



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA.

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN  
MATERIAL COMPUESTO BASADO EN NANO-  
CATALIZADORES METÁLICOS (Au)  
SOPORTADOS EN UNA MATRIZ CERAMICA (SiO<sub>2</sub>  
NANOESTRUCTURADO), Y LA EVALUACIÓN DE  
SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS**

TESIS

Que para obtener título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta

**Manuel Alejandro Salcido Monteverde**

Hermosillo, Sonora

Octubre 2011

# 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

# UNIVERSIDAD DE SONORA

## VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 28 de Septiembre de 2011.

**M.C. JESÚS LEONEL SERVÍN RODRÍGUEZ**  
Jefe del Departamento  
Ingeniería Química y Metalurgia

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional: **“Fabricación y Caracterización de un material compuesto basado en nanocatalizadores metálicos (Au) soportados en una matriz cerámica (SiO<sub>2</sub> nanoestructurado) y la evaluación de sus propiedades catalíticas”**, presentada por:

**MANUEL ALEJANDRO SALCIDO MONTEVERDE**

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:

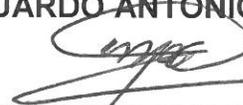
**Ingeniero Químico**

30 / sep / 2011  
Fecha



DR. EDUARDO ANTONIO LARIOS RODRÍGUEZ

30 / sep / 2011



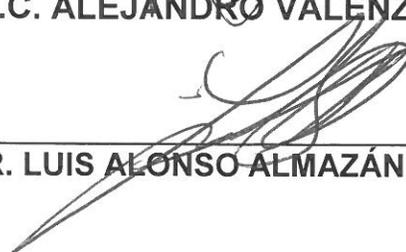
DR. MARTÍN ANTONIO ENCINAS ROMERO

30 / sep / 2011



M.C. ALEJANDRO VALENZUELA SOTO

30 / sep / 2011



DR. LUIS ALONSO ALMAZÁN HOLGUÍN

Dedicado a mi familia y a mis  
amigos.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi madre por su cariño, comprensión y apoyo sin condiciones ni medida.

A mi familia, que siempre me ha apoyado en todas mis decisiones y estado para mí en cada momento, en especial a mis tíos Romelia M. Flores y Ernesto Flores que sin ellos nada de esto podría ser posible.

A la UNISON, mi alma mater, y al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia por brindarme las herramientas necesarias para formarme como Ingeniero.

A todos mis amigos, amigas y todas aquellas personas que han sido importantes para mí durante todo este tiempo.

A mi amiga y compañera de tesis Viridiana Maricela Flores Murrieta, que me enseñó a salir adelante para la culminación del trabajo y a nuestro director de tesis, Dr. Eduardo Antonio Larios Rodríguez por su confianza y apoyo en nuestra investigación.

A los integrantes del jurado, Dr. Martín Antonio Encinas Romero, M.C. Alejandro Valenzuela Soto y al Dr. Luis Alonso Almazán Holguín, por sus comentarios y disposición para poder culminar este trabajo.

A todos mis maestros que aportaron a mi formación. Para quienes me enseñaron más que el saber científico, a quienes me enseñaron a ser lo que no se aprende en salón de clase y a compartir el conocimiento con los demás.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>INDICE DE TABLAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>xii</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
<b>OBJETIVOS</b>	
Objetivo General.....	6
Objetivos Específicos.....	6
<b>II. ANTECEDENTES.....</b>	<b>8</b>
II.1 Aspectos Teóricos.....	9
II.1.1 Nanomateriales.....	9
II.1.1.1 Definición.....	10
II.1.1.2 Clasificación.....	11
II.1.1.2.1 Nanopartículas.....	12
II.1.1.3 Estructura y propiedades.....	12
II.1.1.4 Importancia y aplicaciones.....	13
II.1.2 Nanocatalizadores.....	13
II.1.2.1 Definición.....	13
II.1.2.2 Importancia y aplicaciones.....	14
II.2 Nanopartículas de Oro.....	14
II.2.1 Síntesis.....	15
II.2.1.1 Método Turkevich.....	16
II.2.1.2 Método Brust.....	16
II.2.1.3 Método Martin.....	17
II.3 Métodos de Caracterización.....	17
II.3.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	19

