



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARÁ MI GRANDEZA

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
METALURGIA

## SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN ESPUMAS Y MICROEMULSIONES NO ACUOSAS Y SU CARACTERIZACIÓN

Tesis

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO**  
Especialidad Metalurgia

Presenta

**Jesús Gustavo Lugo Preciado**

# Universidad de Sonora

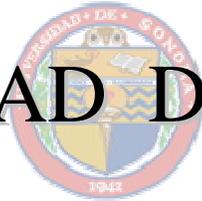
Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**

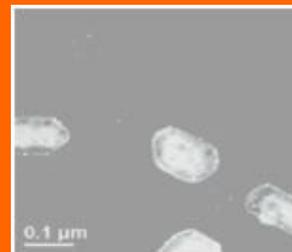
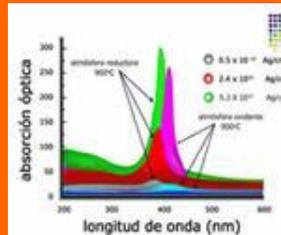
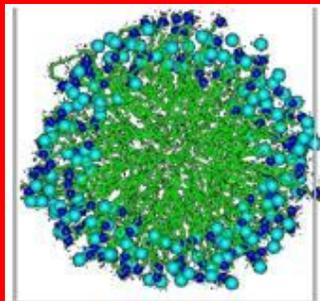
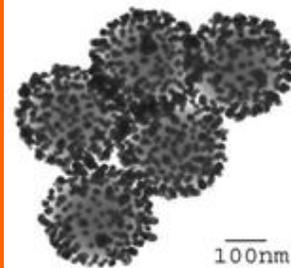
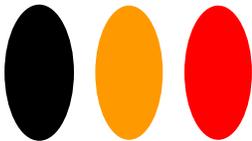


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



## Tesis

Síntesis de Nanopartículas de Plata en Espumas y Microemulsiones No Acuosas y su Caracterización



Lugo Preciado Jesús Gustavo





## APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional:

### **SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN ESPUMAS Y MICROEMULSIONES NO ACUOSAS Y SU CARACTERIZACIÓN**

Presentada por:

**JESÚS GUSTAVO LUGO PRECIADO**

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de:

**Ingeniero Químico**

Especialidad Metalurgia

Fecha

**DRA. JUDITH C. TANORI CORDOVA**

Fecha

**Dr. M. ANTONIO ENCINAS ROMERO**

Fecha

**M.C. J. HUMBERTO CORONADO LÓPEZ**

Fecha

**DR. J. RONALDO HERRERA URBINA**

---

**DR. JESUS LEOBARDO VALENZUELA GARCIA**

**Jefe del Departamento**

## DEDICATORIAS

### **A Dios.**

*Por permitirme cumplir esta meta tan importante en mi vida, por darme salud, por darme una hermosa familia, por darme buenos amigos, por esos momentos tan buenos y aquellos tan malos que me permiten valorar cada día más mi vida.*

### **A Mi Madre.**

*Gracias. Por haberme dado la vida, por inculcar en mi el valor de la honestidad y el esfuerzo, por enseñarme el significado del amor y la alegría.*

*Gracias. Porque sin tu apoyo, sin tu paciencia, sin tus consejos, sin tus gritos, sin tu ejemplo, mi vida simplemente no sería nada.*

*¡Te quiero Mucho!*

### **A Mi Familia.**

*Por que sin su apoyo, sin su fe en mí y sin su cariño no hubiera podido llegar hasta donde he llegado.*

*¡Los quiero mucho!*

### **A Mis Amigos.**

*El camino junto a ustedes no pudo haber sido mejor. Gracias por su apoyo y su cariño. Los Quiero.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a mi Directora de tesis la Dra. Judith Celina Tánori Córdova por guiarme en este trabajo, por su gran paciencia y por todos los conocimientos y experiencia que compartió conmigo a lo largo de esta investigación.

Quiero agradecer también a los miembros del jurado de mi tesis profesional; Dr. Martín Antonio Encinas Romero, M.C. Jesús Humberto Coronado López y al Dr. José Ronaldo Herrera Urbina (DIQM) por su ayuda y sus consejos.

Gracias a todos los maestros del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Son ustedes las personas que nos dan las herramientas y las bases que nos forjan como verdaderos profesionales.

Finalmente, un agradecimiento muy especial a la Dra. María Elisa Martínez B. (DIPM), al Dr. Heriberto Acuña C. (DIFUS), al Dr. Amir D. Maldonado A. (DIFUS) y al M.C. Eduardo A. Larios R. (DIQM), por su colaboración en la elaboración del presente trabajo.

***¡Muchas Gracias!***

## INDICE

<b>INDICE</b> .....	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>viii</b>
<b>CAPITULO I</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2 JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>I.3 OBJETIVOS</b> .....	<b>7</b>
<b>I.3.1 Objetivo General</b> .....	<b>7</b>
<b>I.3.2 Objetivos Particulares</b> .....	<b>7</b>
<b>CAPITULO II</b> .....	<b>8</b>
<b>II.1 MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>9</b>
<b>II.1.1 Nanomateriales y Nanotecnología</b> .....	<b>9</b>
II.1.1.1 Definición y Reseña Histórica .....	9
II.1.1.2 Generalidades .....	11
II.1.1.2.1 Definición y Clasificación .....	11
II.1.1.2.2 Síntesis .....	13
II.1.1.2.3 Propiedades Físicas de Nanomateriales .....	14
II.1.1.3 Nanopartículas de Plata .....	15
II.1.1.3.1 Propiedades Ópticas de las Nanopartículas de Plata .....	15
II.1.1.3.2 Metodologías de Síntesis .....	17
II.1.1.3.3 Aplicaciones .....	20
<b>II.1.2 Fenómenos Superficiales y Materia Blanda</b> .....	<b>22</b>
II.1.2.1 Tensión Superficial .....	22
II.1.2.2 Compuestos Anfifílicos .....	23
<b>II.1.3 Espumas</b> .....	<b>26</b>
II.1.3.1 Generalidades .....	26

II .1.3.2 Estructura .....	27
II .1.3.2.1 Bordos de Plateau .....	27
II .1.3.3 Fenómenos Dinámicos en Espumas.....	28
II .1.3.3.1 Estabilidad .....	28
II .1.3.3.2 Drenaje .....	29
II .1.3.3.3 Colapso.....	29
II .1.3.4 Aplicaciones .....	30
<b>II .1.4 Microemulsiones.....</b>	<b>32</b>
II .1.4.1 Formación .....	32
<b>II .1.5 Mecanismo de síntesis de Nanopartículas en Espumas.....</b>	<b>33</b>
<b>II .1.6 Mecanismo de síntesis de Nanopartículas en Microemulsiones..</b>	<b>34</b>
II .1.6.1 Micelas como Nanoreactores .....	34
II .1.6.2 Factores Determinantes en el Control de la Figura y Tamaño de las Nanopartículas.....	35
II.1.6.2.1 Efecto del Reactor Coloidal en la Figura y Tamaño de la Nanopartícula .....	36
<b>CAPITULO III.....</b>	<b>38</b>
<b>III .1 MATERIALES Y EQUIPO .....</b>	<b>39</b>
<b>III .1.1 Reactivos Principales en la Síntesis de Nanopartículas de Plata.</b> .....	<b>39</b>
<b>III .1.2 Equipo, Material y otros Reactivos de Laboratorio Utilizados.....</b>	<b>40</b>
<b>III .2 MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>41</b>
<b>III .2.1 Composición de la Solución Precursora de la Espuma .....</b>	<b>41</b>
<b>III .2.2 Fabricación de la Solución del Sistema AOT – Etilenglicol .....</b>	<b>42</b>
<b>III .2.3 Eliminación de Humedad del Aire .....</b>	<b>42</b>
<b>III .2.4 Fabricación de la Espuma.....</b>	<b>42</b>
<b>III .2.5 Análisis de la Espuma .....</b>	<b>43</b>
<b>III .2.6 Síntesis de Nanopartículas de Plata .....</b>	<b>43</b>
III .2.6.1 Síntesis en Espumas.....	43
III .2.6.2 Síntesis en las Soluciones Precursoras de la Espuma .....	44

<b>III .2.7 Técnicas de Caracterización.....</b>	<b>44</b>
III .2.7.1 Criofractura.....	44
III .2.7.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	44
III .2.7.3 Espectroscopía UV – Vis.....	44
III .2.7.4 Medición de Conductividad Eléctrica de la Solución Precursora de la Espuma. ....	44
<b>CAPITULO IV.....</b>	<b>47</b>
<b>IV .1 RESULTADOS: INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>48</b>
<b>IV .1.1 Análisis de la Espuma.....</b>	<b>48</b>
IV .1.1.1 Capacidad Espumante y Estabilidad de la Solución .....	48
IV .1.1.2 Conductividad Eléctrica.....	50
IV .1.1.3 Análisis de las Mesofases en el Sistema AOT – Etilenglicol (0.1 fracción mol de AOT). ....	50
<b>IV.1.2 Síntesis en Espumas.....</b>	<b>52</b>
IV.1.2.1 Espectroscopía UV – Vis .....	52
IV.1.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	56
<b>IV .1.3 Síntesis en Microemulsión .....</b>	<b>59</b>
IV .1.3.1 Espectroscopía UV – Vis .....	59
IV .1.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	62
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>68</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>70</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>71</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Escala de Dimensiones [32] .....	<b>12</b>
<b>Figura 2.</b> Espectros UV – Vis de 4 diferentes muestras de nanopartículas de plata en solución [19] .....	<b>16</b>
<b>Figura 3.</b> Esquema representativo de las moléculas que interactúan en el líquido y las fuerzas ejercidas por las moléculas vecinas [32] .....	<b>23</b>
<b>Figura 4.</b> Formula desarrollada de un tensoactivo (Dodecil benceno sulfonato de sodio) [28] .....	<b>24</b>
<b>Figura 5.</b> Esquema representativo de una micela esférica en solución acuosa [32].....	<b>25</b>
<b>Figura 6.</b> Esquema representativo de las diferentes formas que pueden tomar los agregados que conforman una mesofase. a) Membrana (Fase lamelar), b) Sección transversal de una micela cilíndrica, c) Micela esférica [32] .....	<b>25</b>
<b>Figura 7.</b> Forma de las burbujas dependiendo de la cantidad de líquido presente en la espuma. a) Espuma con exceso de líquido (burbujas esféricas), b) Espuma seca (burbujas de forma poliédrica).....	<b>27</b>
<b>Figura 8.</b> Esquema general de una espuma y de un borde de Plateau [32] .....	<b>28</b>
<b>Figura 9.</b> Esquema representativo de la espuma y del nanoreactor para la síntesis de nanopartículas de plata [19] .....	<b>33</b>
<b>Figura 10.</b> Síntesis y extracción de nanocristales [32].....	<b>35</b>
<b>Figura 11.</b> Nanocristales de cobre sintetizados en diferentes fases del sistema agua/surfactante/aceite. a) Nanocristales esféricos sintetizados en micelas inversas, b) Nanocristales cilíndricos y esféricos sintetizados en micelas cilíndricas interconectadas, c) Diferentes figuras sintetizadas en diferentes tipos de micelas [32] .....	<b>36</b>
<b>Figura 12.</b> a) Esquema representativo del tamaño de los agregados que conforman la mesofase (en este caso, esféricas o micelas) en el sistema Aceite/Surfactante/Agua en función	

de la fracción de agua. b) Tamaño de nanopartículas de plata en función del tamaño del nanoreactor [32].	37
<b>Figura 13.</b> Diagrama de bloques representativo de la síntesis de nanopartículas de plata en espumas	45
<b>Figura 14.</b> Continuación del diagrama de bloques representativo de la síntesis de nanopartículas de plata en espumas	46
<b>Figura 15.</b> A) Variación de la altura de la espuma respecto a la fracción mol de AOT. B) Tiempo de colapso de la espuma en función de la fracción mol de AOT	49
<b>Figura 16.</b> Tubos de ensaye conteniendo la solución AOT – Etilenglicol a diferentes concentraciones de AOT después de haber sido agitados 30 segundos en el minivortexer	50
<b>Figura 17.</b> Análisis del sistema AOT – Etilenglicol por medio de criofractura	51
<b>Figura 18.</b> Esquema representativo de la posible estructura de la mesofase del sistema AOT – Etilenglicol (0.1% AOT)	52
<b>Figura 19.</b> Espectros UV – Vis para la síntesis de nanopartículas de plata en espuma	54
<b>Figura 20.</b> Espectro UV – Vis de las nanopartículas de plata precipitadas en acetona sintetizadas en espuma	54
<b>Figura 21.</b> Nanopartículas sintetizadas en espumas (40 minutos de reacción) y precipitadas en acetona. b) Imagen DEAS de nanopartículas de plata sintetizadas en espuma a 40 min de reacción	55
<b>Figura 22.</b> Espuma del sistema AOT – Etilenglicol utilizada para la síntesis de nanopartículas de plata a diferentes tiempos de reacción. a) t = 0 min, b) t = 10 min, c) t = 20 min, d) t = 30 min, e) t = 40 min	55
<b>Figura 23.</b> Las figuras A y B son Imágenes MET tomadas a 50 min de reacción en la espuma. La figura C corresponde a la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas a 50 min de reacción	57
<b>Figura 24.</b> Las figuras A y B son Imágenes MET tomadas a 60 min de reacción en la espuma. La figura C corresponde a la	

distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas a 60 min de reacción. ....	58
<b>Figura 25.</b> Fotografía MET tomada a 40 min de reacción en la espuma. Imagen de una nanopartícula de plata.....	59
<b>Figura 26.</b> Espectros UV – Vis para la síntesis de nanopartículas de plata en la solución precursora de la espuma. ....	60
<b>Figura 27.</b> Espectro UV – Vis de las nanopartículas de plata precipitadas en acetona sintetizadas en microemulsion.....	61
<b>Figura 28.</b> Nanopartículas sintetizadas en la solución precursora de la espuma (90 minutos de reacción) y precipitadas en acetona.....	61
<b>Figura 29.</b> Cambio de coloración de la microemulsión al transcurrir el tiempo de reacción. a) t = 0 min, b) t = 10 min y c) t = 60 min.....	62
<b>Figura 30.</b> Las figuras A y B son Imágenes MET tomadas a 50 min de reacción en la solución precursora de la espuma. La figura C corresponde a la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas a 50 min de reacción. ....	63
<b>Figura 31.</b> Imágenes MET tomadas a 50 min de reacción en la solución precursora de la espuma. Las figuras (a), (b), (c) y (d) muestran la imagen de una nanopartícula de plata. ....	64
<b>Figura 32.</b> Imagen DEAS de nanopartículas de plata sintetizadas en la solución precursora de la espuma a 50 minutos de reacción.....	65
<b>Figura 33.</b> Las figuras A y B son Imágenes MET tomadas a 90 min de reacción en la solución precursora de la espuma. La figura C corresponde a la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas a 90 min de reacción .....	66
<b>Figura 34.</b> Las figuras 22 a), 22 b) y 22 c) muestran la imagen de una nanopartícula de plata sintetizada en solución a 90 minutos de reacción. ....	67

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla I.</b> Reactivos utilizados en la etapa experimental. ....	<b>39</b>
<b>Tabla II.</b> Composición, tiempo de colapso y altura de la espuma fabricada con cada solución. ....	<b>48</b>

## RESUMEN

La preparación de nanopartículas metálicas cobró recientemente gran interés debido a las numerosas e interesantes propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas que exhiben. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas. Es por eso que en los últimos años se han desarrollado distintas técnicas de preparación de nanopartículas tendientes a controlar las características morfológicas del producto obtenido.

En este trabajo describimos la síntesis de nanopartículas de plata con varias formas y tamaños, obtenidas mediante dos métodos de síntesis en sistemas no acuosos; por medio de microemulsiones y de espumas.

El sistema utilizado para la síntesis fue Aerosol OT – Etilenglicol (EG) al cual se suministraron iones de plata a partir de la sal de nitrato de plata en donde por medio de reducción química con hidracina y etilenglicol se forman los nanocrisales.

Los materiales fabricados fueron caracterizados por espectroscopia UV – Vis y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). El sistema AOT – EG se caracterizó por medio de criofractura.

El sistema Aerosol OT – EG presenta antes de la reacción, glóbulos aparentemente en forma de vesículas, en las cuales suponemos que la reacción se desarrolla.

Los resultados muestran la formación de nanopartículas de plata con polidispersidad en tamaño y forma, con un diámetro promedio de 21.01 nm cuando se fabrica en espuma y 14.47 nm cuando se fabrica en la dispersión precursora de la misma.

# **CAPITULO I**

## I.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

La nanotecnología es un nuevo campo o un nuevo dominio científico. Sorprendentemente los materiales o las estructuras a nanoescala poseen nuevas características físicas, además de experimentar nuevos fenómenos físicos.

Estas nuevas características físicas o fenómenos prometen grandes adelantos tecnológicos. Por ejemplo, a nanoescala podemos tener materiales ultraligeros y ultra fuertes, cuando en bulto no lo son. La nanotecnología también promete la posibilidad de crear nanoestructuras con características no convencionales como superconductividad.

Otro aspecto muy importante de la nanotecnología es la miniaturización de instrumentos actuales y nuevos, por ejemplo; sensores y máquinas que podrían curar enfermedades.

La nanotecnología tiene una gama extremadamente amplia de usos en electrónica, óptica, sistemas biológicos, medicina, nuevos materiales, entre otros, y por lo tanto, requiere la formación y la contribución de físicos, químicos, científicos expertos en ciencia de materiales, ingenieros, biólogos moleculares, farmacólogos, entre otros.

Es ya conocido que el tamaño de las nanopartículas juega un papel muy importante en sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas, de ahí la importancia de desarrollar metodologías de síntesis que nos permitan tener control sobre la talla de las mismas y así tener materiales con propiedades deseadas.

La síntesis y manipulación de formas y tamaños de las nanopartículas pueden llevarse a cabo por métodos químicos; como reducción de iones en solución o dispersión [1,2], electroquímicos; como síntesis por medio de electrólisis [3], fotoquímicos; utilizando radiación a diferentes longitudes de

onda para controlar la forma de las nanopartículas [4] o bien, por medio de procesos físicos.

En la Universidad de Sonora se han realizado investigaciones sobre nanopartículas metálicas, como por ejemplo; el estudio teórico y experimental de diferentes mecanismos de síntesis de las mismas, la influencia de diferentes parámetros en sus propiedades y formas, estudio de la incorporación de nanopartículas a polímeros electroconductores, así como el desarrollo de su caracterización [1, 5].

Una metodología que está tomando auge y que es el tema central del presente trabajo, es la síntesis de nanopartículas en espumas.

Investigadores han demostrado que la interface aire – líquido (o borde de Plateau) en una espuma se puede utilizar como reactor de nucleación para el crecimiento de cristales de oro, plata, cobre, fierro, entre otros [6, 7], ya que las burbujas de gas dispersas en el líquido que forman la espuma proporcionan una enorme superficie de contacto.

El líquido formador de la espuma es drenado, pasando por los bordes de Plateau, en donde una delgada capa del mismo es adsorbida en la interface gas – líquido, la cual podemos utilizar como sitio de reacción. Dependiendo de la velocidad de drenado de la espuma, será el espesor de la capa limite que utilizaremos como reactor de nucleación [6, 7].

Para tener una visión más clara del mecanismo de formación de las nanopartículas debemos tener información suficiente del medio donde desarrollaremos la reacción, es decir, las espumas, de aquí la necesidad de conocer estos sistemas coloidales.

En el Departamento de Física de la Universidad de Sonora, área de biofísica, se han desarrollado investigaciones relacionadas a estos sistemas, como por ejemplo; estudios experimentales del drenado en espumas [8], efecto

de diferentes tensoactivos en el poder espumante de las soluciones [9], y estudios sobre la tensión superficial.

Por otra parte, entre las diversas metodologías de preparación de nanomateriales se ha venido explorando también la síntesis de nanopartículas utilizando como reactor, los agregados que conforman las diversas fases líquidas de sistemas orgánicos autoasociativos, las cuales están formadas por moléculas de tensoactivo. Este tipo de moléculas están formadas por una cabeza polar (o iónica) y un cuerpo consistente en una o varias cadenas hidrocarbonadas. Estas características confieren un comportamiento dual (o anfifílico) a estas moléculas, ya que la cabeza tiene afinidad solo por una de las fases y la cola por la otra. Y es precisamente este comportamiento dual el que provoca que las moléculas de tensoactivo se autoasocien entre las diferentes fases, formando diversas estructuras que conforman las mesofases del sistema. Una mesofase es una fase normal desde el punto de vista de la termodinámica, pero es estructuralmente más compleja que un líquido simple o una fase sólida. Una mesofase puede estar formada por agregados moleculares pequeños, esféricos o cilíndricos, dispersos o polidispersos llamados Micelas; puede también estar formada por estructuras tubulares, estructuras bicontinuas formados por cilindros interconectados o estructuras de bicapas interconectadas en forma de esponja; puede presentar también estructuras cuya unidad básica son membranas bidimensionales o planas llamadas fases lamelares, etc. Estas mesofases conforman el diagrama de fases de los sistemas coloidales asociativos.

