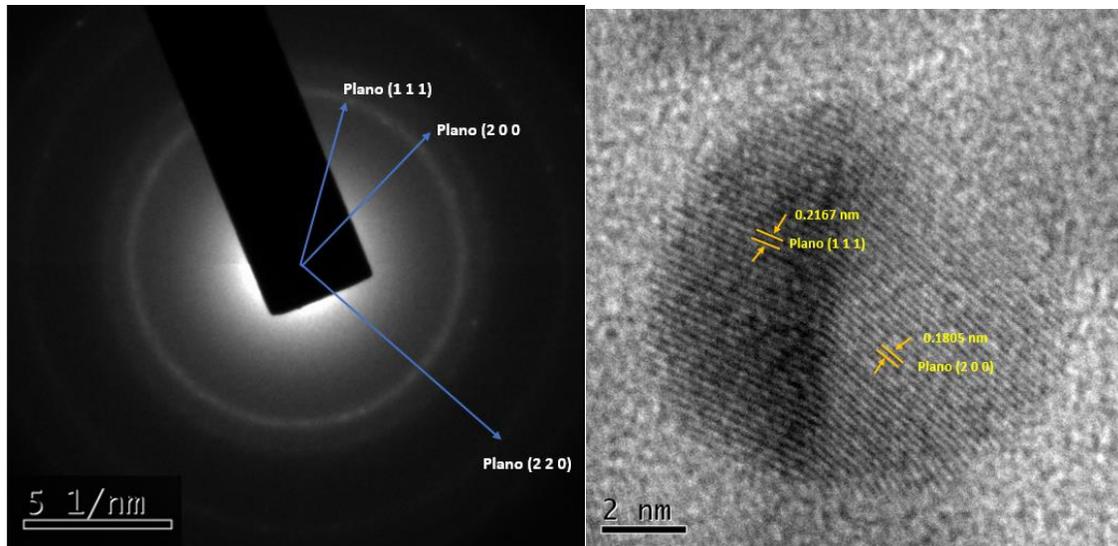


Figura 4.17.- Patrón de difracción de electrones (izq), Imagen de alta resolución con las distancias características de los planos (1 1 1) y (2 0 0) de cobre metálico (der).

4.2.1.3 Agua destilada como disolvente

En la Figura 4.18 se muestra el histograma de los diámetros de NP's obtenidas utilizando agua destilada como disolvente y la fuente de poder para generar plasma, el tiempo de contacto entre las placas de cobre fue de 5 min.

Se puede observar de la Figura 4.18 que se obtuvieron nanoestructuras amorfas.

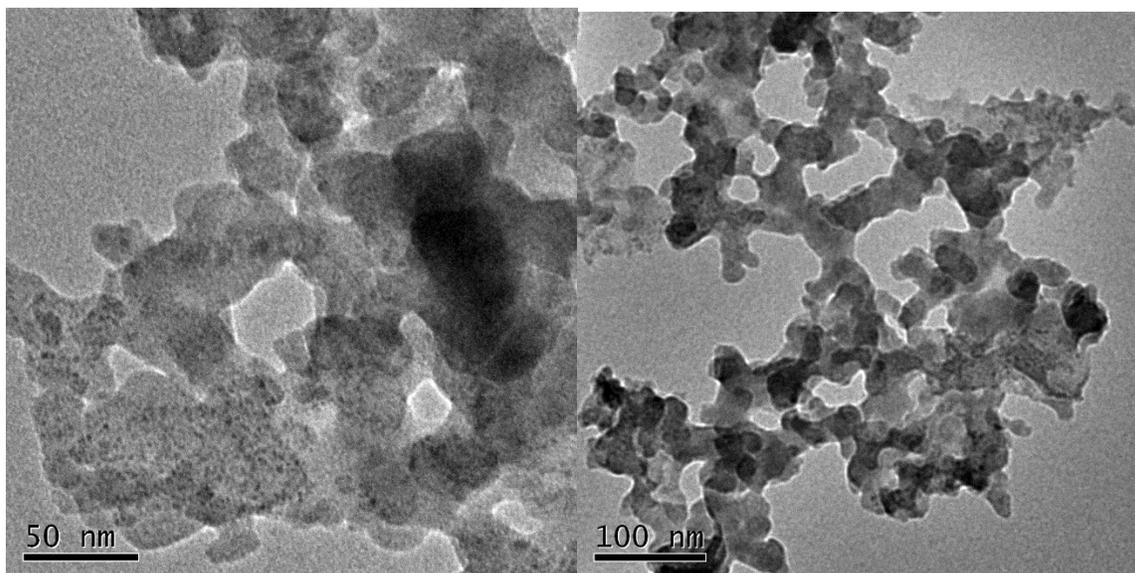


Figura 4.18.- Micrografías de las nanoestructuras obtenidas en agua destilada y con la fuente de poder.

Un patrón de difracción fue obtenido para caracterizar el material de las NP's, el cual resulto ser Oxido de Cobre (Cu_2O) de acuerdo con datos de la tarjeta JPCDS 01-075-1531 de parámetros cristalográficos. Las distancias de los planos (1 1 0) y (1 1 1) corresponden a las mismas que los planos para Oxido de cobre (I).

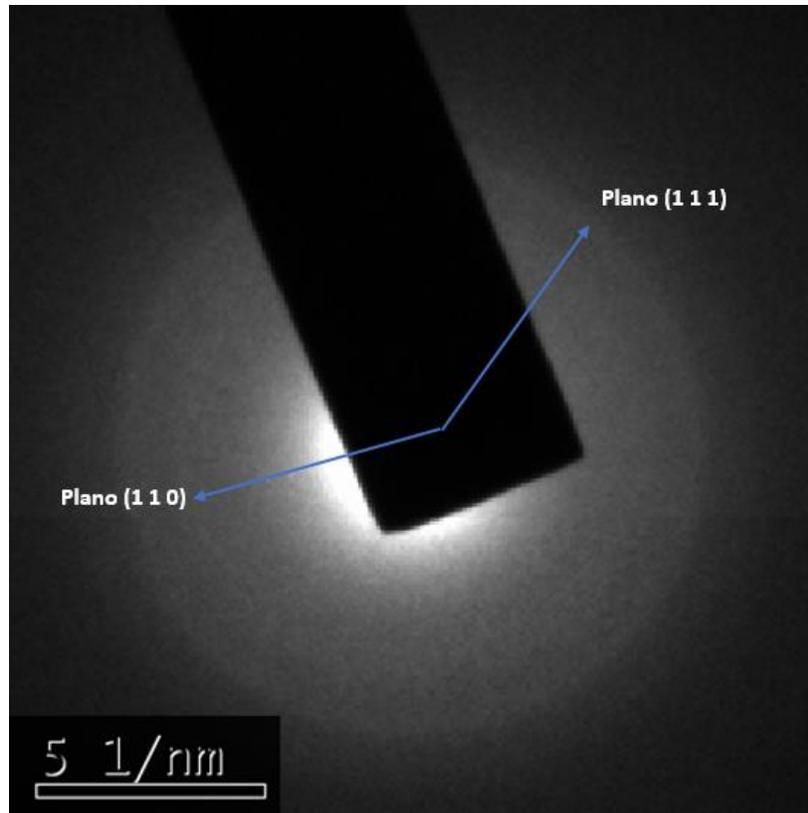


Figura 4.19.- Patrón de Difracción obtenido en agua destilada con la fuente de poder

4.2.2 Obtención de Nanopartículas de cobre mediante plasma pulsado en líquidos utilizando la soldadora.

Siguiendo el procedimiento experimental expuesto en la sección 3.2.1, se sintetizaron nanopartículas de cobre mediante plasma pulsado en líquidos; la generación del arco de plasma fue utilizando una soldadora, el tiempo de contacto entre placas fue de 2.5 min. La figura 4.20 muestra un histograma de la distribución de diámetros de las nanopartículas obtenidas utilizando agua destilada como disolvente.