II.3.2 Espectrofotómetro ultravioleta-visible.....	21
II.4 Liofilización.....	23
II.4.1 Pretratamiento.....	24
II.4.2 Congelación.....	24
II.4.3 Secado primario.....	24
II.4.4 Secado secundario.....	25
II.5 Matriz cerámica.....	25
II.5.1 Dispersión en sólidos.....	25
II.5.1.1 Métodos químicos.....	26
II.5.1.2 Método sol-gel.....	26
<b>III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>29</b>
III.1 Materiales y Equipos.....	29
III.2 Metodología.....	29
III.2.1 Síntesis de nanopartículas de oro.....	29
III.2.1.1 Caracterización de las nanopartículas.....	30
III.2.1.1.1 Espectroscopia UV-Visible.....	30
III.2.1.1.2 TEM.....	31
III.2.2 Preparación del material compuesto (NpAu-SiO <sub>2</sub> )....	32
III.2.2.1 Preparación de “sol”.....	32
III.2.2.2 Formación del “gel”.....	33
III.2.2.3 Secado del “gel”.....	34
III.2.3 Liofilizado.....	34
III.2.4 Evaluación de las propiedades catalíticas.....	35
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>37</b>
IV.1 Síntesis de Nanopartículas de Oro.....	37
IV.1.1 UV-Visible.....	37
IV.1.2 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	39
IV.2 Síntesis de nanocompositos (SiO <sub>2</sub> -NpAu).....	43

IV.2.1 Secado vía condiciones normales.....	43
IV.2.2 Secado vía liofilizado.....	44
IV.3 Actividad catalítica.....	45
<b>V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>48</b>
V.1 Conclusiones.....	48
V.1.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas empleando un método amigable con el medio ambiente.....	48
V.1.2 Síntesis y caracterización del material compuesto mediante el método de sol-gel.....	48
V.1.3 Evaluación de la actividad catalítica del material compuesto sintetizado (SiO <sub>2</sub> -NpAu).....	49
V.2 Recomendaciones.....	49
<b>VI. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Contaminación en grandes ciudades.....	<b>3</b>
<b>Figura 2.</b> Emisiones de gases de combustión en motores de automóviles.....	<b>4</b>
<b>Figura 3.</b> Esquema de un convertidor catalítico convencional.....	<b>4</b>
<b>Figura 4.</b> Escala de dimensiones de algunos objetos.....	<b>10</b>
<b>Figura 5.</b> Imágenes de microscopía electrónica de transmisión ....	<b>11</b>
<b>Figura 6.</b> Solución con nanopartículas de Oro.....	<b>15</b>
<b>Figura 7.</b> Esquema de la reducción de oro y formación de nanopartículas.....	<b>16</b>
<b>Figura 8.</b> Esquema simple de un Microscopio Electrónico.....	<b>18</b>
<b>Figura 9.</b> Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.	<b>20</b>
<b>Figura 10.</b> Espectrofotómetro UV-Visible.....	<b>22</b>
<b>Figura 11.</b> Diferentes tipos de celdas portamuestras.....	<b>22</b>
<b>Figura 12.</b> Imagen del liofilizador Free Zone 4.5 Liter.....	<b>23</b>
<b>Figura 13.</b> Esquema de síntesis de las nanopartículas de oro.....	<b>29</b>
<b>Figura 14.</b> Rejilla de cobre porta muestras para TEM.....	<b>31</b>
<b>Figura 15.</b> Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL.....	<b>31</b>
<b>Figura 16.</b> Esquema de la preparación del “Sol” .....	<b>32</b>
<b>Figura 17.</b> Esquema de la formación del Gel.....	<b>33</b>