## I.2 JUSTIFICACIÓN

Se eligió sintetizar nanomateriales en espumas no acuosas para obtener mayor información sobre los mecanismos de reacción en la formación de nanopartículas de plata y seguir incursionando en el estudio de la nanociencia dada su importancia y enorme desarrollo en los campos como la medicina, electrónica, ciencia de materiales, entre otros, además de ampliar nuestro conocimiento sobre las espumas no acuosas.

Las nanopartículas de plata han tenido mucha atención últimamente, por sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y en medicina, las cuales dan pie a una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se sabe que nanopartículas de plata tienen propiedades bactericidas [10], incluso entre 1 y 10 nm atacan al virus del VIH – 1 [10], sistemas coloidales con nanopartículas esféricas de plata mejoran las propiedades superficiales y de resonancia, lo cual tiene aplicaciones en análisis biomédicos [11], entre otras.

Entre las diversas metodologías de preparación de materiales a escala nanométrica, la utilización de diferentes sistemas confinados (espumas, microemulsiones, mesofases) resulta atractiva por incluir solo métodos de química suave (sin utilización de altas temperaturas, grandes consumos de energía o largos procesos de síntesis orgánica).

La síntesis de materiales nanométricos utilizando sistemas coloidales asociativos inició a principios de los 80's. La fase más utilizada como reactor es aquella formada por micelas inversas esféricas debido a que han sido bien caracterizadas. Así, las estructuras micelares han sido utilizadas en la síntesis de nanopartículas metálicas [12], de sulfuro de cadmio [13], de plata [14], de cobre [2], de sulfuro de plata [13], de bromuro de cobalto [15], etc. Con estas fases micelares los materiales obtenidos son nanopartículas cuyo tamaño se puede controlar y, además reducir de manera considerable su polidispersidad.

Dentro de la síntesis de nanopartículas en sistemas confinados, el uso de espumas como reactores dinámicos para el crecimiento de cristales es una técnica que apenas empieza a explorarse. En una espuma líquida, una gran cantidad de burbujas de aire son dispersadas en un líquido, por lo que se forman regiones líquidas entre las burbujas cuyo espesor es del orden de nanómetros. Estas regiones pueden ser usadas como reactores para el crecimiento de materiales inorgánicos. Puesto que el espesor de estas regiones líquidas cambia con el tiempo debido al drenaje del líquido contenido en la espuma, en principio es posible controlar el tamaño de los cristales controlando la velocidad de drenaje [6].

## **I.3 OBJETIVOS**

### **I.3.1 Objetivo General**

Sintetizar nanopartículas de plata en espumas y microemulsiones no acuosas, del sistema AOT – Etilenglicol y desarrollar su caracterización.

### **I.3.2 Objetivos Particulares**

- ▶ Encontrar la composición del sistema AOT – Etilenglicol óptima, es decir, de mayor espumabilidad y estabilidad, para fabricar la espuma en donde se desarrollará la síntesis de las nanopartículas de plata.
- ▶ Realizar el estudio estructural de la espuma y de la solución precursora de la misma, mediante medición de las propiedades de transporte y criofractura.
- ▶ Desarrollar el montaje experimental para realizar la síntesis de nanopartículas de plata en espumas.
- ▶ Sintetizar nanopartículas de plata en espumas.
- ▶ Estudiar la síntesis de nanopartículas de plata en la espuma del sistema AOT – Etilenglicol.
- ▶ Estudiar la síntesis de nanopartículas de plata en la mesofase del sistema AOT – Etilenglicol precursor de la espuma.
- ▶ Realizar la caracterización de los materiales metálicos utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopía UV – Visible.
- ▶ Comparar los dos mecanismos de síntesis de nanopartículas de plata.

# **CAPITULO II**

## II .1 MARCO TEÓRICO

### II .1.1 Nanomateriales y Nanotecnología

#### II .1.1.1 Definición y Reseña Histórica

“There is plenty of room at the bottom”

(Hay bastante sitio al fondo)

Se puede decir, que fue con esta frase que en 1959 Richard Phillips Feynman, considerado como uno de los científicos más importantes del siglo XX, dio inicio a una nueva y revolucionaria ciencia, llamada Nanotecnología.

La Nanotecnología es el estudio, síntesis, manipulación, aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales, además de la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala, entendiendo, nanoescala como la mil millonésima parte del metro ( $10^{-9}$  m).

Aunque la palabra nanotecnología se puede considerar relativamente nueva, la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es. No queda claro en qué momento el ser humano comenzó a aprovechar los materiales a escalas nanométricas.

Se sabe que en el siglo IV (a. C.) vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían nanomateriales metálicos, los cuales provocaban un cambio de coloración al hacer pasar un haz de luz por el material.

La fotografía es una tecnología avanzada desarrollada en los siglos XVIII y XIX, basada en la producción de Nanopartículas de plata sensibles a la luz.

En 1857, Michael Faraday publicó un artículo en la revista “Philosophical Transactions of the Royal Society” en el que trató de explicar cómo las nanopartículas metálicas influyen sobre el color de las ventanas de las iglesias.

Gustav Mie fue el primero en poder explicar como el color de los vidrios depende del tamaño y del tipo del metal.

Con la idea de maniobrar la materia átomo por átomo, Feynman abrió un sin fin de posibilidades en la ciencia, que hoy en día se traducen como la solución y/o la respuesta a problemas a los que el mundo se enfrenta.

Los descubrimientos y hazañas más importantes que han marcado el desarrollo de la nanotecnología son los siguientes:

- ▶ 1857. El científico Británico Michael Faraday sintetiza y estudia las primeras dispersiones coloidales de oro.
- ▶ 1959. Conferencia de Richard P. Feynman en Caltech donde propone la manipulación átomo por átomo, ya que no contradice ninguna ley física.
- ▶ 1981. El microscopio de efecto túnel (STM) se inventó permitiendo a científicos manipular átomos de materiales inorgánicos eléctricamente conductores.
- ▶ 1981. Se publica el primer artículo sobre nanotecnología escrito por Eric Drexler. Cinco años después publicó un libro con teorías que revolucionaron la nanotecnología.
- ▶ 1991. Sumio Iijima descubre los Buckminster fullerenos tubulares o nanotubos de carbono.
- ▶ 1991. Se funda el "Institute for Molecular Manufacturing" para desarrollar la nanotecnología, con el objetivo de promover líneas de investigación y desarrollo que minimicen los riesgos ocasionados por su uso indebido o accidental.
- ▶ 1996. Richard Smalley desarrolla un método para producir nanotubos de diámetros uniformes.
- ▶ 1997. Se funda la primera compañía nanotecnológica, Zyvex.
- ▶ 1997. En la Universidad de Nueva York, Ned Seeman inventa un dispositivo nanomecánico basado en ADN.
- ▶ 1999. Mark Reed y James M. Tour crean el conmutador computacional de escala molecular en una molécula aislada.

- ▶ 2000. Investigadores en la Rice University desarrollan técnicas para crear nanotubos sobre estructuras rígidas.
- ▶ 2001. Investigadores de IBM desarrollan un método para crecer nanotubos.

## **II .1.1.2 Generalidades**

### **II .1.1.2.1 Definición y Clasificación**

El prefijo "nano" identifica el orden de escala de  $10^{-9}$  m, en dimensiones espaciales, significa estar únicamente un orden de magnitud por encima de las dimensiones típicas de los diámetros atómicos,  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10}$  m), de aquí se define a los nanomateriales como aquellos materiales que tienen características estructurales de por lo menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm. En la figura 1 podemos observar diferentes objetos con su respectivo intervalo de dimensiones.

De acuerdo al número de dimensiones del material que se encuentren en régimen nanométrico podemos clasificar a los nanomateriales de la siguiente manera:

- ▶ Materiales de dimensión cero. En este caso las tres 3 dimensiones están en régimen nanométrico; a este grupo corresponden las nanopartículas.
- ▶ Materiales de una dimensión. Tienen una longitud variable conservando solo una dimensión en régimen de nanómetros; a estos corresponden los nanoalambres y nanotubos.
- ▶ Materiales de dos dimensiones. Con áreas de tamaño indefinido, mantienen su espesor entre 1 y 100 nm como es el caso de películas delgadas.
- ▶ Materiales de tres dimensiones. Sólidos tridimensionales formados por unidades nanométricas.

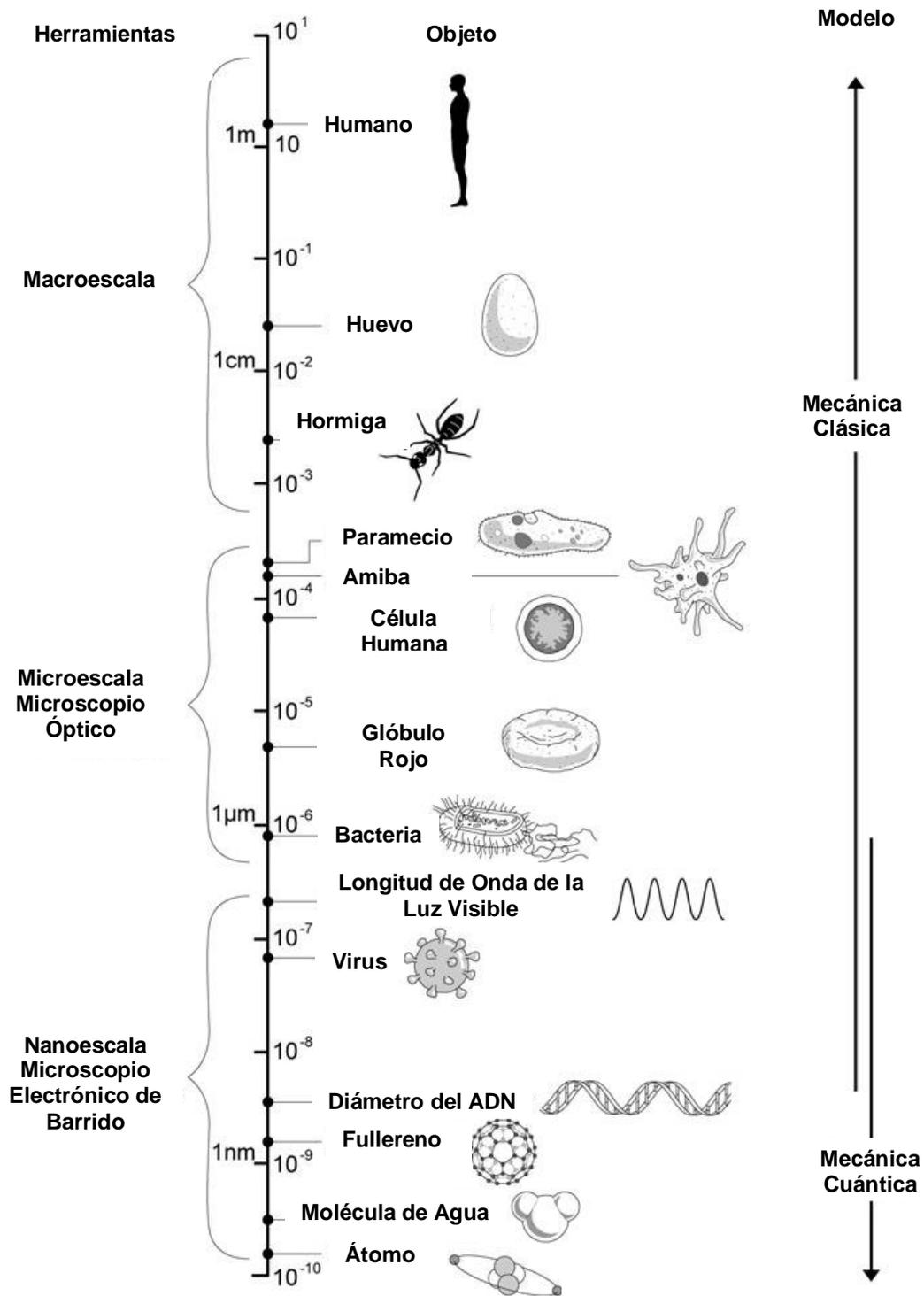


Figura 1. Escala de dimensiones [32].

### **II .1.1.2.2 Síntesis**

Existen dos caminos para sintetizar nanomateriales; de arriba hacia abajo y ascendente. El agotamiento o el moler un material en bulto hasta obtener pequeños materiales a nanoescala es un método de arriba hacia abajo típico en la fabricación de nanopartículas. En cambio, una dispersión coloidal en donde se forman cúmulos por cristalización es un buen ejemplo del método ascendente en la síntesis de nanopartículas.

Existen ventajas y desventajas en ambas metodologías de síntesis de nanomateriales, por ejemplo, en el método de arriba hacia abajo el problema más grande es la imperfección de la estructura superficial. Es bien sabido que las técnicas de arriba hacia abajo convencionales, tales como litografía (la cual consiste en la creación de estructuras tridimensionales a escala nanoscópica en superficies delgadas mediante un proceso de estampado) pueden causar daño cristalográfico significativo. Por ejemplo, los nanoalambres hechos por litografía no son lisos y pueden contener muchas impurezas y defectos estructurales en la superficie. Tales imperfecciones tienen un efecto significativo en las características físicas y químicas del nanomaterial, puesto que la superficie por unidad de volumen en los nanomateriales es muy grande. La imperfección superficial daría lugar a una conductividad térmica reducida debido a la dispersión superficial inelástica, que alternadamente llevaría a la generación de calor excesivo.

El método ascendente se acentúa a menudo en la literatura sobre nanotecnología, aunque no es nada nuevo en la fabricación de materiales. La síntesis consiste en construir el nanomaterial átomo por átomo, por ejemplo la producción de sal y de nitratos en la industria química o la deposición de películas en la industria electrónica. El principio de este método consiste en la acumulación de un material: átomo por átomo, molécula por molécula, o cúmulo por cúmulo hasta obtener un nanomaterial. Aunque esta metodología no sea nada nueva, juega un importante papel en la fabricación y el proceso de nanoestructuras y de nanomateriales. El método ascendente promete la oportunidad de obtener nanomateriales con menos defectos y una composición

química más homogénea. Esto es debido a que este método es conducido principalmente por la reducción de la energía libre de Gibbs, de modo que las nanoestructuras y los nanomateriales producidos estén en un estado más cercano al de equilibrio termodinámico.

### **II .1.1.2.3 Propiedades Físicas de Nanomateriales**

Entre las dimensiones en una escala atómica y las dimensiones normales, la materia condensada exhibe algunas características específicas notables que puedan ser perceptiblemente diferentes de las características físicas de los materiales a granel. Algunas características conocidas de los nanomateriales se relacionan con diversos factores: por ejemplo, (I) fracción de átomos superficiales, (II) gran energía superficial, (III) confinamiento espacial, e (IV) imperfecciones reducidas.

Los siguientes son apenas algunos ejemplos:

- (1) Los Nanomateriales pueden tener una temperatura de fusión (o temperatura de transición de fase) significativamente más baja que el material en bulto, gracias a la enorme fracción de átomos superficiales.
- (2) Las propiedades mecánicas de los materiales se ven mejoradas con la disminución de tamaño, incluso, son capaces de llegar a la resistencia teórica, gracias a la baja probabilidad de defectos a nanoescala.
- (3) Las características ópticas de los nanomateriales pueden ser significativamente diferentes a las de los cristales en bulto. Por ejemplo, el máximo de la curva de absorción óptica de las nanopartículas semiconductoras cambia de lugar a una longitud de onda corta y el color de las nanopartículas metálicas cambia en función del tamaño de las mismas, debido a la resonancia del plasmón superficial.
- (4) La conductividad eléctrica disminuye en una dimensión reducida debido a la dispersión de la superficie. Sin embargo, la conductividad eléctrica de los nanomateriales puede también aumentar apreciablemente, debido al mejor ordenamiento de la estructura.

- (5) Las características magnéticas de materiales nanoestructurados son diferentes a las de los materiales a granel. En algunos materiales el ferromagnetismo desaparece al pasar a la nanoescala, y el súper paramagnetismo aparece debido a la enorme energía superficial.
- (6) La autopurificación es una característica termodinámica intrínseca de las nanoestructuras y de los nanomateriales. Cualquier tratamiento térmico aumenta la difusión de las impurezas, los defectos y las dislocaciones estructurales, desplazándolas fácilmente a la superficie más cercana, eliminándolas del nanomaterial.

### **II .1.1.3 Nanopartículas de plata**

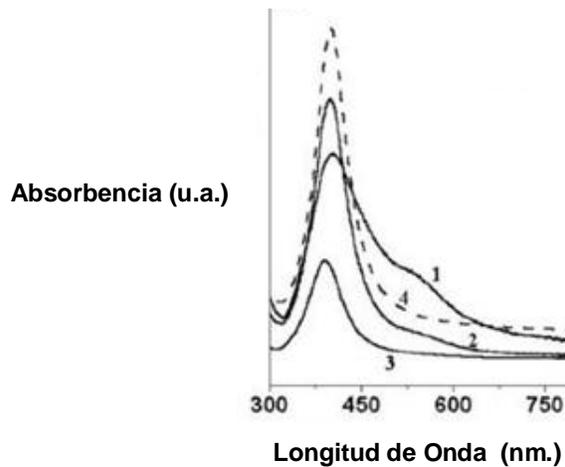
#### **II .1.1.3.1 Propiedades Ópticas de las nanopartículas de plata**

La reducción de las dimensiones de los materiales hasta llegar a niveles nanométricos provoca un cambio en las propiedades ópticas. La dependencia de estas propiedades respecto al tamaño del material puede ser de dos tipos; por el incremento de energía causado por el confinamiento del sistema o por la resonancia del plasmón superficial.

##### **II .1.1.3.1.1 Resonancia del Plasmón Superficial**

Cuando el campo electromagnético de un haz de luz incide en un material y el tamaño del nanocrystal metálico es menor que la longitud de onda incidente, entonces se produce la oscilación de los electrones de la banda de conducción, a la cual se le denomina, resonancia del plasmón superficial, y da origen a un intenso y sensible espectro de absorción de la luz en la región UV – Vis.

Este espectro es extremadamente sensible a cambios en la forma de las nanopartículas [17], tamaño [17], medio de dispersión [17], sustancias adsorbidas en su superficie [17] y arreglos geométricos [17].



**Figura 2.** Espectros UV – Vis de 4 diferentes muestras de nanopartículas de plata en solución [19].

La resonancia del plasmón superficial provoca el desplazamiento de las cargas negativas y positivas del metal, y es este desplazamiento el que provoca la polarización de la nanopartícula, lo cual origina que las cargas positivas actúen como una fuerza restauradora, generándose de esta forma la oscilación de los electrones.

Es gracias a esta propiedad de resonancia que se ha podido caracterizar a las nanopartículas de plata, además de poder determinar mecanismos de formación y crecimiento de las mismas, analizar factores que determinan su tamaño, forma, estabilidad, interacciones electromagnéticas entre partículas y en la investigación de los usos potenciales de estas partículas como sensores ópticos [17].

#### **II .1.1.3.1.2 Confinamiento Cuántico en sistemas Nanoscópicos**

Cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados. Y cuando esta región es tan pequeña que es comparable a la longitud de onda asociada al electrón (llamada longitud de De Broglie), entonces comienza a observarse

lo que se denomina “comportamiento cuántico”. Hay formación de dipolos eléctricos y de niveles electrónicos de energía en todo el material. Similar a una partícula en una caja, la energía entre los niveles adyacentes se incrementa con la disminución del tamaño.

La configuración electrónica de los nanomateriales es significativamente diferente a los materiales en bulto, y es esta diferencia de configuración la que provoca cambio en sus propiedades ópticas y eléctricas.

En estos sistemas, la física no se explica con conceptos clásicos, sino que las propiedades físicas se explican con los conceptos de la Mecánica Cuántica. Longitudes típicas con este comportamiento son del orden de décimas de micrón al nanómetro (o sea, de aproximadamente  $10^{-4}$ mm a  $10^{-9}$  m). Un ejemplo conocido de confinamiento cuántico son los electrones de los átomos, especialmente los que están más cerca del núcleo. Éstos están atrapados por la interacción electromagnética ya que el electrón tiene carga eléctrica negativa y el núcleo positiva.