De las imágenes de TEM se midieron 64 partículas donde el rango de tamaños va de 1 nm a 7 nm, el diámetro promedio obtenido fue de 2.75 nm con una desviación estándar de 1.06, la mayoría de las NP's presentan una forma esferoide, la Figura 4.21 muestra una micrografía de las misma.

La Figura 4.22 muestra el patrón de difracción de electrones obtenido para este ensayo, el cual concuerda con el patrón de difracción para Oxido de Cobre (Cu_2O) en los planos (1 1 0), (1 1 1) y (2 0 0).

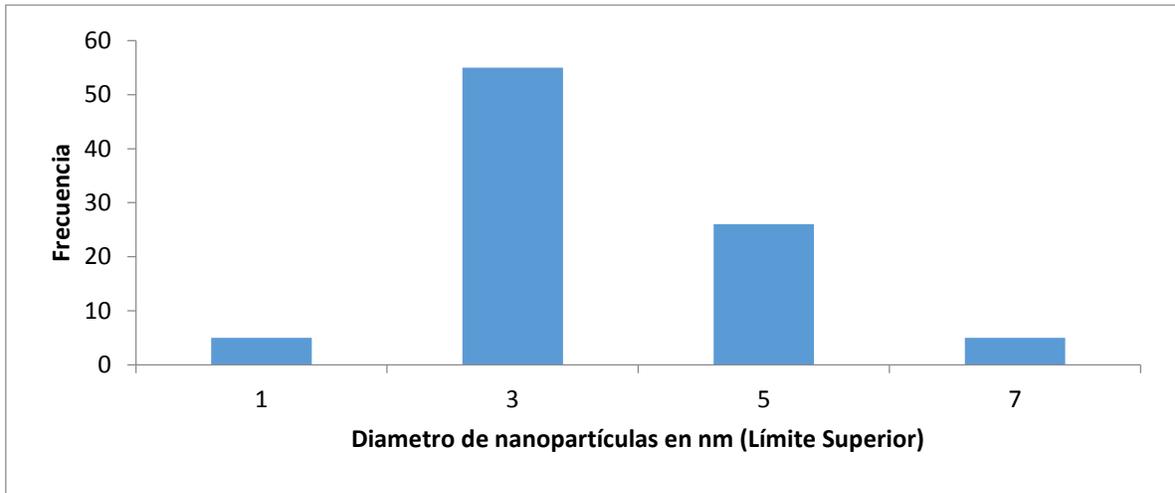


Figura 4.20.- Histograma de frecuencias de los diámetros de NP's de Cu sintetizadas mediante la soldadora y agua destilada.

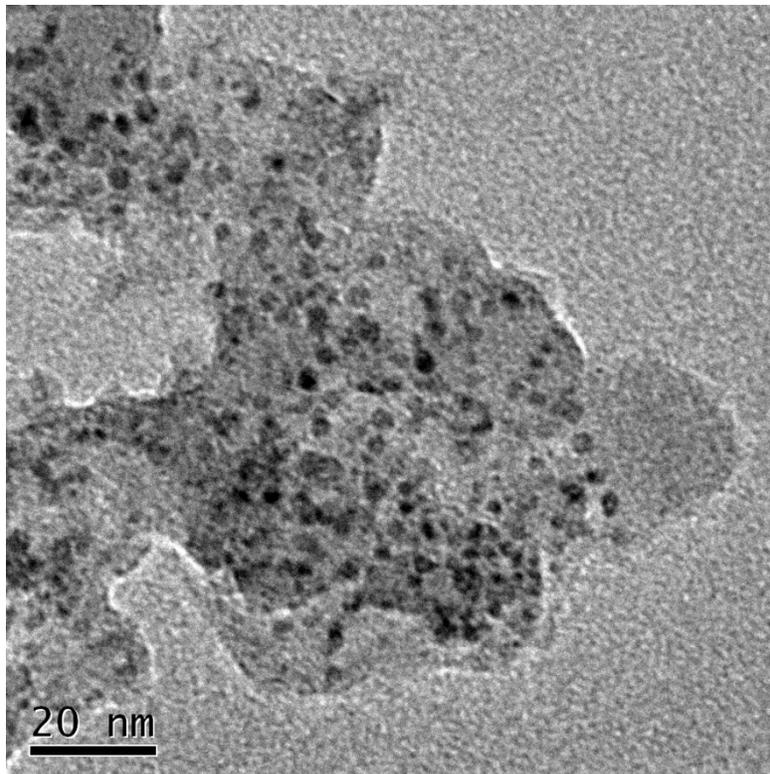


Figura 4.21.- Micrografía de NP's de Cu obtenidas con la soldadora y agua destilada como disolvente

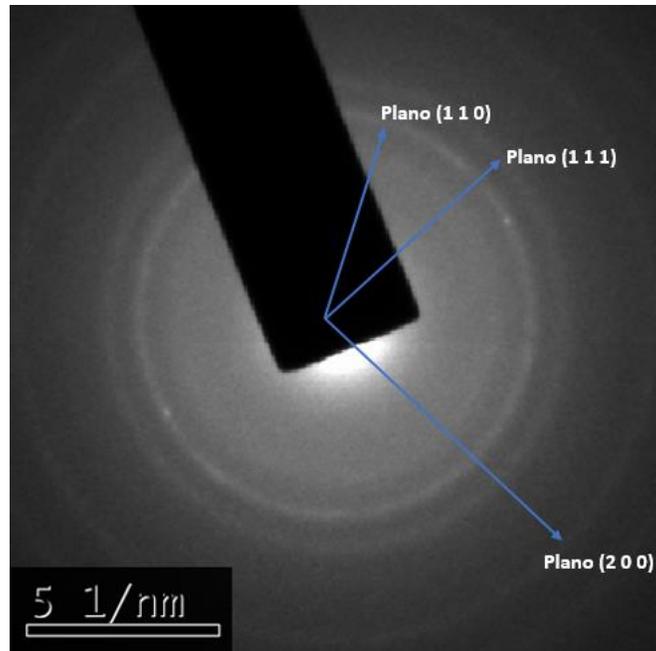


Figura 4.22.- Patrón de Difracción obtenido de Cobre en agua destilada con la soldadora.

4.3.1 Efectos de la fuente de plasma en las características de las NP's de Plata

La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos con la fuente de poder y la soldadora como generador del plasma, ambos en agua destilada como disolvente y a tiempos de 3 minutos y 2.5 minutos para la fuente de poder y soldadora respectivamente.

Tabla 4.1.- Resultados obtenidos con diferentes fuentes de plasma para generar NP's con Plata

	Fuente de Poder	Soldadora
Diámetro promedio (nm)	5.27	9.50
Desviación estándar (nm)	7.31	6.82
Rango de tamaños (nm)	2-30	2-30
Forma de las NP's	Esferoides	Esferoides y ovoides
Material caracterizado	Plata metálica	Plata metálica

Se tiene que el diámetro promedio de las NP's obtenidas es ligeramente menor en aquellas que fueron sintetizadas utilizando la fuente de poder; sin embargo se presentó el mismo rango de diámetros, la dispersión de los tamaños es muy similar para ambos casos con desviaciones estándar muy parecidas, de aquí se puede decir que el efecto que tiene la fuente para producir plasma es muy pequeño, al obtenerse partículas con el mismo tamaño aproximado.