<b>Figura 18.</b> Portamuestras del liofilizador Free Zone4.5.....	<b>35</b>
<b>Figura 19.</b> Imagen esquemática del montaje experimental empleado para evaluar la actividad catalítica.....	<b>35</b>
<b>Figura 20.</b> Coloraciones típicas de suspensiones de oro coloidal....	<b>37</b>
<b>Figura 21.</b> Espectros de absorción UV-Visible .....	<b>38</b>
<b>Figura 22.</b> Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (a) $\text{HAuCl}_4$ 0.06mM, VC 0.5mM.....	<b>40</b>
<b>Figura 23.</b> Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (b) $\text{HAuCl}_4$ 0.06 mM, VC 3.3mM.....	<b>41</b>
<b>Figura 24.</b> Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (c) $\text{HAuCl}_4$ 0.06mM, VC 16.6mM .....	<b>41</b>
<b>Figura 25.</b> Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (d) $\text{HAuCl}_4$ 0.06mM, VC 33.3mM.....	<b>42</b>
<b>Figura 26.</b> Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (e) $\text{HAuCl}_4$ 0.04mM, VC 33.3mM.....	<b>42</b>
<b>Figura 27.</b> Nanocompositos preparados mediante el método de sol-Gel y secados bajo condiciones normales de presión y temperatura, (a) monolito de $\text{SiO}_2$ /sin Np, incoloro, (b-d) monolitos de $\text{SiO}_2$ -NpAu, en distintas etapas del secado..	<b>43</b>
<b>Figura 28.</b> Micrografía de MET donde se aprecia la distribución de nanopartículas de oro embebidas en la matriz vítrea, $\text{SiO}_2$ .....	<b>44</b>
<b>Figura 29.</b> Nanocompositos preparados mediante el método de sol-gel y secados mediante el proceso de liofilizado, (a) clusters de $\text{SiO}_2$ /sin Np, incoloro, (b-c) clústers de $\text{SiO}_2$ -NpAu.	<b>45</b>

**Figura 30.** Grafica de la conversión de CO en CO<sub>2</sub>..... **46**

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla I.</b> Cantidades utilizadas para preparar nanopartículas de oro.	<b>30</b>
<b>Tabla II.</b> Cantidades para la preparación del Sol.....	<b>33</b>
<b>Tabla III.</b> Resumen de datos obtenidos en la caracterización de las nanopartículas.....	<b>40</b>

## RESUMEN

En el presente trabajo tomamos el problema de contaminación por gases de combustión en los motores de los automóviles, aplicando el conocimiento de nanociencias al elaborar un material compuesto a base de nanocatalizadores metálicos (Au) soportadas en una matriz cerámica ( $\text{SiO}_2$  nanoestructurado).

Para lo cual se empleó un método de síntesis de nanopartículas amigable con el medio ambiente, usando ácido ascórbico como agente reductor (vitamina C), el cuál mostró ser un método exitoso ya que se obtuvieron las nanopartículas, con un control de la forma y tamaño de estas.

Una vez sintetizadas las nanopartículas son caracterizadas por medio de espectroscopia de UV-Visible y microscopia electrónica de transmisión. El análisis mediante espectroscopia UV-Visible de la serie de muestras de nanopartículas de oro, obtenidas a diferentes concentraciones de ácido ascórbico, muestra las bandas de resonancia del plasmón de superficie (SPR) característica de suspensiones de oro coloidal entre los 520 y los 546nm, este corrimiento en la posición de la banda está relacionado con diferentes tamaños de partícula. También se observó que la concentración de ácido ascórbico, tiene un efecto sobre el ancho de la banda del plasmón, la cual está relacionada con la polidispersidad del sistema.

La microscopia electrónica de transmisión nos corroboró lo propuesto por el análisis de espectroscopia UV-Visible mostrando una disminución en el tamaño de partícula con diámetros promedio que van desde 17.5 a 7.5nm, y en la polidispersidad del sistema, conforme aumenta la concentración del agente reductor empleado en la síntesis.

La matriz cerámica fue preparada mediante el método Sol-Gel, que se lleva a cabo en un medio líquido, mediante la hidrólisis y condensación de precursores

moleculares diluidos en un solvente se obtienen partículas sólidas dispersas en la fase líquida (el “sol”, una solución de partículas sólidas en un líquido). Estas dos reacciones químicas conducen a la formación de una estructura mesoporosa sólida hinchada con el líquido (“gel”), cuya porosidad puede ser controlada a escala nanométrica. Agregando las nanopartículas dispersas en agua en la etapa de formación del Sol.

Se aplicaron dos técnicas de secado del gel obtenido, una desarrollada a medio ambiente y la otra por medio de liofilización. Posteriormente se analizó la capacidad catalítica del material obtenido.