### **II .1.1.3.2 Metodologías de Síntesis**

Varios métodos han sido desarrollados para la síntesis de nanopartículas de plata, por ejemplo;

#### **II .1.1.3.2.1 Métodos Fotoquímicos**

La irradiación de una solución acuosa de  $\text{AgClO}_4$ , 2 – Propanol, acetona y varios estabilizantes poliméricos, produce nanopartículas de plata.

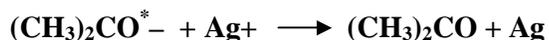
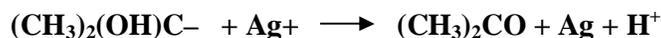
La radiación UV produce radicales por medio de la excitación de la acetona y de los átomos hidrógeno del compuesto 2 – propanol:



Este radical puede sufrir una reacción de disociación:



El ion plata interactúa con cualquiera de los dos radicales formados para su reducción y así formar cúmulos.



Las dos reacciones anteriores se pueden considerar relativamente lentas, con lo cual se puede evitar la polidispersidad de tamaños [21].

#### **II .1.1.3.2.2 Método Sonoquímico**

Es posible sintetizar nanopartículas de plata amorfas aproximadamente de unos 20 nm, por medio de una reducción sonoquímica en solución acuosa de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ).

Un ultrasonido descompone el agua en iones hidrógeno e hidroxilo. Los iones hidrógeno reducen a los iones plata ( $\text{Ag}^+$ ), para después tener la formación de cúmulos por medio de nucleación y así la formación de las nanopartículas [22].

#### **II .1.1.3.2.3 Método Electroquímico**

La disolución de un ánodo metálico en un solvente aprótico, se ha utilizado para obtener nanopartículas de plata de 2 a 7 nanómetros.

La aplicación de un campo eléctrico al sistema provoca la formación de iones en el ánodo los cuales viajan por la solución hasta el cátodo donde se reducen para después dar paso a la nucleación y con esto al crecimiento de la

nanopartícula. En principio, cambiando la densidad corriente, es posible obtener diversos tamaños de nanopartículas de plata [20].

#### **II .1.1.3.2.4 Síntesis Química**

La síntesis química de nanopartículas de plata (metodología de síntesis utilizada en el presente trabajo) generalmente se realiza a partir de una solución acuosa o no acuosa de sales de plata en presencia de un medio protector para el crecimiento de las nanopartículas. Los mecanismos involucrados durante el proceso de síntesis son:

- Reducción de iones  $\text{Ag}^+$ .
- Choque de dos o más átomos de plata para dar origen a un cúmulo estable.
- Crecimiento de los cúmulos por agregación de más átomos obtenidos de la reducción de los iones o por agregación de cúmulos hasta que finalmente se detiene el crecimiento utilizando algún medio protector.

Las sustancias utilizadas para estabilizar las nanopartículas de plata son: micelas inversas, vesículas o surfactantes, polifosfato de sodio, polivinilpirrolidona, polímeros y otras sustancias. La sal de plata más intensamente utilizada en esta síntesis es  $\text{AgNO}_3$  [19].

### **II .1.1.3.3 Aplicaciones**

#### **II .1.1.3.3.1 Productos Textiles Antimicrobianos**

La plata ha sido históricamente utilizada para eliminar bacterias y evitar los efectos derivados de las mismas, ya sea la putrefacción de alimentos, la infección de heridas o el olor proveniente de la sudoración.

El mecanismo de acción antimicrobiano de la plata consiste en la generación de iones de plata sobre la superficie metálica del material cuando ésta entra en contacto con agua, por ejemplo durante la transpiración. Posteriormente estos iones son transportados por las moléculas de agua hasta las bacterias donde quedan fijos como consecuencia del llamado efecto oligodinámico de la plata, produciendo su precipitación e inactivación.

Mediante la introducción de nanopartículas de plata en fibras ya sean sintéticas o naturales se consigue una potenciación de la actividad iónica gracias a la mayor cantidad de iones de plata que son liberados como consecuencia de la mayor área superficial expuesta. Como consecuencia se alcanza una mayor eficiencia que mediante el uso de partículas de plata convencionales, ya que permite aumentar extraordinariamente el número de iones de plata liberados reduciendo a su vez el peso de plata necesario en las fibras. El resultado es la obtención de rápidos efectos antimicrobianos o anti -olor que pueden ser utilizados en prendas de hospitales que requieran de una alta esterilización o para la prevención de olor procedente de la sudoración en ropa deportiva [30].

#### **II .1.1.3.3.2 Nanopartículas de Plata contra el Sida**

En un innovador estudio, el “Journal of Nanotechnology” ha publicado un artículo en el que se observa que las nanopartículas de plata destruyen el HIV – 1 y virtualmente cualquier otro virus. El estudio fue llevado a cabo por investigadores de las universidades de Texas y México, y es el primer estudio médico que explora los beneficios de las nanopartículas de plata.

Basados en el desarrollo de un tratamiento in vitro que inhibe el ingreso del Virus de Inmunodeficiencia Humana (VIH) a las células a través del uso de nanopartículas de plata, científicos del “International Institute of Integrative Medicine de Houston” y de la “Escuela de Medicina de la Universidad de Texas”, han logrado aminorar las cargas de VIH en humanos.

Los investigadores se basaron en los conocimientos desarrollados por un equipo multinacional encabezado por el científico mexicano José Yacamán, en donde se propone el uso de nanopartículas de plata para impedir que las lipoproteínas gp120 ingresen en las células CD4 o linfocitos, responsables del sistema inmunológico de los humanos.

De acuerdo con un programa piloto realizado, las cargas virales de los pacientes seropositivos adscritos al estudio, disminuyeron luego de someterse por 15 y 30 días a un tratamiento oral con solución de nanopartículas de plata.

El especialista en inmunología dijo que su grupo de investigación demostró que las nanopartículas interactúan con el virus del sida y lo desactivan, lo cual se probó en laboratorios de la Universidad Autónoma de Nuevo León con partículas producidas en la Universidad de Texas.

En los estudios in vitro, las nanopartículas de plata menores de 10 nanómetros viajan por el tejido y se adhieren a la superficie del VIH que mide unos 100 nanómetros bloqueando las lipoproteínas gp120, lo que le impide ingresar en la célula y, de esta manera, es desechado por el mismo organismo.

Para los investigadores, este tipo de estudios que también han demostrado inhibir algunos otros virus y bacterias, podrían revolucionar los métodos y tratamiento contra el sida [10].

## II .1.2 Fenómenos Superficiales y Materia Blanda

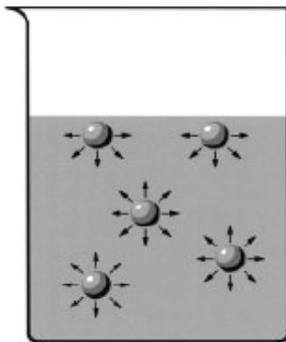
### II .1.2.1 Tensión Superficial

En general, una molécula que se encuentra en el interior de un líquido, experimenta una fuerza de atracción de igual magnitud en todos sus sentidos debido a las moléculas que la rodean, es por eso, que no existe ninguna fuerza resultante que provoque su desplazamiento. Por otra parte, para una molécula que se encuentre en la superficie de un líquido, por ejemplo, la interface líquido – gas, podemos decir que prácticamente no existe una atracción neta por parte del gas, por lo tanto esta molécula tratará de incorporarse al seno del líquido, es decir, existe una fuerza de atracción hacia el interior del líquido.

Cuando el área superficial de líquido aumenta, queda un número mayor de moléculas en la superficie y, a diferencia de las moléculas en el seno del líquido, la superficie experimenta un exceso de energía de Gibbs, lo que provoca que la superficie se comporte como una capa elástica. Por lo tanto, podemos decir, que el exceso de energía de Gibbs es proporcional al área superficial del líquido, es decir;

$$E = \gamma S \quad (1)$$

La constante de proporcionalidad entre el exceso de energía E y la superficie S que aparece en la ecuación 1 se conoce como Tensión Superficial y físicamente representa la energía superficial por unidad de área, por lo que su efecto consiste en minimizar el área superficial de la fase líquida.



**Figura 3.** Esquema representativo de las moléculas que interactúan en el líquido y las fuerzas ejercidas por las moléculas vecinas [32].

### II .1.2.2 Compuestos Anfifílicos

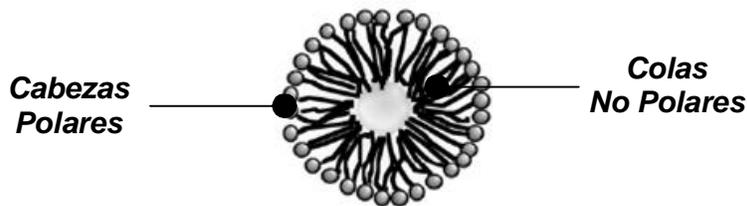
La palabra anfífilo tiene dos raíces griegas, una que es el prefijo amphi, que significa de ambos lados y la otra, que es la raíz philos que significa amigo de. De aquí que una sustancia anfífila o anfifílica tiene una doble afinidad, la cual se define desde el punto de vista fisicoquímico como una doble característica a la vez, polar y apolar.

Típicamente un anfífilo tiene una molécula que se puede dividir en dos partes; una parte polar que contiene heteroátomos tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales como alcohol, tiol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y de otra parte, un grupo apolar compuesto en general por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, el cual puede eventualmente contener halógenos. La parte polar tiene afinidad para los solventes polares, particularmente el agua, mientras que la parte apolar tiene afinidad para los solventes orgánicos, en particular los hidrocarburos, aceites o grasas. Por esta razón, la parte polar se denomina también hidrofílica, mientras que a la parte apolar le corresponde el calificativo de lipofílico o hidrófobo.

La figura 4 muestra un ejemplo de un compuesto anfifílico, en donde podemos observar las cadenas orgánicas que representan la parte hidrofóbica y la parte polar que contiene azufre y sodio.

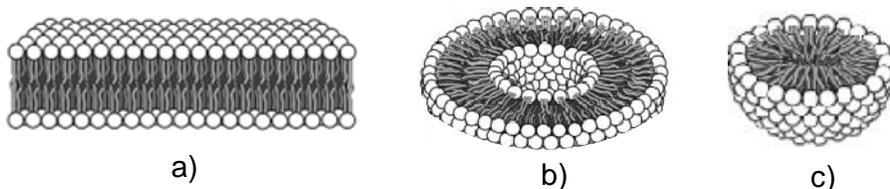


solución micelar. Esta acción se conoce como solubilización o co-solubilización y tiene muchas aplicaciones presentes y futuras. La acción humectante y el poder solubilizante están combinados en la propiedad limpiadora de ciertos tipos de anfífilos llamados detergentes o limpiadores en general. Si seguimos aumentando la cantidad del tensoactivo, llegaremos a una concentración en la cual el área superficial del solvente estará saturada de moléculas adsorbidas obligando a ciertas moléculas a migrar al bulto. En este caso, las partes apolares de las moléculas en el líquido se unirán para evitar el contacto con compuestos polares, formando agregados que conocemos como Mesofases. La concentración a la que ocurre este fenómeno se conoce como Concentración Micelar Crítica (que generalmente se abrevia como CMC) y como en este caso las moléculas de tensoactivo no interactúan con la superficie de líquido, la tensión superficial permanece constante a partir de aquí.



**Figura 5.** Esquema representativo de una micela esférica en solución acuosa [32].

Los agregados que conforman la mesofase pueden tener diferentes formas y tamaños, por ejemplo, para concentraciones de tensoactivo ligeramente superior a la CMC estas estructuras son esféricas, pero variando la temperatura, la concentración de surfactante o incluso alguna variable fisicoquímica, estas estructuras pueden llegar a tener forma; cilíndrica, e incluso podemos tener la formación de diferentes agregados moleculares en forma de membrana, vesícula, cúbica o esponja.



**Figura 6.** Esquema representativo de las diferentes formas que pueden tomar los agregados que conforman una mesofase. a) Membrana (Fase lamelar), b) Sección transversal de una micela cilíndrica, c) Micela esférica [32].

## **II .1.3 Espumas**

### **II .1.3.1 Generalidades**

Podemos definir a una espuma como un sistema coloidal compuesto de una fase dispersa, en este caso, gas y una continua, que bien puede ser sólida o líquida (de aquí su clasificación en espumas sólidas o líquidas). Es tan común para nosotros estar en contacto con las espumas que no nos percatamos del alto nivel de complejidad que representa su estudio.

El estudio formal de estos sistemas y en general de la materia blanda (clasificación a la que pertenecen las espumas) no empezó si no hasta 1950, aunque en 1873 el científico Joseph Antoine Ferdinand Plateau publicó un libro en el cual, basado en sus propios experimentos, describía la estructura de las burbujas de jabón en las espumas, en las hasta hoy conocidas como Leyes de Plateau.

William Thompson, más bien conocido como Lord Kelvin, fue otro de los científicos que contribuyó al estudio de las espumas. En 1887 Lord Kelvin trató de obtener la estructura ideal de una espuma, aunque meses mas tarde se encontró que a pesar de la hermosa simetría con la que su estructura contaba, no resultaba ser la óptima.

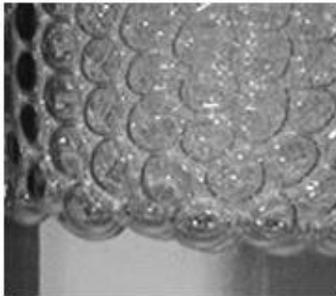
Es en 1950 cuando el estudio de las espumas toma un verdadero auge, comenzando con Cyril Stanley Smith, quien fascinado por el desorden y complejidad de una espuma de jabón, mostró la importancia que el estudio de espumas bidimensionales representa.

Poco a poco las espumas y en general la materia blanda comenzó a ser tema de interés de los científicos y hoy en día, por su complejidad e innumerables aplicaciones el estudio de las espumas representa un importante campo del ámbito científico.

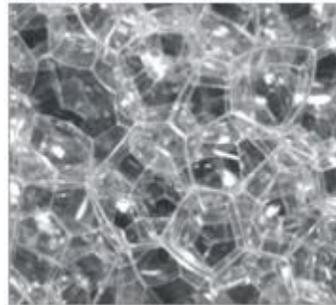
### II .1.3.2 Estructura

Estructuralmente una espuma esta compuesta por una matriz líquida o sólida, en la cual se encuentra dispersa una fase gaseosa. En este caso nos interesan las espumas líquidas, por lo que al mencionar la fase continua, hacemos referencia al líquido.

La fase gaseosa esta dividida por finas y delgadas capas elásticas de líquido, formándose así las burbujas, y es en estas capas de líquido, donde está el surfactante adsorbido en la interface líquido – gas, disminuyendo la energía superficial y estabilizando la película líquida con el gas retardando el colapso de la espuma. Dependiendo del espesor de estas películas líquidas será la forma de las burbujas que conforman la espuma. Si una espuma tiene muy poco líquido, entonces las burbujas toman una forma poliédrica, de lo contrario, si hay un exceso de líquido en la espuma las burbujas toman forma de esferas.



a)



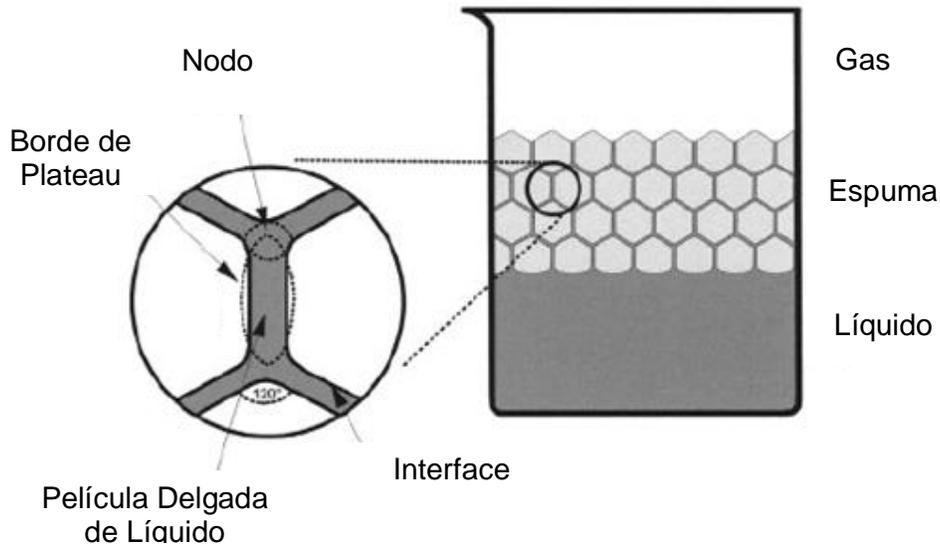
b)

**Figura 7.** Forma de las burbujas dependiendo de la cantidad de líquido presente en la espuma. a) Espuma con exceso de líquido (burbujas esféricas), b) Espuma seca (Burbujas de forma poliédrica).

#### II .1.3.2.1 Bordos de Plateau

Cuando tres burbujas o más se ponen en contacto, se forman canales relativamente rectos, a los cuales se les conoce como Bordos de Plateau o triángulo de Gibbs. Estos canales están formados por tres paredes las cuales

tienen una curvatura superior a la de las burbujas de gas, gracias a la deformación producida en la zona de contacto.



**Figura 8.** Esquema general de una espuma y de un borde de Plateau [32]

Dado que la mayoría del líquido está, y se transporta a través de los bordes de Plateau, las propiedades de estos últimos y, en general las propiedades interfaciales son de gran importancia para comprender el comportamiento de las espumas. Finalmente cuando cuatro canales se unen se forma un pequeño compartimento llamado nodo. La figura 8 muestra un esquema representativo de un borde de Plateau

### II .1.3.3 Fenómenos Dinámicos en Espumas

#### II .1.3.3.1 Estabilidad

Uno de los aspectos más importantes que se toman en cuenta dentro de las aplicaciones de las espumas es su estabilidad, es decir, la capacidad de permanecer en un cierto estado físico. De igual forma también en ciertas aplicaciones es necesario que la espuma desaparezca rápidamente.

La manera en que las burbujas de la espuma presentan un orden o desorden es determinante para su estabilidad.

Se ha demostrado empíricamente que el volumen de una espuma decrece exponencialmente con el tiempo, y si la espuma está en condiciones controladas y en un recipiente de sección transversal constante, entonces la altura "h" de la espuma es una función del tiempo de la siguiente forma:

$$h(t) = e^{-\alpha t} \quad (2)$$

Donde "t" representa el tiempo y "α" es conocido como factor de decaimiento y no existe una teoría que prediga exactamente de que factores depende su valor.

#### **II .1.3.3.2 Drenaje**

El líquido contenido en una espuma se encuentra localizado entre las burbujas de gas; en las películas, los nodos y los bordes de Plateau. Tales elementos forman una red interconectada en tres dimensiones en la espuma por donde el líquido fluye a través de dicha red en respuesta al gradiente de presión.

Cuando se fabrica una espuma, la distribución inicial de su fracción líquida depende del método de fabricación. Esto es debido a que en todo momento actúa la fuerza de gravedad, la cual provoca el movimiento del líquido hacia abajo a través de la red tridimensional. A este fenómeno se le conoce como drenaje y es un factor que afecta a la estabilidad.

#### **II .1.3.3.3 Colapso**

El drenaje provoca que las películas que retienen al gas se adelgacen, lo cual provoca la ruptura de la burbuja y con esto la desaparición de la espuma. A este fenómeno se le conoce como colapso.

La evaporación del líquido, concentración de surfactante y la presencia de impurezas pueden llevar al colapso de las películas, por lo que juegan un papel importante en la estabilidad de la misma.

#### **II .1.3.4 Aplicaciones**

En general las espumas tienen numerosas aplicaciones, el uso de ellas en la vida cotidiana es muy extenso, y podemos encontrar espumas en los alimentos, la crema de afeitar, en extinguidores, en los procesos de flotación de minerales, los detergentes, etc.