4.3.2 Efectos de la fuente de plasma en las características de las NP's de Cobre

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos utilizando la fuente de poder y la soldadora como fuente generadora de plasma, en ambos casos se utilizó agua destilada como medio dispersante, el tiempo de contacto fue de 5 minutos y de 2.5 minutos para la fuente de poder y la soldadora respectivamente.

Tabla 4.2.- Resultados obtenidos con diferentes fuentes de plasma para generar NP's de Cobre

	Fuente de Poder	Soldadora
Diametro promedio (nm)	-	2.75
Desviación estándar (nm)	-	1.06
Rango de tamaños (nm)	-	1-7
Forma de las NP's	Nanoestructuras amorfas	Esferoides, Ovoides
Material caracterizado	Oxido de Cobre (I)	Oxido de Cobre (I)

El diámetro promedio menor en este caso fue obtenido con la soldadora, ya que con la fuente de poder no se obtuvieron NP's; sin embargo se obtuvo el mismo material, Oxido de Cobre (I).

El mecanismo de formación de las NP's consiste en la formación de átomos individuales por el arco de plasma, la posterior conglomeración de los átomos y la formación de las NP's, entre los pasos de formación de átomos y la conglomeración existe una interacción entre los átomos y el solvente en el que se lleva a cabo la síntesis; en este punto es posible la formación de radicales y especies que pueden ser o no estables, tal es el caso de radicales hidroxilo, radicales oxígeno e hidrogeno [89, 90].

4.3.3 Efectos del solvente en las características de las NP's de Plata

En la Tabla 4.3 se muestra un resumen de los resultados de utilizar diferentes solvente con la fuente de poder, en todos los casos el tiempo de contacto entre placas para generar plasma fue de 3 minutos.

Tabla 4.3 Resultados obtenidos utilizando diferentes solventes en plata y con la fuente de poder

	Agua	n-hexano	Diclorometano
Diámetro medio (nm)	5.27	6.64	23.28
Desviación estándar (nm)	7.31	4.36	10.20
Rango de tamaños (nm)	2-30	2-30	10-50 y mayores
Formas de las NP's	Esferoides	Esferoides	Esferoides y Ovoides
Material caracterizado	Plata metálica	Plata metálica	Cloruro de Plata (I)

Se puede observar que el menor tamaño promedio obtenido corresponde al agua, seguido muy de cerca por el n-hexano, con un diámetro muy similar al obtenido con agua destilada y con un rango igual de distribución de tamaños, así como formas esferoides y plata metálicas en las NP's, si bien, se presentó una menor desviación estándar empleando n-hexano; sin embargo, el caso del Diclorometano es muy diferente, cuyo diámetro promedio fue muy superior a los otros dos disolventes así como un rango de tamaños más amplio y una desviación estándar mayor, lo cual indica una mayor polidispersión con el Diclorometano, además de que se obtuvo Cloruro de Plata

El Diclorometano es susceptible de poder formar radicales cloro, que pueden interactuar con los átomos de plata formados durante la formación de los átomos individuales y formar así cloruro de plata, el cual resulta ser más estable que el óxido de plata. El n-hexano resulta más difícil

formar radicales carbono y formar Carburo de Plata, mientras que la formación de radicales hidroxilo y oxígeno resulta más fácil, la plata no tiene tanta afinidad por el oxígeno como la puede tener por el cloro [24, 95-99]. La Figura 4.23 muestra los posibles mecanismos de formación de las NP's de Plata en los diferentes solventes [89].

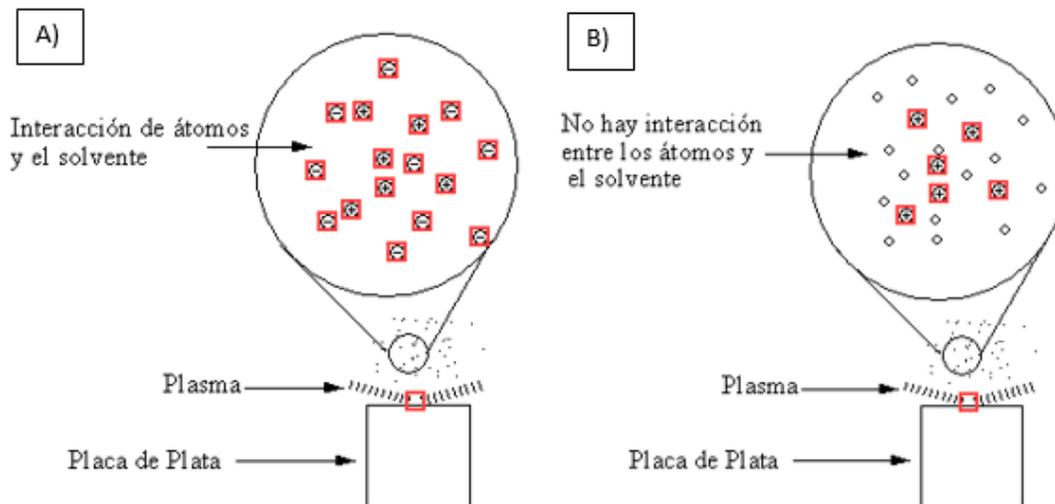


Figura 4.23.- Posibles mecanismos de la formación de NP's con plata, la fuente de poder y los diferentes solventes. A) Mecanismo en Diclorometano, B) Mecanismo en agua destilada y n-hexano.

4.3.4 Efectos del disolvente en las características de las NP's de Cobre

La Tabla 4.4 muestra un resumen de los resultados obtenidos con el cobre, la fuente de poder y los diferentes solvente empleados. En todos los casos, el tiempo de contacto entre placas para generar plasma fue de 5 minutos.

Tabla 4.4.- Resultados obtenidos utilizando diferentes solventes en cobre y con la fuente de poder

	Agua	n-hexano	Diclorometano
Diametro promedio (nm)	No se obtuvieron NP's	5.81	No se obtuvieron NP's
Desviación estándar (nm)	-	2.89	-
Rango de tamaños (nm)	-	3-15	-
Formas de las NP's	-	Esférica	-
Material caraterizado	Oxido de Cobre (I)	Cobre	Cloruro de Cobre (II)

El n-hexano fue el único disolvente en el que se produjeron NP's. Para el caso del Diclorometano y agua destilada no se obtuvieron NP's, ya que las estructuras observadas no presentaban forma alguna de nanopartículas; sin embargo se observaron estructuras de tamaños mayores a 50 nm (ver Figura 4.13), lo cual puede indicarnos que se producen estructuras que no se pueden considerar nanopartículas, con la plata y la fuente de poder, empleando Diclorometano también se obtuvo el mayor diámetro promedio así como una gran dispersión de los tamaños.

Adicionalmente, los materiales obtenidos con los diferentes solventes fueron distintos, empleando agua destilada se obtuvo óxido de cobre (Cu_2O), como ya se mencionó anteriormente, el plasma puede generar radicales hidroxilo y oxígeno, que pueden interactuar con los átomos de cobre que se desprenden al contacto con el plasma [24, 95, 97, 99]. Con el Diclorometano sucede algo similar, la formación de radicales cloro se propicia por el plasma, mientras que la interacción de los átomos de cobre ionizados con los radicales cloro puede dar lugar a la formación de especies compuestas de cloro y cobre, como es el caso que se tiene ya que el material caracterizado fue cloruro de cobre (II). Para n-hexano se obtuvo el menor tamaño, la menor dispersión y las NP's sintetizadas fueron caracterizadas como NP's de cobre metálico, en n-hexano se dificulta la formación de radicales que puedan interactuar con el cobre y formar especies diferentes al cobre metálico. Hyeon Jin et al, han reportado que el uso de diferentes solventes juega un papel importante en la formación de las NP's ya que puede influir en el tipo de material del que van a estar compuestas las NP's [24, 96, 98]. La figura 4.24 muestra el posible mecanismo de la formación de las NP's con el cobre, la fuente de poder y los diferentes solventes.