Para el secado del gel a medio ambiente se obtuvo un monolito de  $\text{SiO}_2$  nanoestructurado con las nanopartículas de oro dispersas, lo cual se pudo corroborar por medio de micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

Finalmente, se evaluaron las propiedades catalíticas del monolito obtenido mediante el método sol-gel y secado a condiciones normales de presión y temperatura, en la oxidación de CO. Por medio de un reactor equipado con una chaqueta de calentamiento, con una rampa de  $1^\circ\text{C}$  por minuto, desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $550^\circ\text{C}$  y un analizador de gases. Lográndose un 62.3% en la conversión del CO a  $\text{CO}_2$ , para una concentración de 0.003% en peso de nanopartículas de oro respecto a la matriz vítrea.

## I. INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

La palabra "*nanotecnología*" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala, esto es una escala extremadamente pequeña "nano", 1 nanómetro equivale a  $1 \times 10^{-9}$  metros, lo cual permite trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman [1].

En las últimas décadas ha habido un fuerte incremento en el interés en nanomateriales. Esto se debe a variadas razones, entre las cuales se encuentran los avances tecnológicos, así como la promesa del control de las estructuras de los materiales y de las propiedades de dispositivos a muy pequeña escala. Con frecuencia a nanoescala los materiales pueden presentar propiedades físicas diferentes a las que presenta el material de gran tamaño.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas han sido intensamente estudiadas en las últimas décadas, estos presentan una resonancia intensa del plasmón de superficie (fuerte absorción óptica en la región visible del espectro electromagnético), de igual forma se han estudiado las propiedades electrónicas y catalíticas de los materiales en dicha escala.

Generalmente, el avance en el entendimiento de las propiedades físicas y químicas de materiales a nanoescala, depende en gran parte de la distribución, tanto del tamaño como de la forma de las nanopartículas. Por lo que, uno de los objetivos más importantes de la investigación es el desarrollo de métodos versátiles y simples para la preparación de nanopartículas metálicas así como del control del tamaño de ellas [2].

En la actualidad han surgido diversos métodos para la síntesis de estos materiales a escala nanométrica, con un control sobre la forma y tamaño de las nanopartículas suficientemente buenas para ser empleadas en diversas aplicaciones, sin embargo, la mayoría de los métodos de síntesis son costosos y/o agresivos con el medio ambiente, por lo que se han buscado rutas sintéticas amigables con el medio ambiente [3].

Uno de los problemas más grandes que actualmente aquejan a las grandes ciudades, son las emisiones de gases contaminantes producidos en la combustión de los motores de los automóviles (Figura 1).



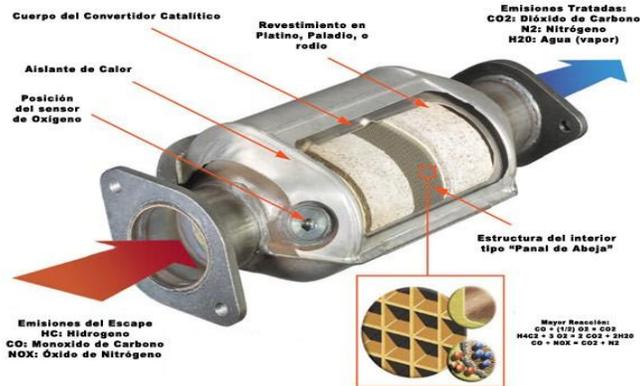
**Figura 1.** Contaminación en grandes ciudades.

Las principales emisiones de un motor de gasolina son de nitrógeno ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y vapor de agua ( $H_2O$ ). Ya que la combustión dentro de los motores de los automóviles no es ideal, se generan otros contaminantes como monóxido de carbono ( $CO$ ), algunos hidrocarburos ( $HC$ ) por combustión incompleta y óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) que son nocivos para la salud. En la Figura 2 podemos observar como los lanzan al ambiente emisiones de estos contaminantes.