El proceso de flotación está basado sobre las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de los sólidos a separar. Se trata fundamentalmente de un fenómeno de comportamiento de sólidos frente al agua, o sea, de mojabilidad de los sólidos. Se puede observar además que los minerales hidrofóbicos son aerofílicos, es decir, tienen gran afinidad por las burbujas de aire, mientras que los minerales hidrofílicos son aerofóbicos, o sea, no se adhieren normalmente a ellas. Por lo tanto, es necesario incrementar la propiedad hidrófoba en las partículas minerales de una pulpa para facilitar la flotabilidad. Esto se efectúa con los reactivos llamados colectores, que son generalmente compuestos de carácter anfifílico, o sea, una parte de la molécula es un compuesto evidentemente apolar (hidrocarburo) y la otra es un grupo polar con las propiedades iónicas, es decir, con carga eléctrica definida. La partícula mineral de interés queda cubierta por el colector que se adhiere a su superficie por medio de su parte polar, proporcionándole hidrofobicidad. Después que el mineral a extraer es tratado con el colector, se bombea aire a una velocidad adecuada para que se produzcan burbujas de manera regular, entonces las partículas minerales (ahora hidrófobas) se adherirán a las burbujas de aire pues es el único medio para alejarse del agua.

El agregado de espumantes, como se ha dicho, permite la formación de burbujas de tamaño y calidad adecuada para el proceso. Pues bien, el contacto entre las partículas y las burbujas requiere que las primeras estén en constante agitación, la cual la otorga el rotor de la máquina de flotación, de modo que

para realizar la unión con las burbujas son necesarios: a) su encuentro y b) condiciones favorables para formar el agregado.

Las espumas son utilizadas también en la lucha contra incendios, en este caso consisten en una masa de burbujas rellenas de gas que se forman a partir de soluciones acuosas de agentes espumantes de distintas formulas. Dado que la espuma es más ligera que la solución acuosa de la que se forma y más ligera que los líquidos inflamables o combustibles, flota sobre estos, produciendo una capa continua de material acuoso que desplaza el aire, enfría e impide el desprendimiento de vapor con la finalidad de detener o prevenir la combustión. Algunas son espesas y viscosas, capaces de formar capas fuertemente resistentes al calor por encima de la superficie de los líquidos incendiados, incluso en superficies verticales.

Una capa de espuma que cubra la superficie de un líquido es capaz de impedir la transmisión de vapor durante algún tiempo, dependiendo de la estabilidad y espesor. Cuando los derrames de combustibles se cubren con espuma, dejan rápidamente de ser peligrosos. Después de un tiempo prudencial puede retirarse la espuma, generalmente sin efectos perjudiciales sobre el producto con el que ha entrado en contacto.

También pueden emplearse para reducir o detener la producción de vapores inflamables procedentes de líquidos o sólidos que no ardan.

Las espumas pueden usarse también para llenar cavidades o recintos donde puedan haberse acumulado gases tóxicos o inflamables.

Estos son solo algunos ejemplos de la extensa gama de aplicaciones que tienen las espumas.

## **II .1.4 Microemulsiones**

Son sistemas que consisten generalmente en un solvente polar, un solvente orgánico y un compuesto anfifílico que constituyen una solución líquida monofásica óptica, isotrópica y termodinámicamente estable, constituida por nanogotas entre 5 y 100 nm.

En la práctica, la diferencia clave entre emulsiones y microemulsiones es que las primeras son fundamentalmente inestables desde el punto de vista termodinámico y eventualmente sufrirán separación de fases. Además, existen diferencias en sus métodos de preparación, debido a que las emulsiones requieren un gran aporte de energía mientras que las microemulsiones no.

### **II .1.4.1 Formación**

Al diluir cierta cantidad de surfactante, éstos se autoasocian dando lugar finalmente a una fase en equilibrio que depende de interacciones inter e intramoleculares, así como también de consideraciones entrópicas. Los surfactantes se autoasocian también en solventes no acuosos, particularmente en líquidos no polares como los alcanos. En este caso la orientación de las moléculas de surfactantes agregadas es inversa comparada con aquella adoptada en solución polar.

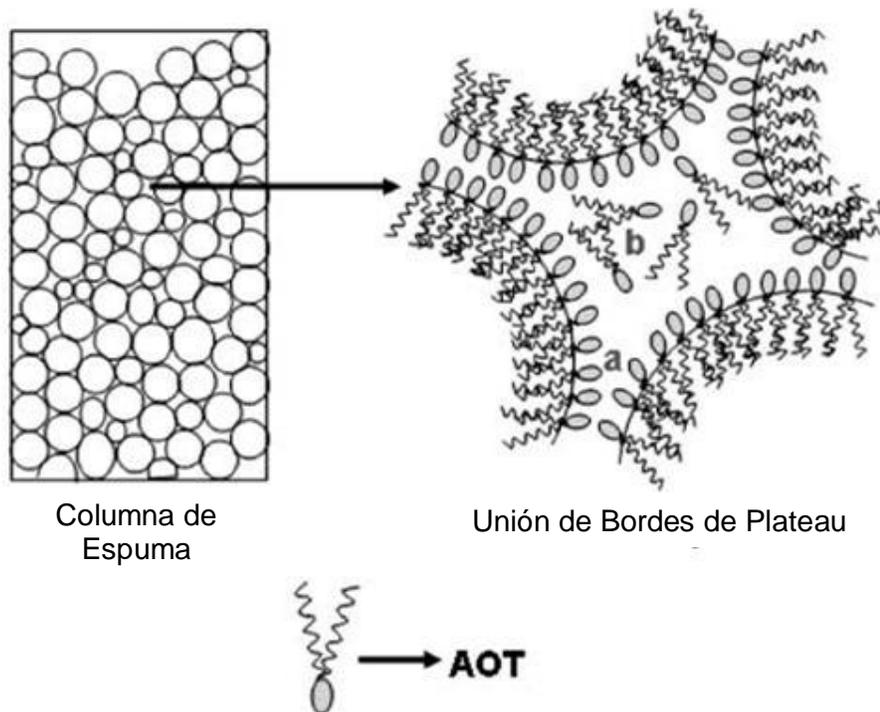
Cuando los surfactantes son incorporados en mezclas inmiscibles de componente polar – no polar, sus moléculas se pueden localizar en la interface polar/no polar lo cual es termodinámicamente muy favorable. Pueden resultar, entonces, un número de fases observables al microscopio o a escala macroscópica.

Gran parte de la variedad de posibles estructuras auto asociadas que los surfactantes pueden formar tienen un gran potencial como vehículos de liberación de drogas que incorporan una amplia variedad de moléculas activas y como nanoreactores para la síntesis de nanopartículas metálicas de variadas aplicaciones.

## II .1.5 Mecanismo de síntesis de Nanopartículas en Espumas

Saikat Mandal y colaboradores proponen un posible mecanismo de formación de nanopartículas de plata en espumas acuosas [19]. Podemos considerar a las paredes de las burbujas que conforman la espuma como dos monocapas de Langmuir electrostáticamente cargadas por donde el líquido fluye (región “a” de la figura 9). Gracias al comportamiento aniónico del tensoactivo los iones metálicos son adsorbidos en la superficie de las burbujas para después sufrir una reducción. Es a esta región a la cual se le atribuye la formación de pequeñas nanopartículas.

Por otro lado en la figura 9 se muestra la región “b”, en la cual el espacio para la síntesis es mayor que en los bordes de Plateau, por lo tanto, suponemos que es aquí donde la síntesis tiene un carácter más isotrópico, y en donde se lleva a cabo la formación de las nanopartículas de mayor tamaño.



**Figura 9.** Esquema representativo de la espuma y del nanoreactor para la síntesis de nanopartículas de plata [19].

## **II .1.6 Mecanismo de síntesis de Nanopartículas en Microemulsiones**

El uso de soluciones coloidales se ha probado en la síntesis de nanopartículas y ha demostrado ser extremadamente eficaz para el control de tamaño, y de la forma de las mismas.

Muchos centros de investigación han utilizado micelas inversas para efectuar la síntesis de nanopartículas esféricas controlando su tamaño. Es gracias a las características de los agregados que conforman la mesofase, que los podemos utilizar como nanoreactores de nucleación, pues la base líquida que esta encerrada por las moléculas de surfactante provee un medio reactivo a nanoescala, aproximadamente entre 1 y 500 nm<sup>3</sup>.

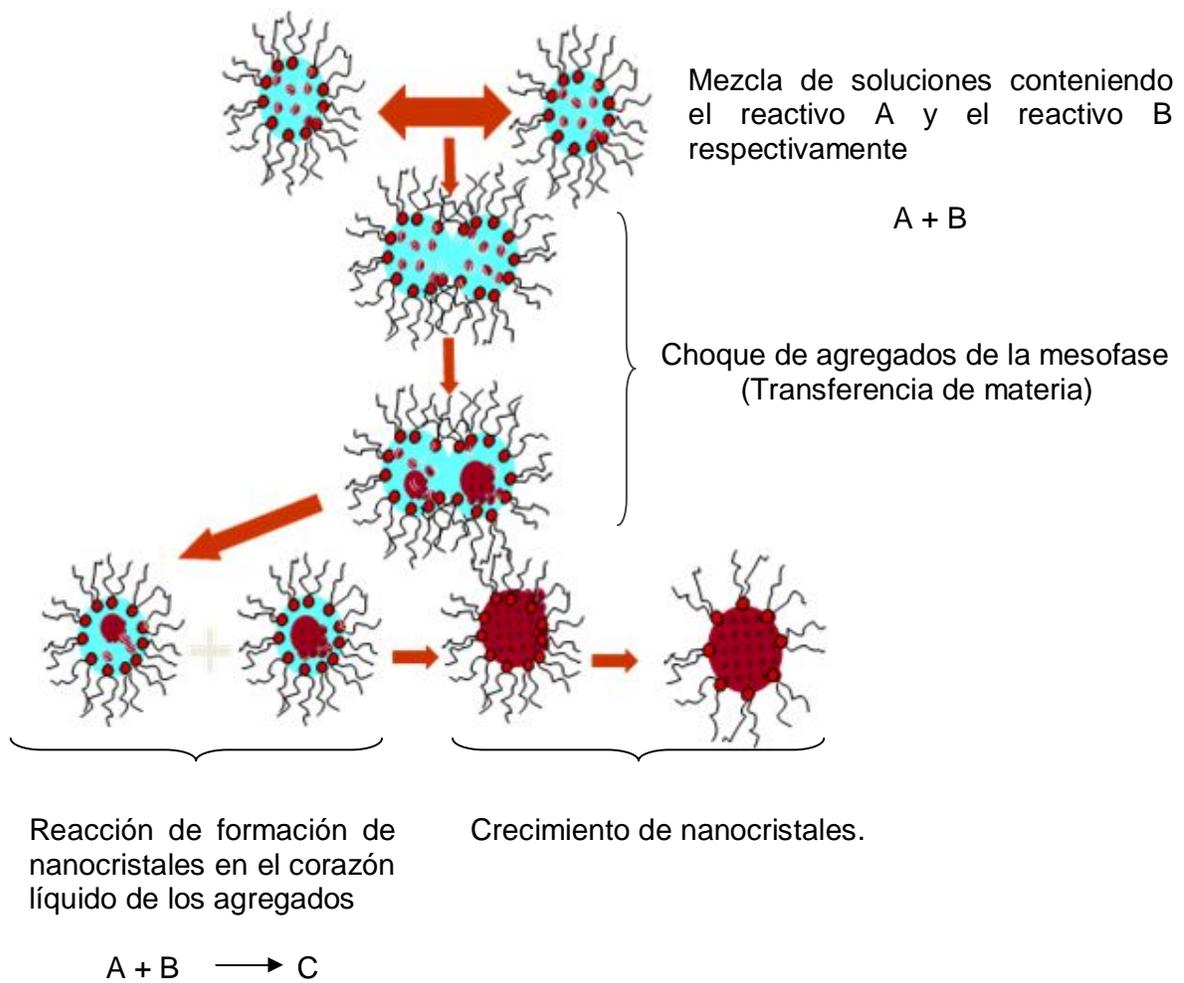
No existe una relación definida entre la forma de los nanocristales y la forma del sistema coloidal, pues los parámetros dominantes para deducir la forma y tamaño de la nanopartícula como; la forma del nanoreactor en donde se están sintetizando y el efecto de los iones y moléculas adsorbidas en las caras de los nanocristales son difíciles a establecer.

### **II .1.6.1 Micelas como Nanoreactores**

Hace aproximadamente quince años, fue demostrado que las micelas inversas eran buenas candidatas como reactores de nucleación. Hay dos características que justifican la idea [31,32];

- Control del tamaño.
- Intercambio de contenido líquido que radica en el interior de la micela.

Considere dos reactivos A y B disueltos por separado en la solución de dos micelas. Cuando las dos soluciones se mezclan, se produce el intercambio del líquido que está en el interior de las mesofases, inducido por el movimiento browniano. Este intercambio pone a los dos reactivos A y B en contacto de modo que puedan reaccionar



**Figura 10.** Síntesis y Extracción de Nanocrisales.

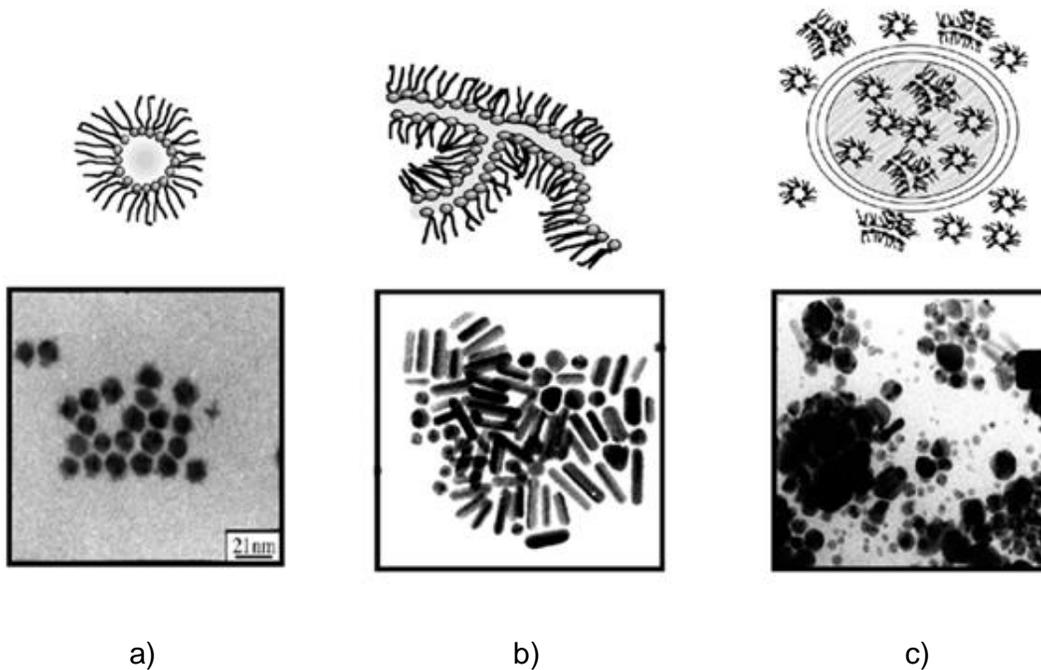
### II .1.6.2 Factores Determinantes en el Control de la Forma y Tamaño de las Nanopartículas

Controlar la forma de las nanopartículas es un verdadero reto y se necesita recopilar más información que la que actualmente se tiene si queremos entender los principios generales para explicar las diversas formas obtenidas.

### II.1.6.2.1 Efecto del Reactor Coloidal en la Forma y Tamaño de la Nanopartícula

Está demostrado empíricamente que la forma del reactor coloidal es parcialmente responsable de la figura de las nanopartículas así sintetizadas.

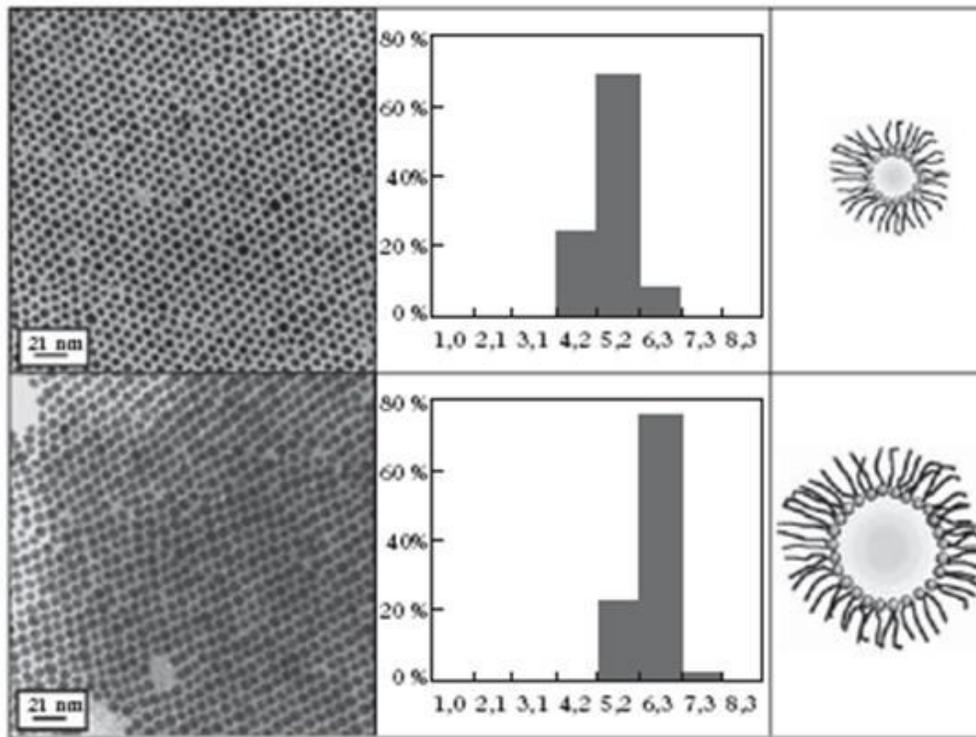
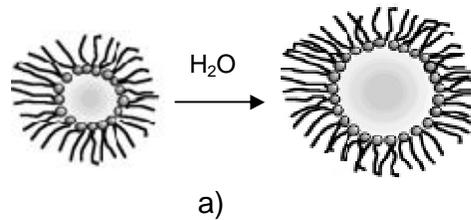
Experimentos han demostrado que nanoreactores cilíndricos interconectados producen nanocristales de cobre esféricos, pero también algunos cilíndricos. [2]



**Figura 11.** Nanocristales de Cobre sintetizados en diferentes fases del sistema Agua/Surfactante/Aceite. a) Nanocristales esféricos sintetizados en micelas inversas, b) Nanocristales cilíndricos y esféricos sintetizados en micelas cilíndricas interconectadas, c) Diferentes figuras sintetizadas en diferentes tipos de micelas [2, 32].

Imagine ahora el sistema agua – aceite. Agregamos un tensoactivo que nos permita homogenizar el sistema de modo que en lugar de tener dos fases como normalmente tendríamos, solo tenemos una. Lo que ocurrió es que al agregar el tensoactivo se formaron estructuras o agregados los cuales conforman la nueva mesofase. Tales estructuras coloidales encerraron pequeñas gotas de agua. Este volumen de agua se puede controlar variando la

fracción de agua del sistema, de modo que si agregamos más agua el tamaño del agregado aumentará y con esto el volumen del nanoreactor será más grande. El tamaño de tales agregados juega un papel importante, ya que, mientras más grande sea el volumen del nanoreactor más grande serán los nanocristales sintetizados, por lo cual el tamaño de las nanopartículas puede, en principio, ser controlado [32].



b)

**Figura 12.** a) Esquema representativo del tamaño de los agregados que conforman la mesofase (en este caso, esféricas o micelas) en el sistema Aceite/Surfactante/Agua en función de la fracción de agua. b) Tamaño de nanopartículas de plata en función del tamaño del nanoreactor [2, 32].

# **CAPITULO III**

### III .1 MATERIALES Y EQUIPO

#### III .1.1 Reactivos Principales en la síntesis de nanopartículas de plata

Tabla I. Reactivos utilizados en la etapa experimental.