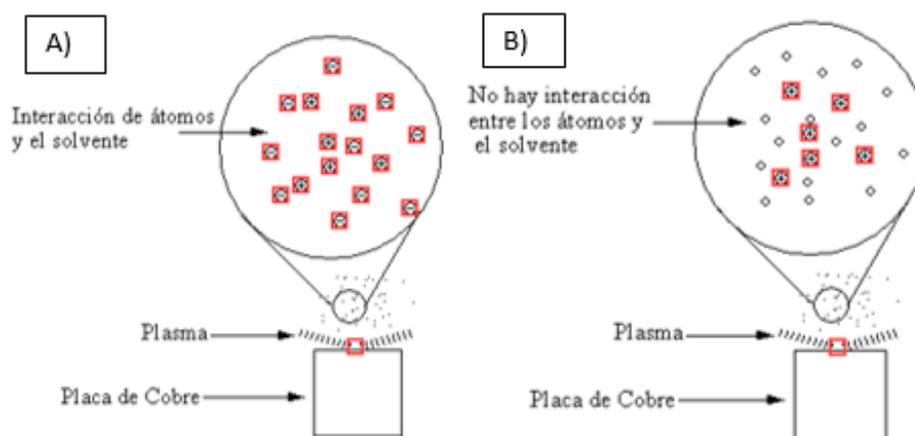


Figura 4.24.- Posibles mecanismos de la formación de NP's con cobre, la fuente de poder y los diferentes solventes. A) Mecanismo con Cobre, Agua destilada y Diclorometano, B) Mecanismo con Cobre y n-hexano.

4.4 Obtención y caracterización del compuesto, Sílica Mesoporosa Ordenada (OMS), funcionalizada con nanopartículas metálicas.

El soporte de las nanopartículas consistió en sílica mesoporosa ordenada (OMS por sus siglas en inglés) que fue sintetizada de acuerdo al método descrito en la sección 3.1, la Figura 4.25 muestra un par de micrografías de SEM de la sílica que se obtuvo.

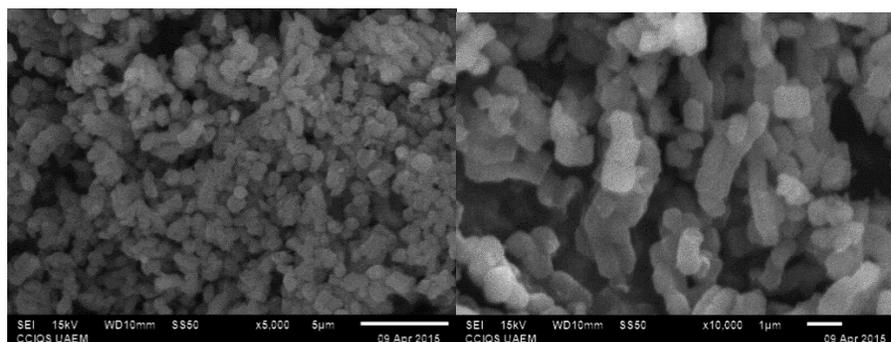


Figura 4.25.- Micrografías de OMS, Aumento de 5,000X (izq), Aumento de 10,000X (der).

De la figura 4.25 se puede observar que la sílica mesoporosa está constituida por estructuras que asimilan microtúbulos, los cuales tienen poros con un diámetro entre 2 y 30 nm [100, 101].

4.4.1 Funcionalización con Nanopartículas de Plata

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.2 se realizó la síntesis del compuesto, funcionalizando la OMS con NP's de Plata, la Figura 4.26 muestra una imagen de la Sílica ya funcionalizada con las NP's; sin embargo no se aprecian las NP's ya que la resolución del Microscopio de Barrido no permite su visualización. Las NP's de Plata que fueron sintetizadas en agua destilada, con la fuente de poder.

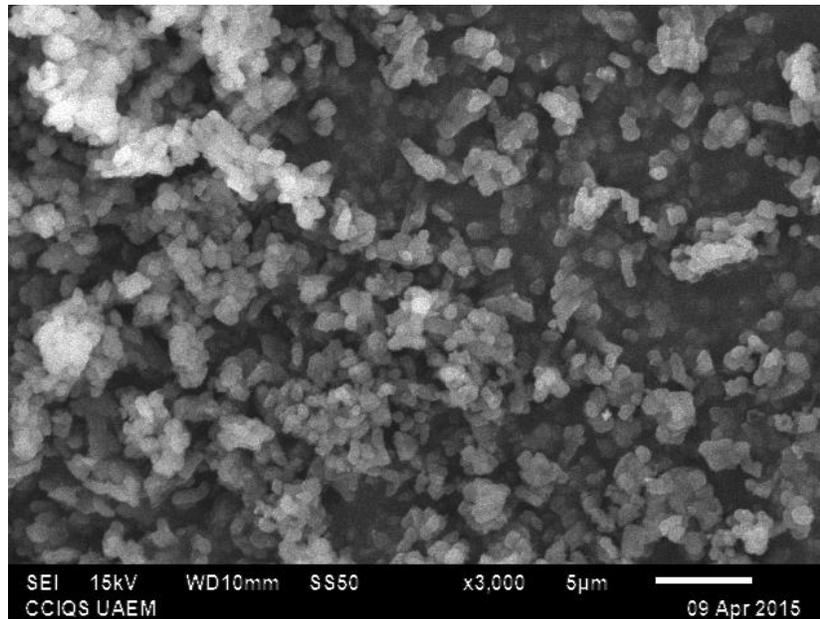


Figura 4.26.- Micrografía de SEM de la Sílica Mesoporosa funcionalizada con NP's de Plata

Adicionalmente se llevó a cabo un análisis por EDS para determinar la presencia del metal, la Figura 4.27 muestra el espectro obtenido y una micrografía, del punto donde el espectro fue tomado.

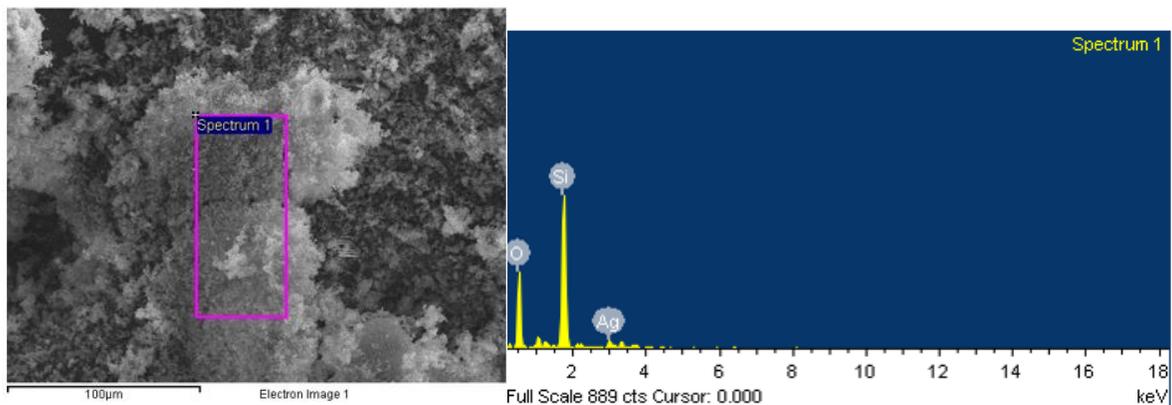


Figura 4.27.- Micrografía de Sílica Mesoporosa funcionalizada con NP's de Ag (arriba), espectro del análisis por EDS obtenido (abajo)

De la Figura 4.27 se pueden observar los picos para Silicio, Oxígeno y Plata, en donde el Silicio y el Oxígeno son los elementos que componen a la Sílica Mesoporosa, el pico de la Plata corresponde a las NP's que fueron agregadas y con las cuales se pretende funcionar la Sílica. [102-105].