Sustancia	Marca	Peso Molecular	No. CAS	Características
<b>Aerosol OT</b> <b>C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>NaO<sub>7</sub>S</b>	Sigma Aldrich	444.55	577-11-7	Sólido blanco pegajoso, 99%
<b>Etilenglicol</b> <b>CH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH</b>	Productos Químicos Monterrey	62.07	107-21-1	Líquido viscoso, incoloro y de olor suave y dulce, 99.8%
<b>Hidracina</b> <b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	Sigma Aldrich	32	302-01-2	Líquido incoloro, poco viscoso
<b>Nitrato de Plata</b> <b>AgNO<sub>3</sub></b>	Sigma Aldrich	169.88	7761-88-8	Sólido en polvo de color café claro, 99%

### III .1.2 Equipo, material y otros reactivos de laboratorio utilizados

- Columna de vidrio de 0.45 m de largo, 4.83 cm. de diámetro exterior y 4.5 cm. de diámetro interior, con vidrio poroso en su parte inferior.
- Rotámetro de alta precisión.
- Válvula de 3 vías de vidrio.
- Tubos de ensaye.
- Manguera flexible.
- Balanza de alta precisión.
- Espectrofotómetro UV – Vis. Modelo Lambda 2, Perkin Elmer México.
- Minivortexer. VWR Scientific Products.
- Agua deionizada (18 mS / cm.)
- Ácido Nítrico, Reactivo J.T. Baker, Peso Molecular; 63.01, N° Cas 7697-37-2, 65.8%.
- Etanol, Reactivo Merck, Peso Molecular; 46.07, N° Cas 30-06-06, 99.8%.
- Acetona, Reactivo J.T. Baker, Peso Molecular; 58.08, N° Cas 67-64-1, 99.5%.
- Isooctano, Reactivo Fluka, Peso Molecular; 114.23, N° Cas 59-04-5, 99.8%.
- Mortero de ágata de 6 cm de diámetro.

## III .2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### III .2.1 Composición de la solución precursora de la espuma

Para fabricar un volumen  $V$  (ml.), de solución del sistema AOT – Etilenglicol, siendo “ $x$ ” e “ $y$ ” las fracciones mol de cada compuesto respectivamente, tenemos que;

$$V_{ETG} + V_{AOT} = V \quad (3)$$

Siendo  $V_{AOT}$  y  $V_{ETG}$  el volumen en mililitros de AOT y etilenglicol que se deben mezclar para formar  $V$  mililitros de solución.

Por otra parte sabemos que  $\rho = m/V$  y  $m = nM$ , donde  $\rho$  representa la densidad del sistema,  $m$  la masa,  $V$  el volumen,  $n$  el número de moles y  $M$  el peso molecular y además para nuestro sistema binario, se cumple lo siguiente:

$$\frac{1}{y}n_{ETG} = \frac{1}{x}n_{AOT} \quad (4)$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la anterior y suponiendo que la solución tiene un comportamiento ideal, el número de moles que se debe agregar de AOT para la formación de  $V$  mililitros de solución viene dada por la siguiente ecuación:

$$n_{AOT} = \frac{V}{\frac{M_{AOT}}{\rho_{AOT}} + \frac{1}{x} \left[ y \left( \frac{M_{ETG}}{\rho_{ETG}} \right) \right]} \quad (5)$$

Donde  $M_{AOT}$ ,  $M_{ETG}$  y  $\rho_{AOT}$ ,  $\rho_{ETG}$  los pesos atómicos y las densidades de AOT y etilenglicol puros.

Teniendo el número de moles de AOT podemos calcular el número de moles de etilenglicol por medio de la ecuación 4 y así obtener la masa necesaria para fabricar la solución.

### **III .2.2 Fabricación de la Solución del Sistema AOT- Etilenglicol**

Dependiendo de la fracción molar deseada, se calcula la masa necesaria de cada compuesto, se mezcla vigorosamente en el minivortexer y se deja reposar hasta que el AOT se disuelve, y la solución se homogeniza por completo (el tiempo de reposo depende de la composición).

### **III .2.3 Eliminación de Humedad del Aire**

Para eliminar el agua del aire, se utilizó sílica gel. El montaje consiste en un tubo con sílica por el cual se hace circular el aire para después pasar por los rotámetros y posteriormente a la columna de vidrio.

### **III .2.4 Fabricación de la Espuma**

Para la fabricación de la espuma se utilizó el método de burbujeo.

Se agregaron 10 mL de solución del sistema AOT – Etilenglicol (10% en mol de AOT), a la columna y se puso en marcha el sistema de inyección de aire. El aire sale de la válvula, pasa primeramente por el tubo conteniendo la sílica gel (en donde se elimina la humedad), después pasa por los rotámetros, hasta entrar a la columna en donde choca con un vidrio poroso que está en la parte inferior de la misma y en donde reposa la solución AOT – Etilenglicol. Es gracias a este vidrio poroso que se generan suficientes burbujas para la formación de la espuma.

### **III .2.5 Análisis de la espuma**

Se tomaron 3 mL de la solución AOT – Etilenglicol, se colocaron en un tubo de ensaye de 10 mL y se analizaron dos factores clave:

1. *La Capacidad espumante de la solución.* En este caso se midió la altura de la espuma formada en un tubo de ensaye de 10 mL de capacidad, después de 30 segundos de agitación en el minivortexer, lo cual nos da una medida de la capacidad espumante de la solución.
2. *Estabilidad de la espuma.* En este caso se midió el tiempo que tarda la espuma en decaer en un tubo de ensaye de 10 mL de capacidad, después de 30 segundos de agitación en el minivortexer, lo cual nos da una medida de su estabilidad.

### **III .2.6 Síntesis de Nanopartículas de Plata**

#### **III .2.6.1 Síntesis en Espumas**

Para la síntesis de las nanopartículas se desarrolló la metodología siguiente; Primeramente, se mezclan en un tubo de ensaye 10 mL de solución AOT – Etilenglicol (10% en mol de AOT) con 4  $\mu$ L de hidracina y se agita vigorosamente. Posteriormente, se agrega la solución resultante a la columna de vidrio y se inyectan 20  $\text{cm}^3/\text{seg.}$  de aire anhidro para la fabricación de la espuma.

En 10  $\mu$ L de agua deionizada, se disuelven 0,02 g de nitrato de plata molido y se agregan a la columna cuando la altura de la espuma llega a su máximo valor, donde el movimiento de las burbujas provocará la agitación de la solución y con esto la difusión del nitrato de plata.

Se debe dejar en marcha el sistema de inyección de aire para evitar el decaimiento de la espuma.

### **III .2.6.2 Síntesis en las Soluciones Precursoras de la Espuma**

Para la síntesis de nanopartículas en las soluciones precursoras de la espuma se utilizó la metodología siguiente: Primeramente tomamos 10mL de solución Etilenglicol – AOT (10% en mol de AOT) en un tubo de ensaye. Se agregan 4  $\mu$ L de hidracina y se agita para obtener un sistema homogéneo. Seguidamente disolvemos 0.02 g de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) finamente molido en 10  $\mu$ L de agua deionizada, agregamos esta nueva solución al tubo con el sistema Etilenglicol – AOT (10% en mol de AOT) y agitamos tratando de no generar espuma para dar inicio a la reacción.

### **III .2.7 Técnicas de Caracterización**

#### **III .2.7.1 Criofractura**

Utilizándose un equipo de criofractura Jeol Modelo JFD – 9010.

#### **III .2.7.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)**

Utilizándose un equipo marca JEOL – JEM – 2010F (Field Emission Electron Microscope), se examinaron diversas muestras lavadas con isooctano en rejillas de cobre.

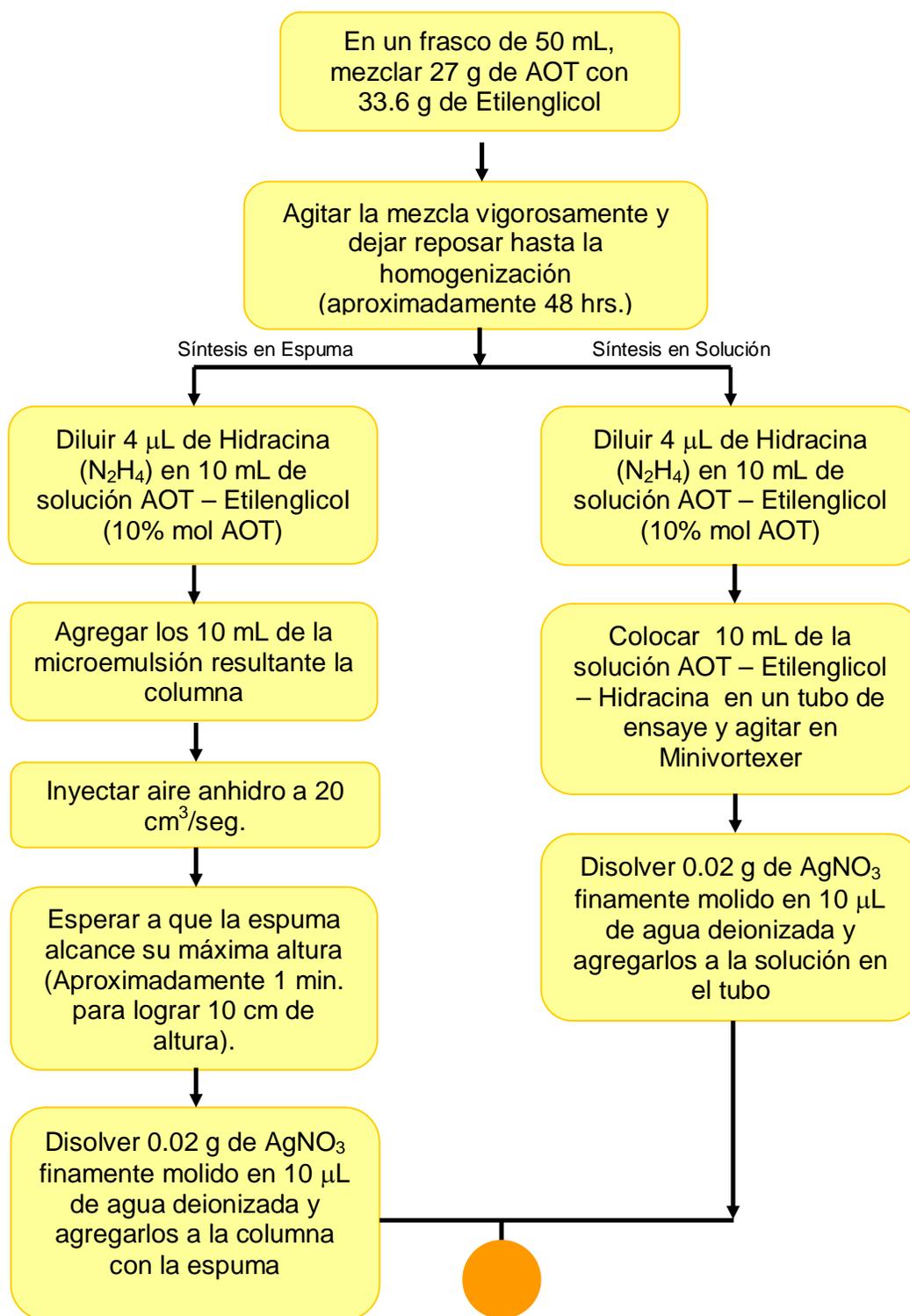
#### **III .2.7.3 Espectroscopía UV – Vis**

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro UV – Vis. Modelo Lambda 2, Perkin Elmer México. Utilizando como blanco la solución AOT – Etilenglicol (0.1 fracción mol de AOT).

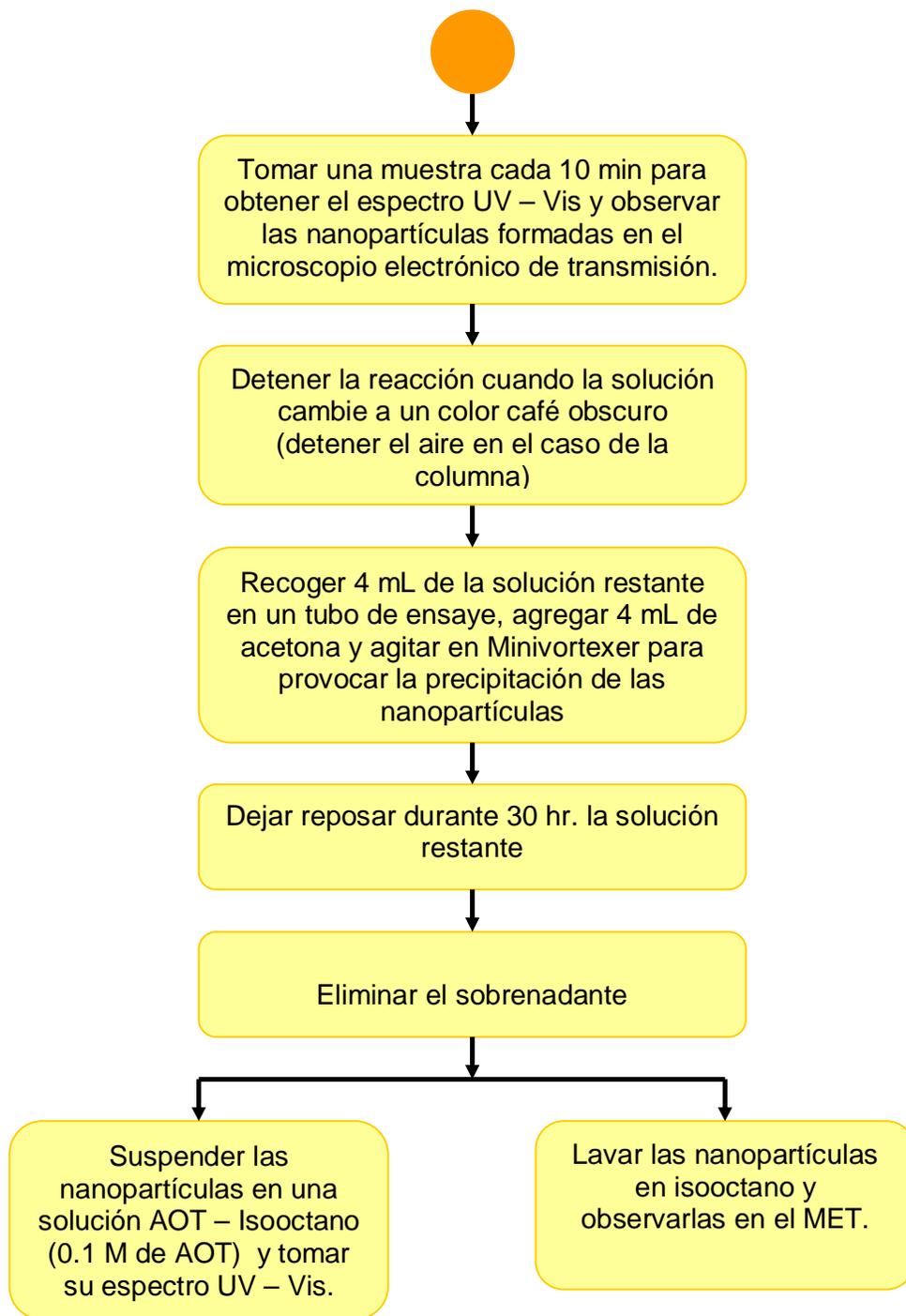
#### **III .2.7.4 Medición de Conductividad Eléctrica de la Solución Precursora de la Espuma.**

Utilizándose un conductímetro Modelo MeterLab CDM210.

## DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO



**Figura 13.** Diagrama de bloques representativo de la síntesis de nanopartículas de plata en espumas.



**Figura 14.** Continuación del diagrama de bloques representativo de la síntesis de nanopartículas de plata en espumas.

# **CAPITULO IV**

## IV .1 RESULTADOS: INTERPRETACIÓN Y DISCUSION

### IV .1.1 Análisis de la Espuma

Se fabricaron 5 muestras de 3 mL de solución AOT – Etilenglicol de diferente composición, se colocaron en un tubo de ensaye de 10 ml y se agitaron por 30 segundos en el minivortexer para evaluar su capacidad espumante y su estabilidad.

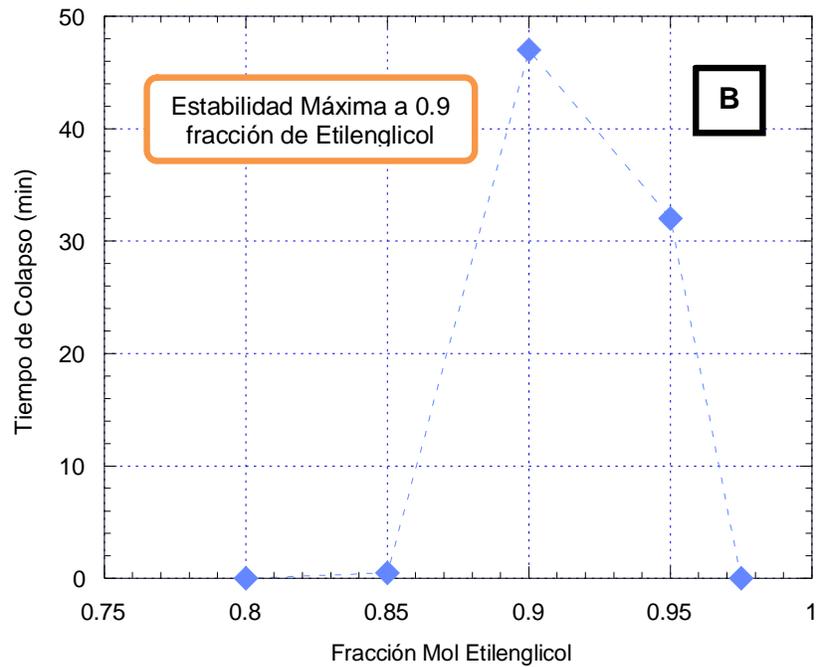
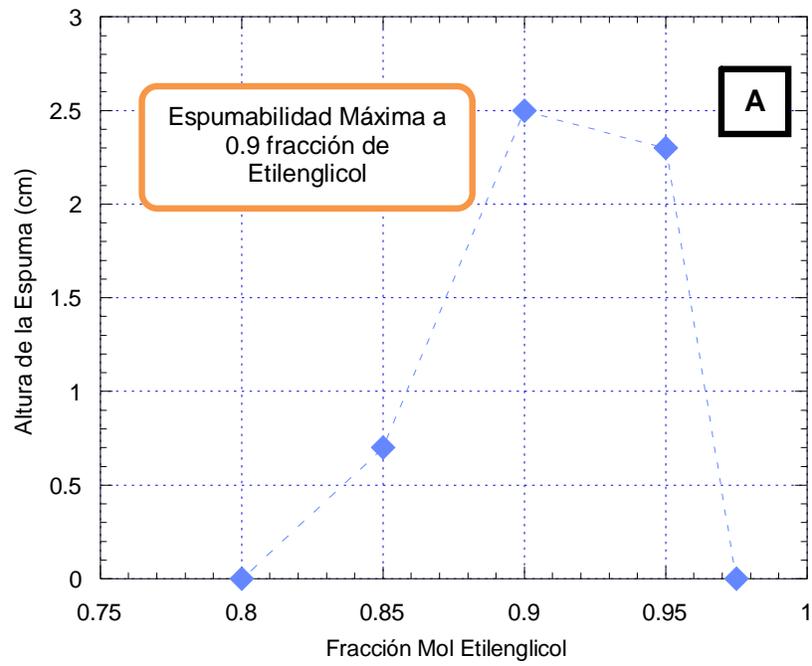
#### IV .1.1.1 Capacidad Espumante y Estabilidad de la Solución

En la tabla II podemos apreciar los diferentes valores de la altura de la espuma después de los 30 segundos de agitación, así como, el tiempo de colapso para cada muestra.

Partiendo de la solución de fracción mol igual a 0.8 (muestra 2), podemos apreciar que un aumento en la composición de etilenglicol en el sistema, provoca un aumento en la capacidad espumante y en la estabilidad del mismo. Sin embargo, al sobrepasar la fracción mol de 0.9 en etilenglicol, hay una disminución de la capacidad espumante y de la estabilidad de la solución precursora de la espuma, siendo 0.9 la fracción mol en la cual se experimenta la mayor espumabilidad y la mayor estabilidad como lo muestran las figuras 15 A y 15 B.

**Tabla II.** Composición, tiempo de colapso y altura de la espuma fabricada con cada solución.

Muestra	Fracción Mol		Altura de la Espuma (cm)	Tiempo de Colapso (min)
	Etilenglicol	AOT		
1	0.975	0.025	0	-
2	0.8	0.2	0	-
3	0.85	0.15	0.7	0.5
4	0.95	0.05	2.3	32
5	0.9	0.1	2.5	47



**Figura 15.** A) Variación de la altura de la espuma respecto a la fracción mol de AOT. B) Tiempo de colapso de la espuma en función de la fracción mol de AOT.

Podríamos atribuir esta variación de espumabilidad y estabilidad a la viscosidad de la solución, pues a bajas concentraciones de etilenglicol la solución precursora es demasiado viscosa dificultando la entrada de aire al sistema y con eso impidiendo la formación de la espuma. Sin embargo si la concentración de etilenglicol es demasiado alta, es decir, bajo contenido de AOT, no existirán en el sistema el número adecuado de moléculas anfifílicas que reduzcan la tensión superficial del etilenglicol para formar la espuma.



**Figura 16.** Tubos de ensaye conteniendo la solución AOT – Etilenglicol a diferentes concentraciones de AOT después de haber sido agitados 30 segundos en el minivortexer.

#### **IV .1.1.2 Conductividad Eléctrica**

La solución AOT – Etilenglicol (0.1 fracción mol de AOT) resultó tener una conductividad eléctrica de 1.066 mS / cm. a 25 °C.

Se puede considerar tal sistema como estable ya que la conductividad no presenta variaciones en el tiempo.

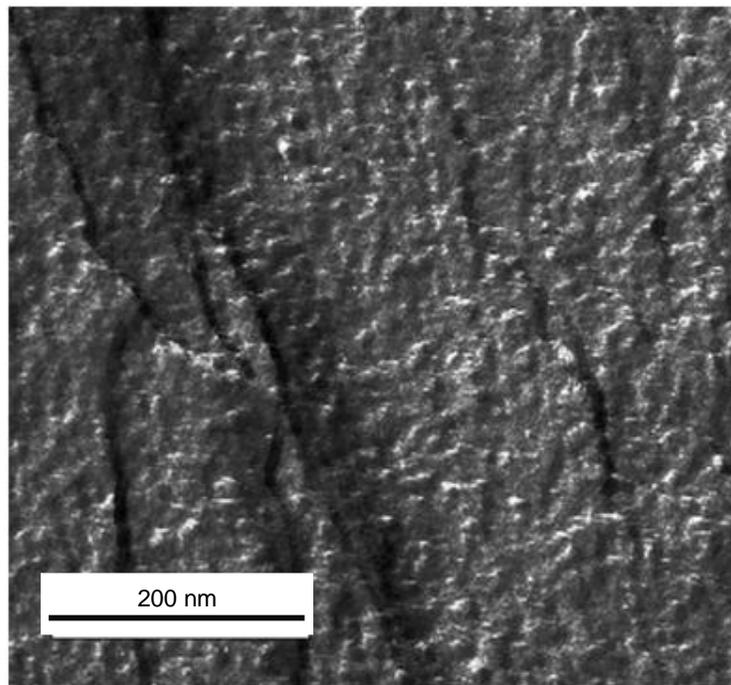
#### **IV .1.1.3 Análisis de las Mesofases en el Sistema AOT – Etilenglicol (0.1 fracción mol de AOT)**

La figura 17 muestra una micrografía electrónica del sistema AOT – Etilenglicol (0.1 fracción mol de AOT). Las muestras fueron preparadas por criofractura para observarse por Microscopía Electrónica de Transmisión. En la micrografía podemos apreciar pequeñas irregularidades, como pequeños glóbulos o

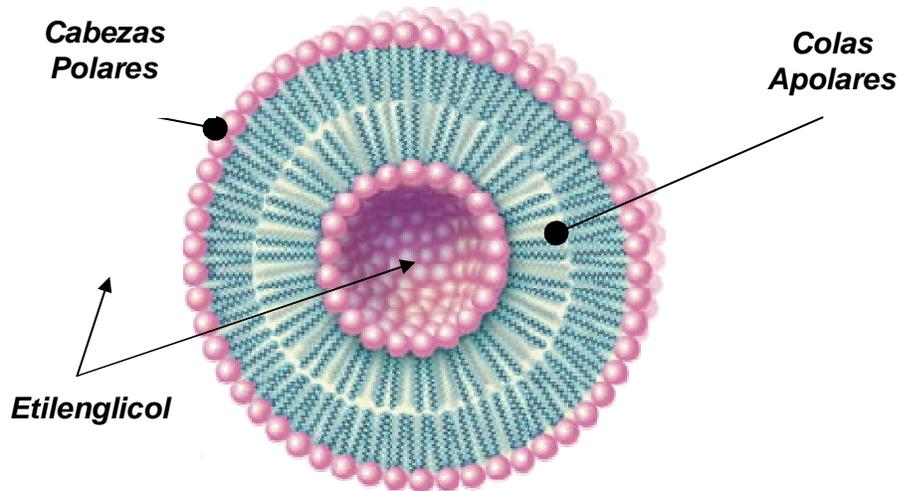
protuberancias, posiblemente ocasionadas por las mesofases formadas en el sistema, de las cuales nos servimos para la síntesis de las nanopartículas de plata.

Nuestra hipótesis se basa en la formación de pequeñas vesículas, probablemente unilamelares, las cuales encierran etilenglicol en su interior además de estar cubiertas del mismo líquido, como lo muestra la figura 18.

La muestra para esta fase no presenta birrefringencia y los objetos son pequeños a diferencia de vesículas multilamelares de tamaño micrométrico como las observadas en el sistema  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  – agua-isooctano [24] donde la fase si presenta birrefringencia.



**Figura 17.** Análisis del sistema AOT – Etilenglicol por medio de criofractura.



**Figura 18.** Esquema representativo de la posible estructura de la mesofase del sistema AOT – Etilenglicol (0.1% AOT) [33].

#### IV.1.2 Síntesis en Espumas

##### IV.1.2.1 Espectroscopía UV – Vis

La cinética de crecimiento de las nanopartículas de plata fue investigada por medio de Espectroscopía UV – Vis.

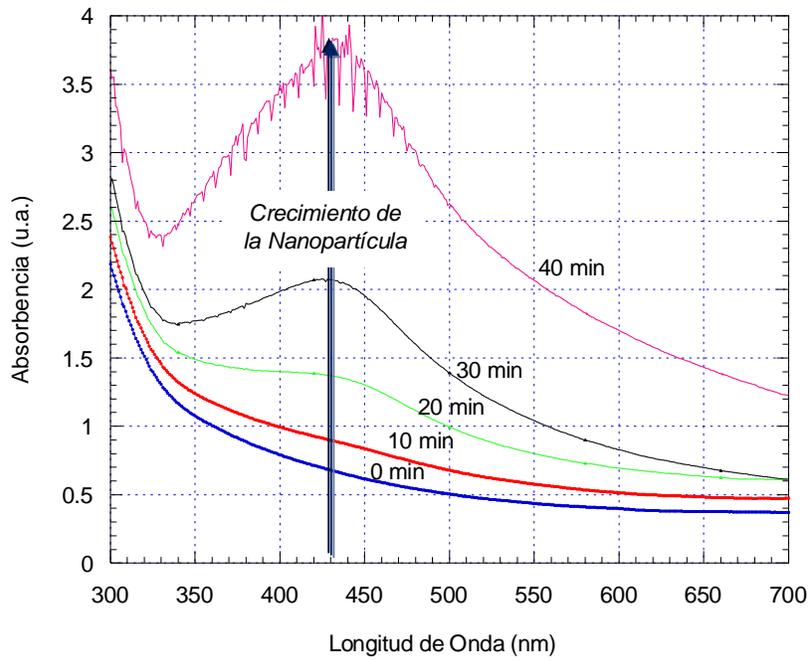
La figura 19 muestra los espectros UV – Vis a diferentes tiempos para las nanopartículas de plata sintetizadas en la espuma fabricada con el sistema AOT – Etilenglicol (10% mol AOT). En esta figura podemos observar la evolución experimental de la banda del plasmón superficial causado por la oscilación de los electrones libres de la banda de conducción de la nanopartícula en presencia del campo electromagnético de la luz incidente.

Puede apreciarse también que el valor de la absorbencia aumenta conforme la reacción se desarrolla, lo que indica el crecimiento de las nanopartículas de plata y/o el aumento en el número de partículas. En la figura 19 podemos observar también que el máximo de absorbencia se encuentra a 425 nm, permaneciendo en este punto a lo largo de la reacción.

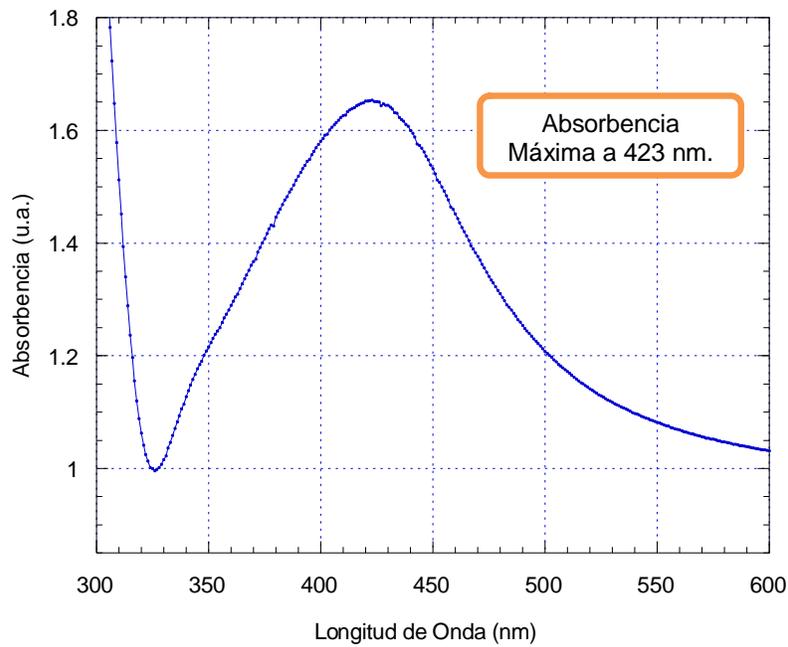
La figura 20 muestra el espectro UV – Vis de nanopartículas de plata precipitadas en acetona durante 30 horas, en donde podemos observar que la absorbencia máxima se encuentra a 423 nm.

La figura 21 muestra la micrografía electrónica de nanopartículas de plata fabricadas en la espuma formada por el sistema AOT – EG. Estas nanopartículas fueron extraídas con acetona después de 40 min de iniciada la reacción. Se observa la formación de nanopartículas cuasiesféricas de diversos tamaños. Mediante la difracción electrónica de área selecta (figura 21 b) se determinó que las nanopartículas son de plata ya que presentan un patrón de difracción que corresponde a la estructura cúbica centrada en las caras característica de la plata. Los puntos de los anillos del difractograma corresponden a las distancias interplanares de los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura de la plata.

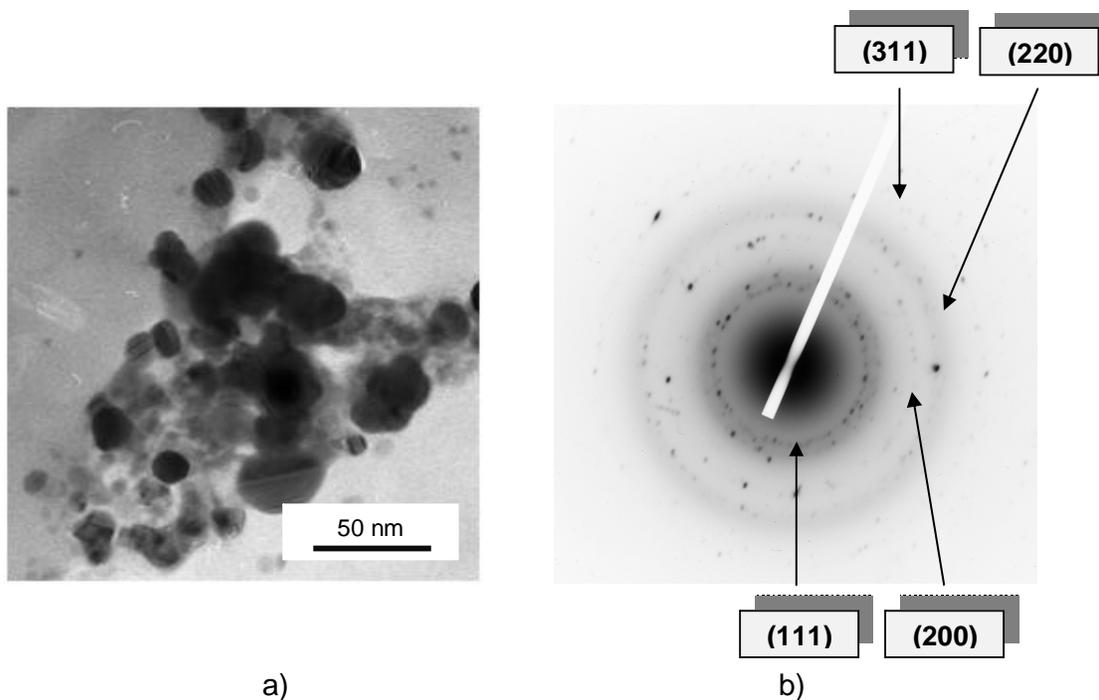
Por otro lado, la figura 22 muestra el cambio de coloración de la espuma conforme la reacción se desarrolla. En esta figura podemos apreciar que la espuma, que al inicio es blanca, cambia a un color amarillo hasta un café oscuro después de 40 min de reacción, ya que, a medida que procede la reacción, los iones de plata se reducen formando núcleos, los cuales crecen por la unión de los mismos y/o por la reducción de los iones adsorbidos en la interface nanopartícula – solución. Conforme la reacción avanza, la cantidad de núcleos y el tamaño de las nanopartículas de plata aumenta, lo que se traduce macroscópicamente como el cambio de coloración de la solución.



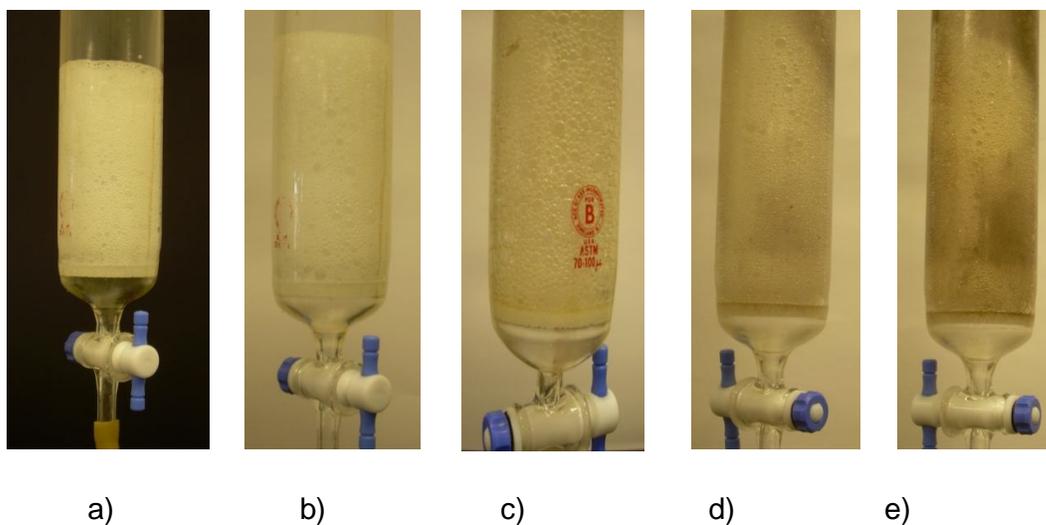
**Figura 19.** Espectros UV – Vis para la síntesis de nanopartículas de plata en espuma.



**Figura 20.** Espectro UV – Vis de las nanopartículas de plata precipitadas en acetona sintetizadas en espuma.



**Figura 21.** a) Nanopartículas sintetizadas en espumas (40 minutos de reacción) y precipitadas en acetona. b) Imagen DEAS de nanopartículas de plata sintetizadas en espuma a 40 minutos de reacción.



**Figura 22.** Espuma del sistema AOT – Etilenglicol utilizada para la síntesis de nanopartículas de plata a diferentes tiempos de reacción. a)  $t = 0$  min., b)  $t = 10$  min., c)  $t = 20$  min., d)  $t = 30$  min., e)  $t = 40$  min.

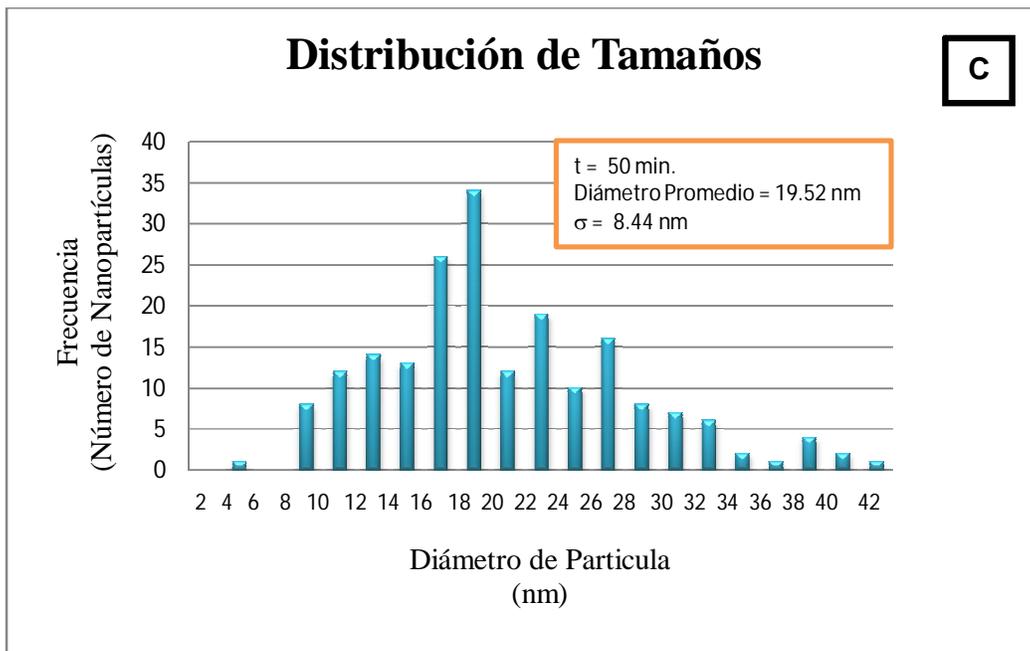
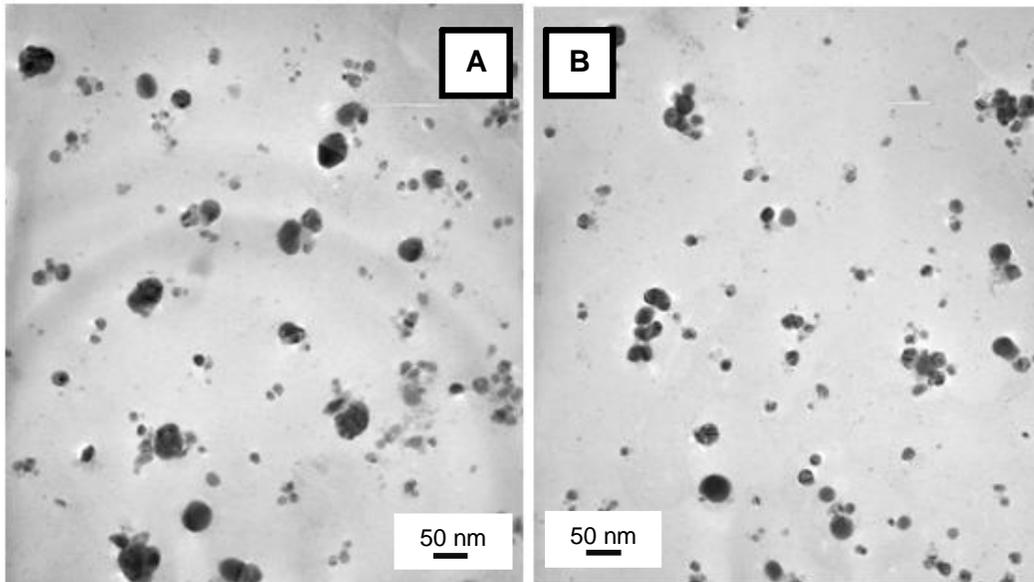
#### **IV.1.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)**

Se realizó un análisis en el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) a los 50 y 60 minutos de reacción.

Las imágenes de la figura 23 presentan los resultados para un tiempo de 50 minutos de reacción. Las nanopartículas obtenidas a este tiempo presentan un alto grado de polidispersidad en tamaño tal como lo podemos apreciar en el histograma de la figura 23 C. Tal polidispersidad podría ser atribuida posiblemente a la forma de los nanoreactores utilizados en la síntesis, en este caso, los bordes de Plateau de la espuma y los nodos formados por la unión de las burbujas. Estas dos regiones no son en principio homogéneas a lo largo de la columna, pues el flujo de aire que penetra la microemulsión formando la espuma genera burbujas de diferente tamaño.

Conforme nos alejamos del vidrio poroso donde las burbujas se forman, la espuma comienza a perder líquido, gracias al drenado de la misma, lo que nos dice en teoría que las burbujas que en principio eran esféricas en la parte inferior, tenderán a adquirir una forma poliédrica en la parte superior de la columna.