4.4.2 Funcionalización con Nanopartículas de Cobre

De acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.2.2 se realizó la síntesis del compuesto, funcionalizando la OMS con NP's de Cobre, la Figura 4.28 muestra una imagen de la Sílica ya funcionalizada con las NP's; sin embargo las NP's no pueden apreciarse, debido a la resolución del Microscopio de Barrido. Las NP's de Cobre fueron sintetizadas en n-hexano con la fuente de poder.

Un análisis por EDS se llevó a cabo para determinar la composición elemental del compuesto, así como el porcentaje en peso de cada componente. La Figura 4.29 muestra una micrografía y el espectro obtenido.

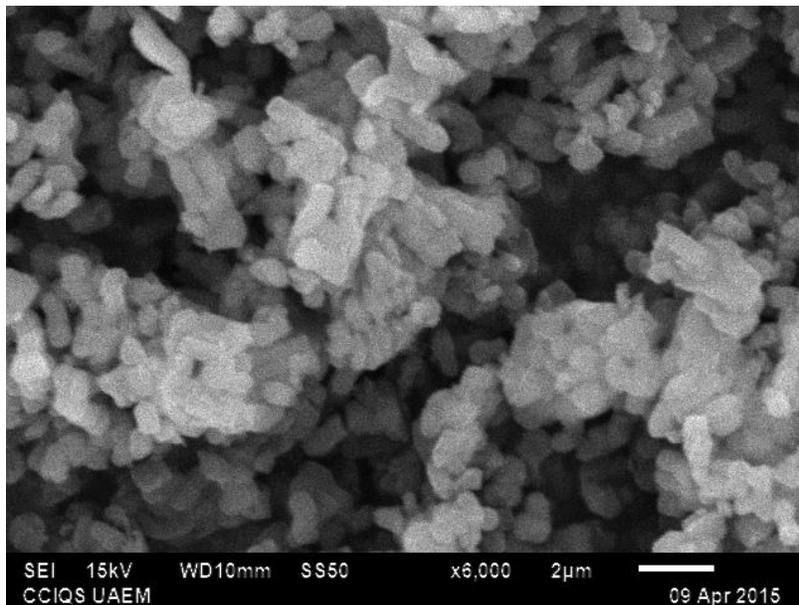


Figura 4.28.- Micrografía de SEM de la Sílica Mesoporosa funcionalizada con NP's de Cobre

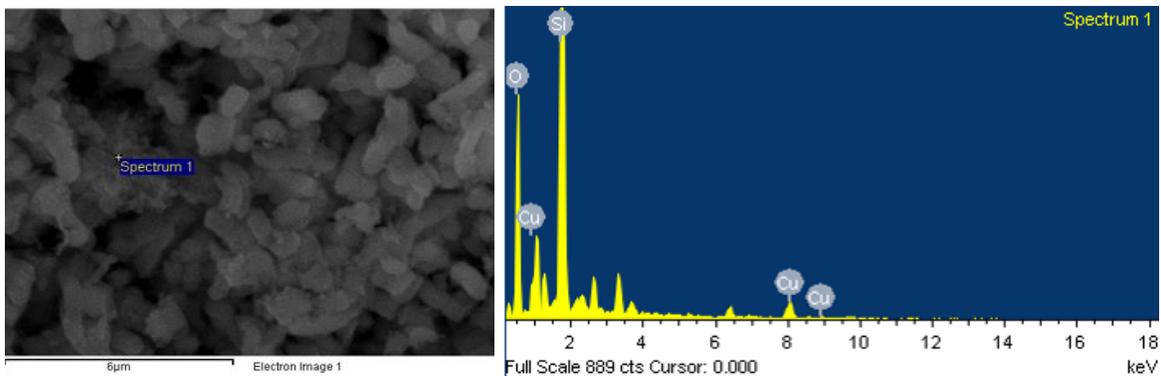


Figura 4.29.- Micrografía de Sílica Mesoporosa funcionalizada con NP's de Cu (arriba), espectro del análisis por EDS obtenido (abajo).

De la Figura 4.29 se pueden observar los picos para Silicio, Oxígeno y Cobre; el pico del Cobre corresponde a las NP's que fueron agregadas y con las cuales se pretende funcionar la Sílica [102-105].

Capítulo 5. Conclusiones

Una vez analizados los resultados se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- ❖ La fuente generadora de plasma tiene poco efecto en el tamaño y forma de las nanopartículas de Plata, ya que se obtuvo el mismo rango de tamaños y una desviación estándar muy similar (ver Tabla 4.1); sin embargo, el diámetro promedio obtenido con fuente de poder fue ligeramente menor al obtenido con la soldadora.
- ❖ En cobre, la fuente generadora de plasma tiene un efecto marcado, ya que no se obtuvieron NP's utilizando la fuente de poder, esto tal vez debido a que la fuente de poder no suministró la energía necesaria para la formación de nanoestructuras, lo cual si sucedió con la soldadora (ver Tabla 4.2).
- ❖ El disolvente empleado con plata, tiene pocos efectos en el tamaño y la forma, la distribución de tamaños y la desviación estándar, los cuales fueron similares en dos de los tres solventes empleados (agua y n-hexano ver Tabla 4.3); sin embargo, el efecto más notable fue la formación de Cloruro de plata (I) al utilizar diclorometano, el cual también mostró un efecto en el tamaño, resultado ser el solvente en el cual se obtuvo la mayor dispersión y tamaño en NP's de los tres.
- ❖ La formación de Cloruro de Plata puede deberse a que el diclorometano permitió la formación de especies radicales de cloro, las cuales al interactuar con átomos de plata formaron Cloruro de Plata (I).
- ❖ En el cobre, el disolvente tuvo efectos importantes en el tamaño y el material obtenido en NP's; en cuanto al tamaño solo se obtuvieron NP's de cobre empleando n-hexano con un diámetro promedio de 5.81 nm y una desviación estándar de 2.89 (ver Tabla 4.4), utilizando agua destilada se obtuvo Oxido de Cobre (I) y Cloruro de Cobre (II) con el diclorometano como disolvente.
- ❖ La formación de diversas especies de cobre en diferentes disolventes puede deberse a que el mismo disolvente permite que se formen especies reactivas como radicales cloro, oxígeno e hidroxilo, los cuales interactúan con el cobre formando compuestos estables.
- ❖ Empleando agua destilada en cobre y la fuente de poder se obtuvieron redes de nanoestructuras, las cuales no pueden ser consideradas como NP's, estando compuestas de Oxido de Cobre (I).
- ❖ La formación de óxidos en el cobre puede deberse a que este es más reactivo que la plata, la cual no formó especies estables de óxidos.
- ❖ Se soportaron NP's de cobre y plata en Sílica Mesoporosa Ordenada, encontrándose los picos característicos de estos elementos en los análisis por EDS que se llevaron a cabo en sílica funcionalizada con NP's de dichos elementos (ver Figuras 4.28 y 4.29).

Anexo: Datos experimentales

A continuación se presentan los datos experimentales obtenidos, donde M_t es la masa perdida por los electrodos y se considera que es la misma masa de nanopartículas en solución. Con estos datos se obtuvo la velocidad de pérdida de masa de los electrodos que fue reportada en la sección 4.1 y 4.2, todos los datos se tomaron empleando agua destilada.

Datos experimentales para Plata y la soldadora

Plata		
Ensayo	Mt (g)	Tiempo (s)
1	0.0317	150
2	0.1446	105

Datos experimentales para Plata y la fuente de poder

Plata		
Ensayo	Mt (g)	Tiempo (s)
1	0.0024	300
2	0.0475	240
3	0.0349	120
4	0.065	30
5	0.0209	30
6	0.0262	60
7	0.0101	90

Datos experimentales para Cobre y la soldadora

Cobre		
Ensayo	Mt (g)	Tiempo (s)
1	0.0463	600
2	0.036	600
3	0.0168	60
4	0.0568	90
5	0.0232	90
6	0.0794	60
7	0.2175	120
8	0.0043	120
9	0.0059	75
10	0.0107	180
11	0.0104	10
12	0.0048	10
13	0.0074	120

Datos experimentales para Cobre y la fuente de poder

Cobre		
Ensayo	Mt (g)	Tiempo (s)
1	0.0026	120
2	0.0029	84
3	0.0105	150
4	0.0127	190
5	0.0216	232
6	0.0014	180
7	0.0221	300
8	0.0049	120
9	0.0212	272
10	0.0036	60
11	0.0036	120
12	0.0114	180
13	0.0229	300
14	0.0114	180
15	0.0167	240
16	0.0175	300
17	0.0322	300
18	0.0182	300
19	0.0113	120
20	0.0058	120
21	0.0052	90
22	0.0057	90
23	0.0038	120
24	0.0088	150
25	0.0093	180
26	0.0147	210
27	0.015	240
28	0.0231	270
29	0.0144	300
30	0.0144	180

Bibliografía

- [1] Martín Gago, J. Ángel (Coordinador). "Nano ciencia y Nanotecnología" 1° Edición, FECYT, Madrid España, 2009.
- [2] N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [3] Takeuchi, Naboru. "Nano ciencia y Nanotecnología: La construcción de un mundo mejor átomo por átomo". 1° Edición, Fondo de Cultura Económica, México, 2009.
- [4] Lancha Marti, J. Manuel. "Diccionario de Ciencias Naturales y Usos Etimológicos" 4° Edición, Siglo Veintiuno Editores, México, 2006.
- [5] Consulta electrónica realizada el 27-May-16, disponible en: <http://www.gaiaciencia.com/2015/02/que-es-la-nanotecnologia/>
- [6] Ramsden, Jeremy. "Essentials of Nanotechnology", 1° Edition, Ventus Publishing ApS, UK, 2009.
- [7] Díaz del Castillo Rodríguez, Felipe. "Introducción a los Nanomateriales" Lecturas de Ingeniería, UNAM, México, 2012.
- [8] Castro Smirnov, Fidel A. "Nanotecnología, Cultura y Sociedad: Ética y desarrollo sostenible" Universidad de Ciencias Informáticas, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- [9] E. Giersch, Christopher. "CK-12 21st Century Physics Flexbook: A compilation of Contemporary and Emerging Technologies" 1° Edition, Flexbook Plataforma ®, USA, 2014.
- [10] Booker, Richard; Boysen, Earl. "Nanotechnology for dummies" 1° Edition, Wiley Publishing, Inc; USA, 2005.
- [11] Consulta electrónica realizada el 15-Mar-15, disponible en: <http://www.simplimentecarbono.blogspot.mx/2011/09/nanotubos-y-fulerenos.html>
- [12] Demi Sezer, Ali. "Application of Nanotechnology in Drug Delivery" 1° Edition, InTech Publications, USA, 2014.
- [13] Elices Calafat, Manuel. "Nanomateriales" Vol. 97, No. 2, Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Madrid, España, 2003.
- [14] Roldan, M. V; Frattini, A. L; De Sanctis, O. A; Pellegrini, N. S. "Nanopartículas metálicas con diversas formas" Anales AFA, Vol. 17, Numero 217, La Plata, Argentina, 2005.
- [15] Xie, Jianping; Yang Lee, Jim; C. Wang, Daniel I; Peng Ting, Yen. "Silver nanoplates: From Biological to Biomimetic synthesis" ACS Nano, Vol. 1, No. 5, USA, 2007.

- [16] Sojourn, A. "Nanomaterials" 1° Edition, B. Viswanathan of the National Center for Catalytic Research, Madras Chennai, India, 2006.
- [17] Abbass A; Hashim. "The Delivery of Nanoparticles" 1° Edition, InTech Publications, USA, 2012.
- [18] Mackowski, Sebastian. "Smart Nanoparticles Technology" 1° Edition, InTech Publications, USA, 2012.
- [19] Ponce Varela, M. Guadalupe. (2011) "*Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni y NiMo en medio acuoso*" Tesis de Posgrado. Altamira, Tamaulipas, México. Centro de Investigación en Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional-Unidad Altamira.
- [20] López Téllez, G; Morales Luckie, R. A; Olea Mejía, O. F; Sánchez Mendieta, V; Trujillo Reyes, J; Varela Guerrero, V. y Vilchis Néstor, A. R. "Nanoestructuras metálicas" 1° Edición, Editorial Reverté, México DF, 2013.
- [21] Medrano Sandonas, L. R. (2012) "*Influencia del desorden sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas de nano-partículas mono-metálicas de Cu y Ag*" Tesis de Posgrado. Lima, Perú. Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- [22] J. Klabunde, Kenneth. "Nanoscale Materials in Chemistry" 1° Edition, Wiley & Sons, Inc., Publication. Canada, 2001.
- [23] Wilson, M; Kannangara K; Smith, G; Simmons, M. & Raguse, B. "Nanotechnology: basic science and emerging technologies" 1° Edition, Chapman & Hall/CRC, Australia, 2002.
- [24] Rayner-Canham, Geoff. "Química Inorgánica descriptiva" 2° Edición, Pearson Prentice Hall, México, 2000.
- [25] Chang, Raymond. "Química" 10° Edición, McGraw Hill, México, 2010.
- [26] Pokropivny, V; Lohmus, R; Hussainova, I; Pokropivny, A; Vlassov, S. "Introduction to Nanotechnology and Nanomaterials" 1° Edition, University of Tartru, Physics Department, Ukraine, 2007.
- [27] L. McCabe, W; C. Smith, J; Harriot, P. "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química" 7° Edición, McGraw Hill, México, 2007.
- [28] Gonsalves, K. E; Rangarajan, S. P; Wang, J. "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology" Vol. 1, Academic Press, USA, 2000.
- [29] Torres Castro, A; López Cuellar, E; García Loera, A; Ortiz Méndez, U. y Yacamán, J. M. "Elaboración de Nanopartículas metálicas y bimetálicas por desbastado iónico" Ingenierías, Vol. 11, No. 40, 2008.
- [30] Cakmak, C. & White, I. H. "Ion beam and chemically assisted ion beam etching of InP with anisotropic and smooth surfaces" Semiconductor Science and Technology, Vol. 16, No. 11, 2001.