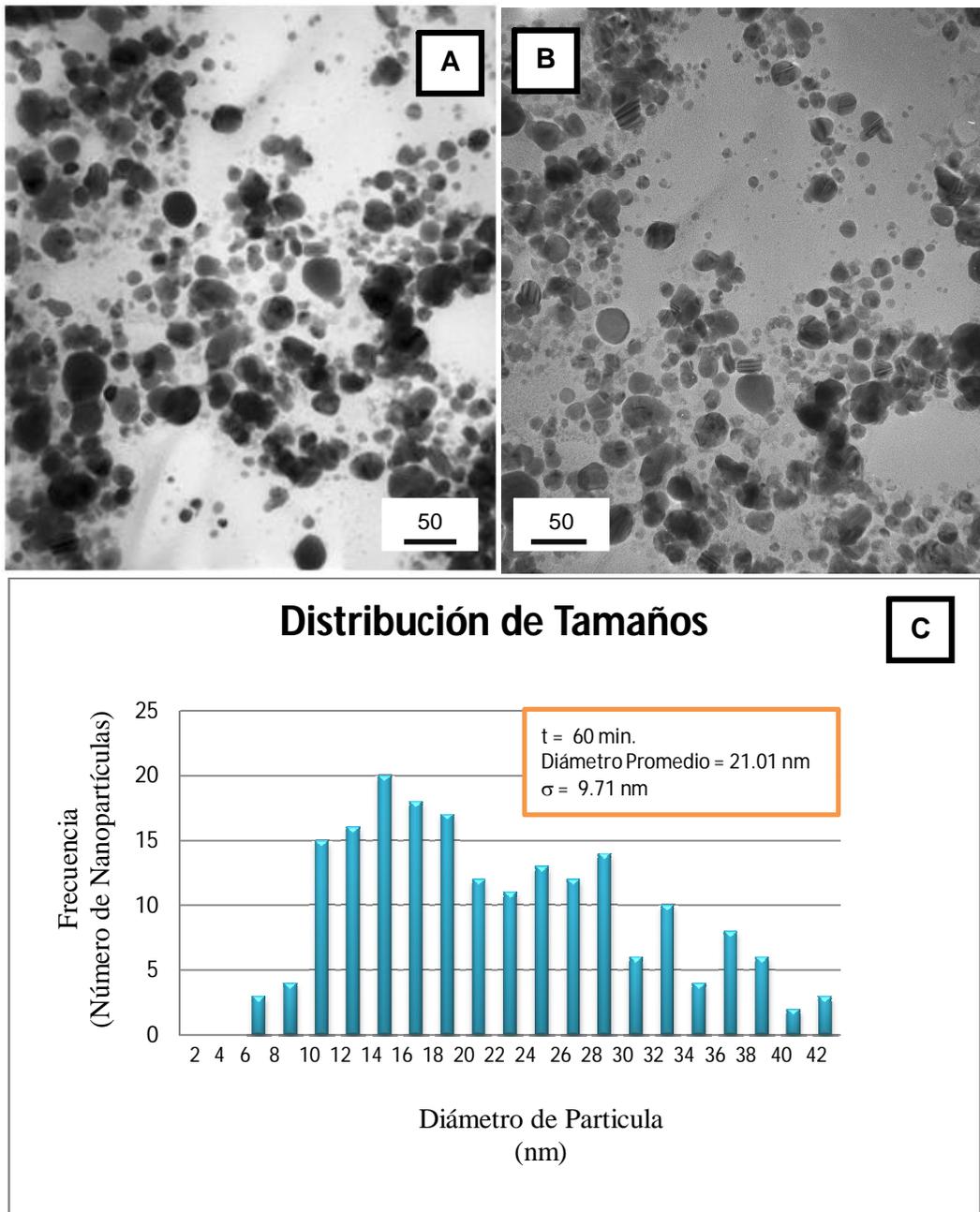
El tamaño promedio de las nanopartículas de plata es de  $19.52 \text{ nm} \pm 8.44 \text{ nm}$  y con un coeficiente de polidispersidad de 43.24.



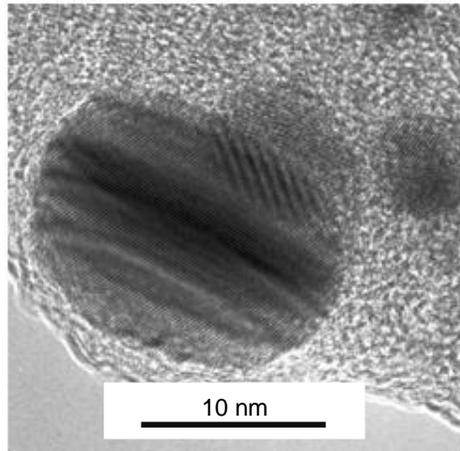
**Figura 23.** Las figuras A y B son Imágenes MET tomadas a 50 min de reacción en la espuma. La figura C corresponde a la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas a 50 min de reacción.

La figura 24 muestra los resultados para un tiempo de 60 min de reacción, en la cual podemos observar que la población y el tamaño de las nanopartículas, respecto a los 50 min de reacción, ha aumentado considerablemente. Podemos apreciar también que el grado de polidispersidad

ha crecido bastante en estos 10 minutos de reacción. Obteniendo un coeficiente de polidispersidad de 46.22.



**Figura 24.** Las figuras A y B son imágenes MET tomadas a 60 min de reacción en la espuma. La figura C corresponde a la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas a 60 min de reacción.



**Figura 25.** Fotografía MET tomada a 40 min de reacción en la espuma. Imagen de una nanopartícula de plata.

#### **IV .1.3 Síntesis en Microemulsión**

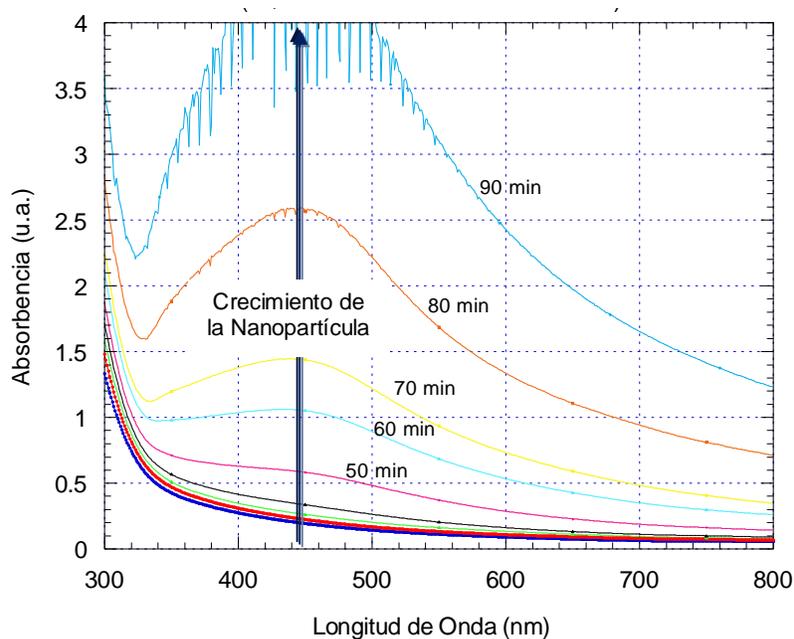
##### **IV .1.3.1 Espectroscopía UV – Vis**

La figura 26 muestra los espectros UV – Vis a diferentes tiempos para las nanopartículas de plata sintetizadas en solución AOT – Etilenglicol (10% mol AOT).

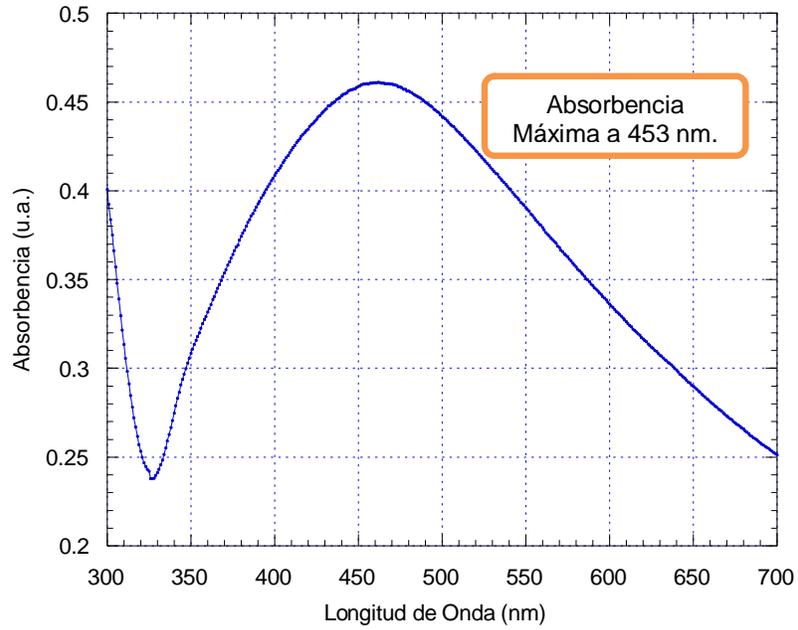
Puede apreciarse también que el valor de la absorbencia aumenta conforme la reacción se desarrolla, lo que indica el crecimiento, en tamaño y/o en número, de las nanopartículas de plata. En la figura 26 podemos observar también que el máximo de absorbencia se encuentra a 463 nm, permaneciendo en este punto a lo largo de la reacción.

Por otro lado, la figura 27 muestra el espectro UV – Vis para las nanopartículas de plata precipitadas en acetona durante 30 h. Y, Comparando las figuras 26 y 27, podemos observar que el máximo de absorbencia experimental sufre un desplazamiento hacia longitudes de onda menores, desde 463 nm (en la fig. 26) hasta 453 nm (en la fig. 27). Podemos atribuir este desplazamiento al crecimiento de las nanopartículas, los iones y sustancias adsorbidas en la superficie de las mismas y al medio de dispersión, pues

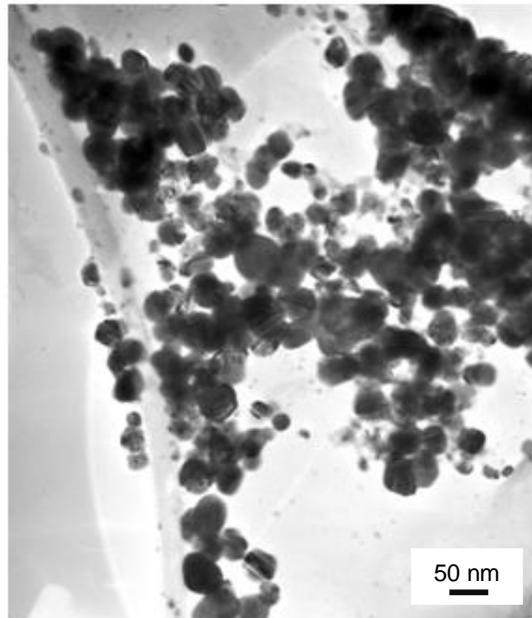
recordemos que el espectro de absorción es extremadamente sensible a los factores ya mencionados e incluso a cambios en la forma de las nanopartículas y arreglos geométricos [15]. Comparando con los resultados de las nanopartículas sintetizadas en espumas donde el máximo de absorbencia del pico de plasmón es 423 nm, el desplazamiento hacia el rojo puede ser debido a la más fácil fisorción de las moléculas del surfactante sobre la superficie de las nanopartículas cuando éstas se encuentran inmersas en el medio líquido localmente y en volumen (caso de las microemulsiones) a cuándo éstas se encuentran en medio líquido solo localmente (caso de las espumas).



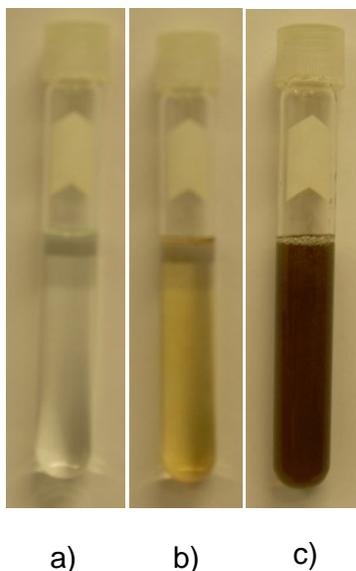
**Figura 26.** Espectros UV – Vis para la síntesis de nanopartículas de plata en la solución precursora de la espuma.



**Figura 27.** Espectro UV – Vis de las nanopartículas de plata precipitadas en acetona sintetizadas en microemulsión.



**Figura 28.** Nanopartículas sintetizadas en la solución precursora de la espuma (90 minutos de reacción) y precipitadas en acetona.



**Figura 29.** Cambio de coloración de la microemulsión al transcurrir el tiempo de reacción. a)  $t = 0$  min, b)  $t = 10$  min y c)  $t = 60$  min.

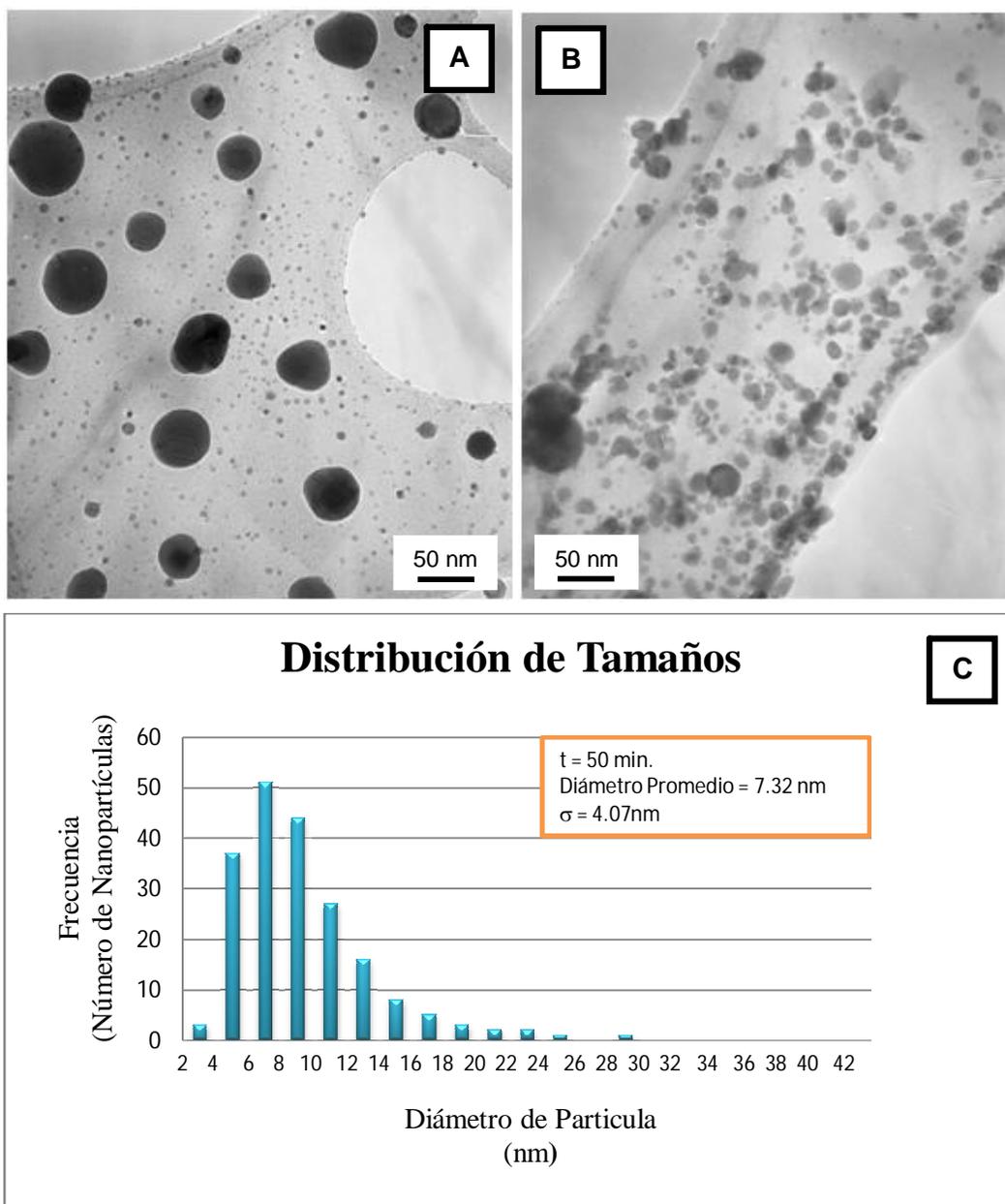
#### **IV .1.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

Se realizó un análisis en el Microscopio Electrónico de Transmisión a los 50 y 90 minutos de reacción.

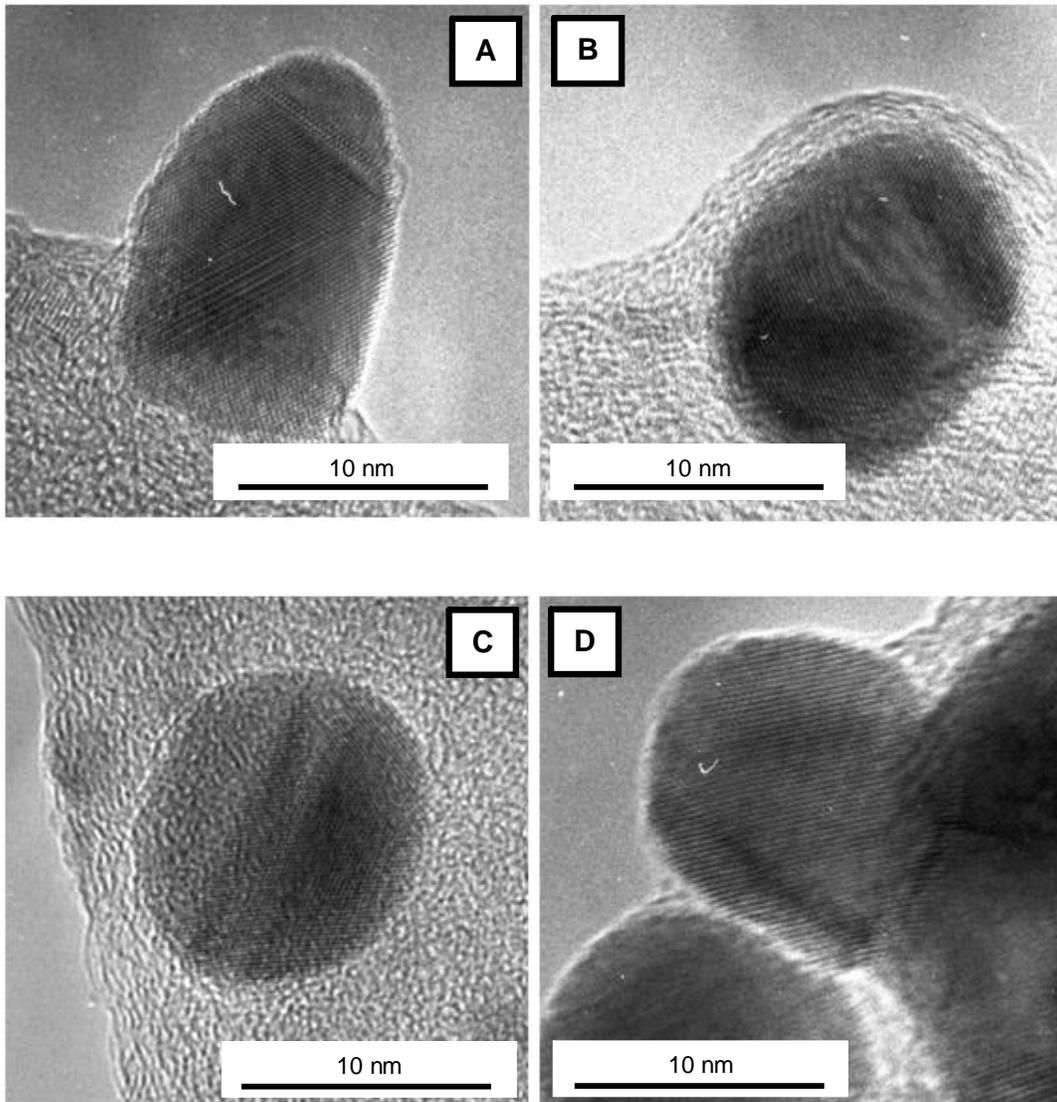
La figura 30 A y 30 B muestran la imagen tomada por el microscopio electrónico de transmisión para la síntesis de nanopartículas en solución precursora a 50 min de reacción, en la cual podemos apreciar grandes cúmulos oscuros cuasiesféricos aproximadamente entre 25 y 50 nm de diámetro, posiblemente mostrando la presencia de nitrato de plata aun sin reaccionar, y pequeños puntos que demuestran la presencia de nanopartículas de plata.

En la figura 30 C podemos apreciar la distribución de tamaños en la cual podemos observar el grado de polidispersidad de las nanopartículas.

Para un tiempo de 50 min de reacción se obtuvo lo siguiente:

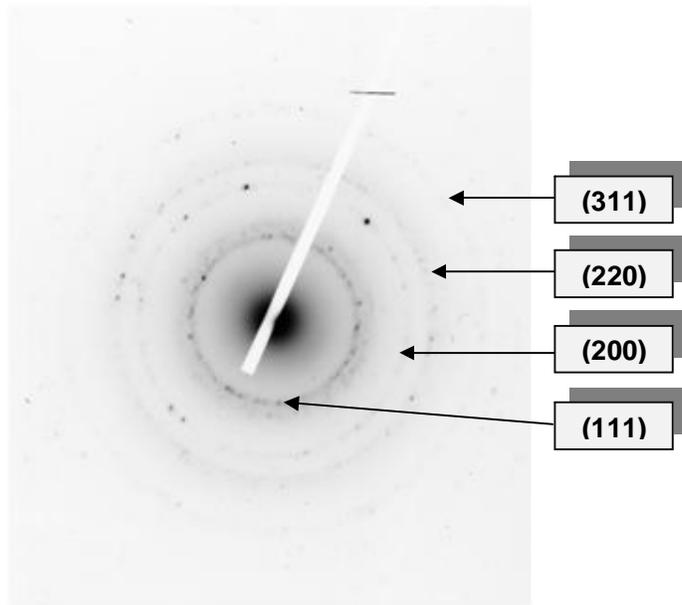


**Figura 30.** Las figuras A y B son Imágenes MET tomadas a 50 min de reacción en la solución precursora de la espuma. La figura C corresponde a la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas a 50 min de reacción.



**Figura 31.** Imágenes MET tomadas a 50 min de reacción en la solución precursora de la espuma. Las figuras (a), (b), (c) y (d) muestran la imagen de una nanopartícula de plata.

La figura 31 A), 31 B), 31 C) y 31 D) muestran la imagen de una nanopartícula sintetizada en solución aproximadamente de 10 nm de diámetro. En esta figura podemos apreciar los planos de ordenamiento de los átomos que conforman a la nanopartícula, ordenamiento característico de los materiales cristalinos.



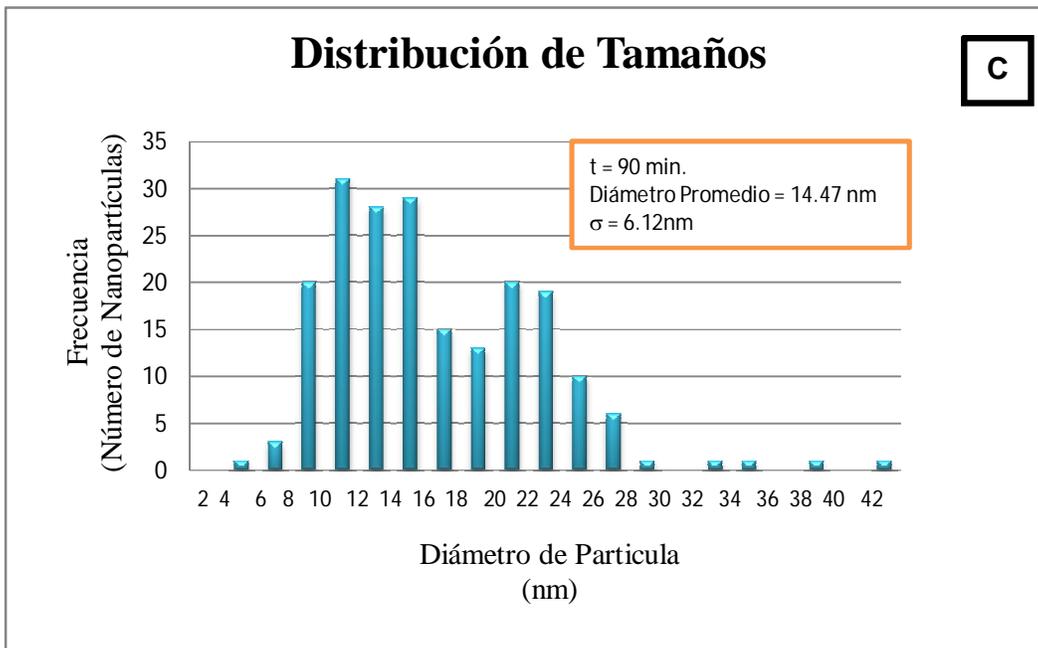
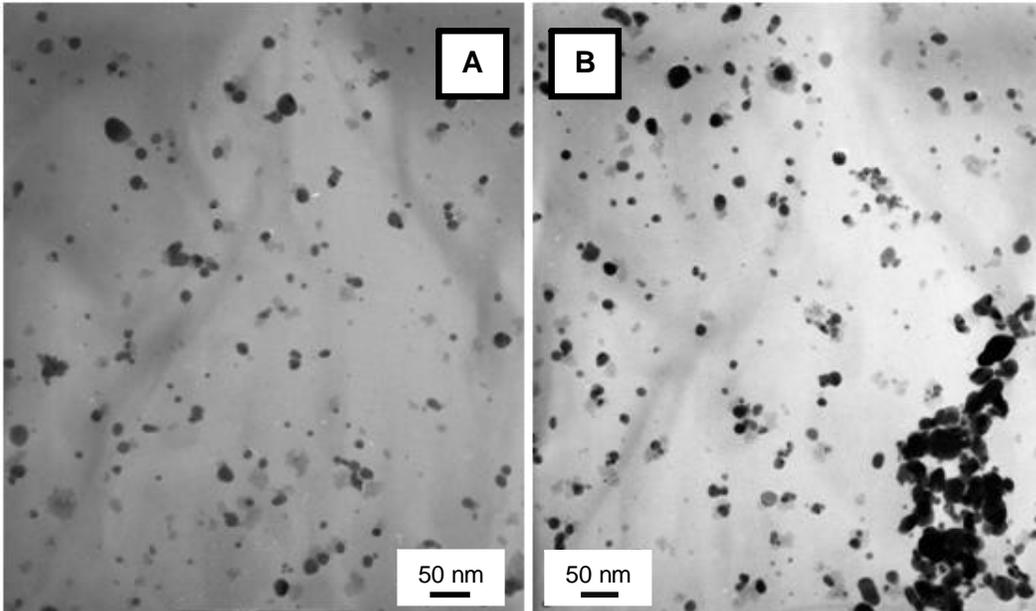
**Figura 32.** Imagen DEAS de nanopartículas de plata sintetizadas en la solución precursora de la espuma a 50 min de reacción

La Figura 32 muestra la imagen de difracción electrónica de área selecta (DEAS) para las nanopartículas de plata sintetizadas, donde se aprecia un escaso patrón de difracción posiblemente debido a la presencia de AOT, Etilenglicol y Nitrato de Plata.

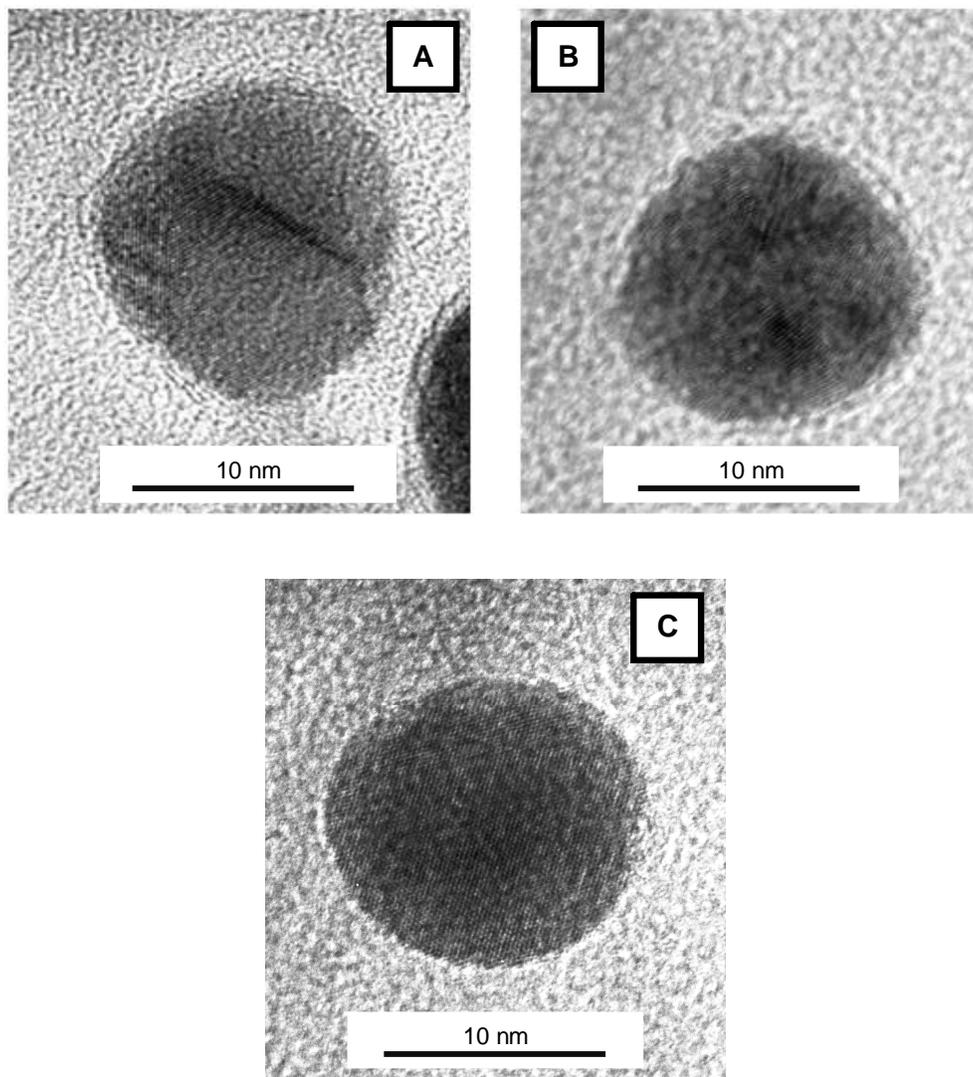
Esta imagen muestra los planos (111), (200), (220) y (311) característicos de la plata con empaquetamiento cúbico centrado en las caras.

Para un tiempo de 90 min de reacción se obtuvo lo siguiente:

La figura 33 A y 33 B muestran la imagen tomada por el microscopio electrónico de transmisión para la síntesis de nanopartículas en solución precursora a 90 minutos de reacción, en la cual podemos apreciar la gran población de nanopartículas de plata. Comparando estas imágenes con las fotografías MET tomadas a 50 minutos de reacción, podemos observar que los cúmulos de nitrato de plata han desaparecido, lo cual indica que han reaccionado.



**Figura 33.** Las figuras A y B son Imágenes MET tomadas a 90 min de reacción en la solución precursora de la espuma. La figura C corresponde a la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas a 90 min de reacción.



**Figura 34.** Las figuras 22 A), 22 B) y 22 C) muestran la imagen de una nanopartícula de plata sintetizada en solución a 90 min de reacción.

## CONCLUSIONES

### **Conclusión General.**

Hemos estudiado la espuma no acuosa del sistema AOT – Etilenglicol, la síntesis de nanopartículas de plata; tanto en la espuma como en la solución precursora de la misma, y además las formas y las propiedades ópticas de las nanopartículas sintetizadas.

Se han estudiado y comparado de manera experimental dos metodologías de síntesis de nanopartículas de plata sencillos y sin necesidad de altos consumos de energía o largos procesos.

### **Análisis de la Espuma.**

Para las 2 pruebas del análisis de espuma, la solución de composición 0.9 fracción mol de Etilenglicol, 0.1 fracción mol de AOT resultó ser la solución óptima para la síntesis de nanopartículas de plata, ya que, es ésta la que presenta mayor capacidad espumante y mayor estabilidad.

### **Comparación de Metodologías de Síntesis de Nanopartículas de Plata.**

Comparando los dos métodos de síntesis podemos concluir que; aquel desarrollado en la espuma es más rápido que el desarrollado en la solución. Y son dos los factores hipotéticos a los cuales les atribuimos esta diferencia de velocidades de formación de nanopartículas: El volumen donde se desarrolla la reacción y el flujo constante de aire

El volumen donde se desarrolla la reacción, es más pequeño en la espuma que en la solución precursora de la misma lo que en teoría ocasiona un aumento de la concentración de iones plata y con esto el aumento de la velocidad de reacción (nucleación y formación de nanocristales). Por otro parte, el flujo constante de aire a través de la solución ocasiona un mayor número de colisiones de cúmulos de plata lo que acelera el crecimiento de los mismos.

La polidispersidad es también un factor que sobresale al comparar los dos métodos de síntesis. Al observar la distribución de tamaños en cada una de las metodologías, podemos apreciar un alto grado de polidispersidad en el caso de la formación en espumas. En cambio en la síntesis con microemulsiones la polidispersidad no es tan elevada.

Son dos los factores hipotéticos a los cuales se les atribuye esta diferencia de polidispersidad:

El primero es la forma y tamaño del nanoreactor. En el caso de la espuma, son dos sitios de distinta forma y tamaño los que se utilizan para la formación y crecimiento de las nanopartículas; Los Bordes de Plateau y los nodos. No está de más mencionar que teóricamente el tamaño de los nodos y de los bordes de Plateau varían con la altura de la espuma pues la espuma experimenta drenado conforme el tiempo transcurre.

El segundo factor es la turbulencia que presenta la espuma la cual propicia la colisión de cúmulos provocando el acelerado crecimiento de las nanopartículas, como ya se había mencionado. En cambio en la solución precursora de la espuma el factor determinante para la nucleación y crecimiento es la disminución de la energía libre de Gibbs para alcanzar el equilibrio.

## RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos relacionados con esta área de investigación recomendamos los siguientes puntos de estudio:

- Evaluar el efecto de la temperatura en el tamaño, forma y propiedades de las nanopartículas sintetizadas en espumas y, en sistemas coloidales en general.
- Evaluar el efecto de la concentración del reductor (etilenglicol en este caso) en la síntesis de nanopartículas (forma y figura de los nanocristales).
- Evaluar el efecto de la concentración de hidrazina (en la síntesis de nanopartículas (forma y figura de los nanocristales).
- Evaluar y estudiar propiedades de las nanopartículas sintetizadas por este método.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silva, M. Avalos-Borja, F.F. Castellón-Barrasa, A. Posada-Amarillas, Assessment of growth of silver nanoparticles synthesis from an ethylene glycol-silver nitrate-polyvinylpyrrolidone. *Physica E* 25(2005), 438 – 448.
2. J. Tanori and M. P. Pileni, Control of the Shape of Copper Metallic Particles by Using a Colloidal System as Template, *Langmuir*, (1997), 639 – 646.
3. Bingsheng Yin, Houyi Ma, Shuyun Wang, and Shenhao Chen, Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-vinylpyrrolidone), *J. Phys. Chem. B*, 107, (34), (2003), 8898 – 8904.
4. A. Callegari,\* D. Tonti, and M. Chergui, Photochemically Grown Silver Nanoparticles with Wavelength-Controlled Size and Shape, *Nano Letters* 3 (11), (2003), 1565 – 1568
5. T. Del Castillo-Castro, E. Larios-Rodriguez, Z. Molina-Arenas, M.M. Castillo-Ortega, J. Tanori, Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites, *Science Direct, Composites: Part A* 38 (2007), 107 – 113.
6. Saikat Mandal, Sujatha K. Arumugam, Suguna D. Adyanthaya, Renu Pasricha and Murali Sastry, Use of aqueous foams for the synthesis of gold nanoparticles of variable morphology, *J. Mater. Chem.*, 14, (2004), 43 – 47.
7. S. Shiv Shankar, Umesh S. Patil, B .L. V. Prasad, and Murali Sastry, Liquid foam as a template for the synthesis of iron oxyhydroxide nanoparticles. *Langmuir*, 20, (2004), 8853 – 8857.

8. Cervantes A., Saint-Jalmes, A., Maldonado A., Langevin D., Effect of cosurfactant on the free-drainage regime of aqueous foams, *Journal of Colloid and Interface Science*. (2005), 1 – 4.
9. Cervantes, A., Maldonado, A., Foaming behaviour of polymer–surfactant solutions, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 246101 (7pp).
10. Elechiguerra J. , Burt J. , Morones J. , Camacho-Bragado A., Gao X. , Lara H., Yacaman M. Interaction of silver Nanoparticles with HIV-1, *Journal of Nanobiotechnology*, (2005), 3 – 6
11. Sato R., Redon R., Vazquez A., Flores O., Zanella R., Saniger J., Variations in Optical Properties of Silver Nanoparticles. Application in Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *American Institute of Physics*, (2008), 1232 – 1236
12. M. boutonnet, J. kizling, The Preparation of Monodisperse Colloidal Metal Particles from Microemulsions, *Colloids Surf*, 5, (1982), 209 – 225.
13. L. Motte, F. Billoudet, M. P. Pineli, Synthesis in situ of nanosize silver sulphide semiconductor particles in reverse micelles, *Journal of Materials science* 31, (1996), 38 – 42.
14. C. Petit, P. Lixon, M. P. Pileni, In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993), 12974 – 12983
15. C. Petit M. P. Pileni, Nanosize cobalt boride particles: Control of the size and properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (1997), 82 – 90.
16. I. Lisiecki, M. Pineli, Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors, *J. Am. Chem. Soc.*, 115(10), (1993), 3887 – 3896
17. Slistan, A., Determinación de los Mecanismos de Formación de Nanopartículas de Plata Sintetizadas en Etilenglicol utilizando Caracterización Teórica y

Experimental de la Banda de Plasmón, Tesis Doctoral, Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Abril 2005.

- 18.F. Barajas, A. Maldonado, Estudio de los efectos de tres polímeros anfifílicos sobre la formación de espumas basadas en el tensoactivo Dodecilsulfato de sodio, Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora, Marzo 2008.
- 19.Saikat Mandal, Sujatha K. Arumugam, Suguna D. Adyanthaya, Renu Pasricha and Murali Sastry, Silver nanoparticles of variable morphology synthesized in aqueous foams as novel templates, *J. Mater. Chem.*, 14, (2004), 43 – 47.
- 20.L. Rodríguez-Sánchez, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela, Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 104 (41), 2000, 9683 – 9688,
- 21.X. SUN, Y. LUO, Preparation and size control of silver nanoparticles by a thermal method, *Materials letters*, 59, (2005), 3847 – 3850.
- 22.R.A. Salkar, P. Jeevanandam, T. Aruna, Y. Koltypin, A. Gedanken, The Sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles, *J. Mat. Chem.*, (1999), 9, 1333 – 1335.
- 23.C. Petit, M.P. Pileni, Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Reverse Micelles and in Hydrocarbon Gels, *J. Phys. Chem.* 92, (1988), 2282 – 2286.
- 24.J. Tanori, T. Gulik - Krzywicki, M. P. Pileni, Phase Diagram of Copper(II) Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, *Cu(AOT)2-Isooctane-Water*, *Langmuir*, 13, (1997), 632 – 638
- 25.ISRAELACHVILI, J., *Intermolecular and Surface Forces (Part Three)*, 2da. ed., 1992, Ed. Academic Press.
- 26.WEAIRE, D., HUTZLER, S. *The Physics of Foams*, 1ra. ed., 1999, Ed. Clarendon Press.

27. POOLE, Ch., OWENS, F. Introduction to Nanotechnology, 1ra. ed., 2003, Ed. Wiley.
28. Kerker, M. Colloids and Interface Science, London 1996, Ed. Academic Press Inc.
29. Hiemenz P.C., Principles of Colloids and Surface Chemistry, 3da. ed., 1997, Ed. CRC Press.
30. Gutiérrez, W., Las Nanopartículas: Pequeñas estructuras con gran potencial, El ININ hoy, Contacto Nuclear.
31. Cao, Guozhong. Nanostructure & Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications. 1ra. ed., 2004, Ed. Imperial College Press.
32. Bréchnignac, C., Houdy, Ph., Lahmani, M., Nanomaterials & Nanochemistry. 1ra. ed., 2006, Ed. Springer.
33. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic-rt/457489/92244/Phospholipids-can-be-used-to-form-artificial-structures-called-liposomes>.