- [31] Zanella, Rodolfo. "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño" *Mundo Nano*, Vol. 5, No. 1, 2012.
- [32] Menéndez Manjón, A; Wegener, P; Barcikowski, S. "Transfer-Matrix Method for Efficient Ablation by Pulsed Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids" *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 10, No. 115, 2011.
- [33] Werner, D; Hashimoto, S. "Improved Working Model for Interpreting the Excitation Wavelength- and Fluence-Dependent Response in Pulsed Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles" *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 10, No. 115, 2011.
- [34] Antoaneta Bratescu, M; Sung-Pyo, C; Takai, O; Saito, N. "Size-Controlled Gold Nanoparticles Synthesized in Solution Plasma" *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 10, No. 115, 2011
- [35] Plieth, W; Dietz, H; Anders, A; Sandmann, G; Meixner, A; Weber, M. & Knepe, H. "Electrochemical preparation of silver and gold nanoparticles: Characterization by confocal and Surface enhanced Raman microscopy" *Surface Science*, Vol. 10, No. 597, 2005.
- [36] Starowicz, M; Stypula, B. & Banas, J. "Electrochemical synthesis of silver nanoparticles" *Electrochemical Communications*, Vol. 8, No. 11, 2006.
- [37] Nasretdinova, G. R; Fazleeva, R. R; Mukhitova, R. K; Nizameev, I. R; Kadirov, M. K; Ziganshina, A. Y. & Yanilkin, V. V. "Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution" *Electrochemical Communications*, Vol. 8, No. 50, 2015.
- [38] Ueda, M; Dietz, H; Anders, A; Meixner, A; Knepe, H. & Plieth, W. "Double-pulse technique as an electrochemical tool for controlling the preparation of metallic nanoparticles" *Electrochimica Acta*, Vol. 3, No. 48, 2002.
- [39] Scheludko, A; Todorova, M; *Bull. Acad. Bulg. Sci. Phys.* Vol. 3, No. 61, 1952.
- [40] Khanna, P. K; Gaikwad, S; Adhyapak, P. V; Singh, N. & Mrimuthu, N. "Synthesis and characterization of copper nanoparticles" *Materials Letters*, Vol. 3, No. 61, 2007.
- [41] Lv, W; Tian, J; Deng, N; Wang, Y; Zhu, X. & Yao, X. "Dual-immobilized copper catalyst: carbon nitride-supported copper nanoparticles catalyzed oxidation of propargyl alcohols" *Tetrahedron Letters*, Vol. 13, No. 56, 2015.
- [42] Kruk, T; Szczepanowicz, K; Stefanska, J. & Socha, R. P. "Synthesis and antimicrobial activity of monodisperse copper nanoparticles" *Colloid and surfaces B: Biointerfaces*. Vol. 14, No. 128, 2015.
- [43] Bashir, O; Hussain, S; Al-Thabaiti, S. A. & Kahn, Z. "Synthesis, optical properties, stability and encapsulation of Cu-nanoparticles" *Spectrochimica Acta A*. Vol. 16, No 140, 2015.
- [44] Suramwar, N. V; Thakare, S. R. & Khaty N. T. "One pot synthesis of copper nanoparticles at room temperature and its catalytic activity" *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 2, No. 30, 2012.

- [45] Cheng, L; Mashimo, T; Omurzak, E; Okudera, H; Iwamoto C. & Yoshiasa, A. "Pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles synthesized by pulsed plasma in liquids" *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 10, No. 115, 2011.
- [46] Lee, H; Park, S. H; Kim, S. J; Park, Y. K; Kim, B. H. & Jung, C. S. "Synthesis of a tin and tin oxide nanoparticles using liquid phase plasma in an aqueous solution" *Microelectronic Engineering*, Vol. 15, No. 126, 2014.
- [47] Ponraj, S. B; Chen, Z; Hua Li, L; Suryanarayanan S. J; Rajmohan, G. D; Johan du Plessis, A; Sinclair, J; Chen, J; Wang, X; Kanwar, J. R & Dai, J. X. "Fabrication of Boron Nitride Nanotube–Gold Nanoparticle Hybrids Using Pulsed Plasma in Liquid" *Langmuir*, Vol. 10, No. 30, 2014.
- [48] Omurzak, E; Mashimo, T; Sulaimankulova, S; Takebe, S; Chen, L; Abdullaeva, Z; YudaiOishi, C; Okudera, H & Yoshiasa, A. "Wurtzite-type ZnS nanoparticles by pulsed electric discharge" *Nanotechnology*, Vol. 2, No. 22, 2011.
- [49] Abdullaeva, Z; Omurzk, E; Iwamoto, C; Gannapathy, H. S; Sulaimankulova, S; Cheng, L. & Mashim, T. "Onion-like carbon-encapsulated Co, Ni, and Fe magnetic nanoparticles with low toxicity synthesized by a pulsed plasma in a liquid" *Carbon*, Vol. 1, No. 50, 2012.
- [50] Alagarasi, A. "Introduction to nanomaterials" 1° Edition, University Academic Press, New York, USA, 2011.
- [51] Fuentes, S. y Díaz, G. "Catalizadores, ¿la piedra filosofal del siglo XX? 3° Edición, Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [52] Consulta electrónica realizada el 15-Mar-15, disponible en: <http://centroandinodereiki.com.ar/las-propiedades-de-la-plata/>
- [53] Consulta electrónica realizada el 15-Mar-15, disponible en: <http://carboninspired.com/blog/>
- [54] Consulta electrónica realizada el 15-Mar-15 disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Cobre#/media/File:NatCopper.jpg>
- [55] Hull, D. "Materiales compuestos" 1° Edición, Editorial Reverté S. A. de C. V; Barcelona, España, 1987.
- [56] Manzano Ramírez, A; Pérez Hermosillo, J. E. y Farah Saldívar, M. "Introducción a los Materiales Compuestos" 1° Edición, Editorial Académica Española, Madrid, España, 2012.
- [57] Chávez Rivas, F; Petranovskii, V. y Zamorano Ulloa, R. "Crecimiento de nanopartículas de cobre en matriz de erionita" *Revista Mexicana de Física*, Vol. 56, No. 4, México, 2010.
- [58] Bo, Cui. "Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications" 1° Edition, InTech Publications, USA, 2011.

- [59] Calister Jr, W. D. "Introducción a la ciencia en Ingeniería de los materiales" 1° Edición, Editorial Reverté S. A. de C. V; México, 2000.
- [60] Flinn, R. A. y Trojan, P. K. "Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones" 1° Edición, McGraw Hill, México, 1979.
- [61] Consulta electrónica realizada en 23 de febrero de 2016, disponible en: <http://es.slideshare.net/mtrodauidmaciasferrer/materiales-mesoporosos-sba15-y-mcm41>
- [62] Ching S. Chen, Yuan T. Lai, Tzu W. Lai, Jia H. Wu, Ching H. Chen, Jyh F. Lee & Hsien M. Kao. "Formation of Cu Nanoparticles in SBA-15 Functionalized with Carboxylic Acid Groups and Their Application in the Water-Gas Shift Reaction" ACS Catalysis, Vol. 3, No. 10, 2013.
- [63] Jörg P. Thielemann, Frank Girgsdies, Robert Schlögl & Christian Hess. "Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up" Beilstein Journal of Nanotechnology, Vol. 20. No. 2, 2010.
- [64] Taewook Kang, Seogil Oh, Honggon Kim & Jongheop Yi. "Facile Synthesis of Mesoporous Silica Sublayer with Hierarchical Pore Structure on Ceramic Membrane Using Anionic Polyelectrolyte" Langmuir, Vol. 4, No. 21, 2005.
- [65] Lin Zhang, Yadong Cui, Chunping Zhang, Lei Wang, Hui Wan & Guofeng Guan. "Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid over Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported onto Fe-Incorporated SBA-15" Industrial and Engineering Research, Vol. 12, No. 51, 2012.
- [66] Cahn, R. W. & Lifshin, E. (Editors) "Concise Encyclopedia of Materials Characterization" 1° Edition, Pergamon Press, USA, 1993.
- [67] Díaz Ovando, M. G. (2013) "Obtención de nanopartículas de plata por ablación laser soportadas en hilo de sutura de seda" Toluca de Lerdo, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UAEMex.
- [68] Grundy, P. J. & Jones, G. A. "Electron Microscopy in the Study of Materials" 1° Edition, Edwar Arnold Publishers, London, 1976.
- [69] Alyamani, A. & Lemine, O. M. "Scanning Electron Microscopy" 1° Edition, InTech Publications, USA, 2012.
- [70] Bitter, F. "Corrientes, campos y partículas" 1° Edición, Reverté S. A; México, 1972.
- [71] Goldstein, J; Newbury, D. E; Joy, D. C; Lyman, C. E; Echlin, P; Lifshin, E; Sawyer, L. & Michael, J. R. "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis" 3° Edition, Springer, USA, 2007.
- [72] Williams, D. V. & Carter, C. B. "Transmission Electron Microscopy" 2° Edition, Springer, USA, 2009.
- [73] Sharma, S. K. (Editor) "X-Ray Spectroscopy" 1° Edition, InTech Publications, Croatia, 2012.

- [74] Rubinson, K. A. & Rubinson, J. F. "Análisis Instrumental" 1° Edición, Pearson Educación S. A; Madrid, España, 2001.
- [75] Serwey, R. A. y Jewett Jr, J. W. "Física para Ciencias e Ingeniería Vol. 2" 7° Edición, Cengage Learning, México, 2009.
- [76] Skoog, D. A; Holler, F. J. y Crouch, S. R. "Principios de Análisis Instrumental" 6° Edición, Cengage Learning, México, 2008.
- [77] Birks, L. S. "X-Ray Spectrochemical Analysis" 1° Edition, Interscience Publishers Inc, New York, 1959.
- [78] Fultz, B. & Howe, J. "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials" 4° Edition, Springer, USA, 2012.
- [79] Consulta electrónica realizada el 06-Abr-15, disponible en: <https://www.flickr.com/photos/49086806@N04/4563231830/>
- [80] Consulta electrónica realizada el 23-Mar-15, disponible en: <http://copublications.greenfacts.org/es/lamparas-bajo-consumo/figtableboxes/light-spectrum.htm>
- [81] Consulta electrónica realizada el 06-Abr-15, disponible en: http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/exe%20de%20agosto/leccin_28_microscopia_electrnica_de_transmisin_tem.html
- [82] Consulta electrónica realizada el 06-Abr-15, disponible en: <http://www.uma.es/sme/nueva/Tecnicas.php>
- [83] Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures". *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024–6036.
- [84] Víctor V. G. & Daniel F. Shantz. "Amine-Functionalized Ordered Mesoporous Silica Transesterification Catalysts" *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 10375–10380.
- [85] Consulta electrónica realizada el 18 de julio de 2015, disponible en: <http://www.linio.com.mx/Pieza-de-Soldadora-arco-electrico%2C-corriente-alterna-100A-66457.html>
- [86] Consulta electrónica realizada el 18 de julio de 2015, disponible en: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=80:microscopio-alias&catid=34:labs-alias&Itemid=82
- [87] Consulta electrónica realizada el 18 de julio de 2015, disponible en: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=79&Itemid=81

- [88] Consulta electrónica realizada el 18 de julio de 2015, disponible en: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=81&Itemid=83
- [89] Mendivil Palma, Maria Isabel. (2011) *“Síntesis de nanopartículas de Ag y nanocristales de Sb producidos mediante ablación por Láser Pulsado en un Medio Líquido (PLALM)”* San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.
- [90] Bratescu, Maria Antoaneta; Sung-Pyo Cho; Takai, Osamu & Saito, Nagahiro. “Size-Controlled Gold Nanoparticles Synthesized in Solution Plasma” *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 12, No. 115, 2011.
- [91] Incropera, F. P. & DeWitt, David P. “Fundamentos de Transferencia de Calor” Pearson Prentice Hall, 4° Edición, México, 1999.
- [92] Smith, J. M; Van Ness H. C. & Abbott M. M. “Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química” McGraw Hill, 7° Edición, México, 2007.
- [93] Kern, Donald Q. “Procesos de Transferencia de Calor” Grupo Editorial Patria, 42 reimpresión, México, 2011.
- [94] Consulta electrónica realizada el 03-Feb-16, disponible en: http://www.dow.com/safechem/eu/esp/es/pdfs/TDS_Cloruro_De_Metileno.pdf
- [95] Daniel Werner, Shuichi Hashimoto, Takuro Tomita, Shigeki Matsuo & Yoji Makita *“Examination of Silver Nanoparticle Fabrication by Pulsed-Laser Ablation of Flakes in Primary Alcohols”* *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 10, No. 115, 2008.
- [96] Zijie Yan, Giuseppe Compagnini & Douglas B. Chrisey. *“Generation of AgCl Cubes by Excimer Laser Ablation of Bulk Ag in Aqueous NaCl Solutions”* *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 9, No. 115, 2010.
- [97] D. O. Oseguera-Galindo, A. Martínez-Benítez, A. Chávez-Chávez. G. Gómez-Rosas, A. Pérez-Centeno, M. A. Santana-Aranda. *“Effects of the confining solvent on the size distribution of silver NPs by laser ablation”* Vol. 14, No. 113, 2012.
- [98] Jiménez-Alvarez F. J; Téllez-Jurado L; Ortega-Fernández K. A. *“Uso de solventes orgánicos como dispersantes de molienda para obtener nanopartículas de puzolana natural”* *Superficies y Vacío*, Vol. 4, No. 24, 2011.
- [99] Hyeon Jin Jung & Myong Yong Choi. *“Specific Solvent Produces Specific Phase Ni Nanoparticles: A Pulsed Laser Ablation in Solvents”* *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 12, No. 118, 2014.
- [100] Zhaodong Nan, Meiyun Wang & Bianqing Yan. *“In Situ Investigation on the Formation Mechanism of MCM-41 Mesoporous Silica by Microcalorimetry”* *Journal of Chemical Engineering*, Vol. 54, No. 85, 2009.
- [101] Yonggang Yang, Masahiro Suzuki, Hiroaki Fukui, Hirofusa Shirai & Kenji Hanabusa. *“Preparation of Helical Mesoporous Silica and Hybrid Silica Nanofibers Using Hydrogelator”* *Chemistry and Materials*, Vol. 18, No. 5, 2006.

- [102] Johannes Kobler, Karin Möller & Thomas Bein. *“Colloidal Suspension of Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles”* ACS Nano, Vol. 2, No. 4, 2008.
- [103] Lin Zhang, Yadong Cui, Chunping Zhang, Lei Wang, Hui Wan & Guofeng Guan. *“Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid over Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported onto Fe-Incorporated SBA-15”* Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 10, No. 51, 2012.
- [104] Nassima Kemache, Safia Hamoudi, Joseph Arul & Khaled Belkacemi. *“Activity and Selectivity of Nanostructured Sulfur-Doped Pd/SBA-15 Catalyst for Vegetable Oil Hardening”* Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 9, No. 49, 2010.
- [105] Ching S. Chen, Yuan T. Lai, Tzu W. Lai, Jia H. Wu, Ching H. Chen, Jyh F. Lee & Hsien M. Kao. *“Formation of Cu Nanoparticles in SBA-15 Functionalized with Carboxylic Acid Groups and Their Application in the Water–Gas Shift Reaction”* ACS Catalysis, Vol. 60, No. 3, 2013.