**Figura 2.** Emisiones de gases de combustión en motores de automóviles.

Para solucionar este problema los gobiernos de algunos países han establecido leyes que limitan la cantidad de contaminantes que un vehículo puede arrojar al ambiente, lo que obligó a la industria automotriz a buscar medios para hacer más eficientes y menos contaminantes sus motores. Sin embargo, por más eficiente que sea un automóvil de gasolina, gas o diesel, siempre genera una cantidad de contaminantes, esto es precisamente lo que motivó al uso del convertidor catalítico (Figura 3), ya que es un sistema que trata los gases de escape del motor antes de dejarlos libres en la atmósfera.



**Figura 3.** Esquema de un convertidor catalítico convencional.

En el presente trabajo tratamos de solucionar un problema medio ambiental, aplicando el conocimiento de nanociencias al elaborar un material compuesto a base de nanopartículas metálicas (Au) soportadas en una matriz cerámica (SiO<sub>2</sub>

nanoestructurado), utilizando un método de síntesis de nanopartículas amigable con el medio ambiente, usando ácido ascórbico como agente reductor (vitamina C). Una vez sintetizadas las nanopartículas son caracterizadas por medio de espectroscopia de UV-Visible y microscopia electrónica de transmisión.

La matriz cerámica fue preparada mediante el método Sol-Gel, agregando las nanopartículas en la etapa de formación del Sol.

Se aplicaron dos técnicas de secado del gel obtenido, una desarrollada a medio ambiente y la otra por medio de liofilización. Posteriormente se analizó la capacidad catalítica del material obtenido.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General.**

Fabricar y caracterizar un material compuesto a base de nanopartículas metálicas de Au soportadas en una matriz cerámica ( $\text{SiO}_2$  nanoestructurado), utilizando un método de síntesis de nanopartículas amigable con el medio ambiente, usando ácido ascórbico como agente reductor (vitamina C) y evaluar sus propiedades catalíticas.

### **Objetivos Específicos.**

1. Sintetizar nanopartículas metálicas a base de Au.
2. Caracterizar morfológica y estructuralmente las nanopartículas sintetizadas.
3. Funcionalizar las nanopartículas sintetizadas en una matriz cerámica a base de  $\text{SiO}_2$  nanoestructurado.
4. Evaluar las propiedades catalíticas de las nanopartículas sintetizadas en la degradación de los gases de combustión (CO).

## **II ANTECEDENTES**

## II ANTECEDENTES

A nuestro alrededor existen muchas formas de materia a tamaño nanométrico. Uno de los primeros materiales sintetizados por el hombre, que se tiene conocimiento, es una suspensión de nanopartículas de oro. Faraday preparó oro coloidal en 1856 y lo llamó "metal dividido". En su diario con fecha del 2 de abril de 1856, Faraday llamó las partículas que hizo "estado de oro dividido", estas suspensiones que fueron preparadas por Faraday son conservadas en la *Royal Institution*.

El oro metálico, cuando es dividido en finas partículas que van en tamaños de partícula de 10 a 500 nm, puede ser suspendido en agua. En 1890, el bacteriólogo alemán Robert Koch descubrió que los compuestos elaborados con oro inhiben el crecimiento de bacterias, por lo que ganó el premio Nobel de Medicina en 1905. En el sistema indio de medicina llamada Ayurveda, el oro es utilizado en diversas preparaciones. Una preparación popular se llama "Saraswatharishtam", prescrito para mejorar la memoria. El oro también se agregó en determinados medicamentos para los bebés, con el fin de mejorar su capacidad mental.

En diciembre 29 de 1959, el físico ganador del premio Nobel, Richard Feynman dio una plática en la reunión anual de la *American Physical Society* titulada "Hay mucho espacio en el fondo" ("*There's plenty of room at the bottom*"), en la que realizó una importante contribución al desarrollo de la nanotecnología. Comenzó la charla con una pregunta: "¿Por qué no podemos escribir los 24 volúmenes completos de la Enciclopedia Británica en la cabeza de un alfiler?". Minutos después Feynman reflexionaba: "*Los principios de la Física, tal y como yo lo veo, no impiden la posibilidad de manipular las cosas átomo a átomo*". Desde ese punto de partida, y con su enorme facilidad para explicar de forma sencilla conceptos complejos, Feynman predijo lo que sería necesario hacer y

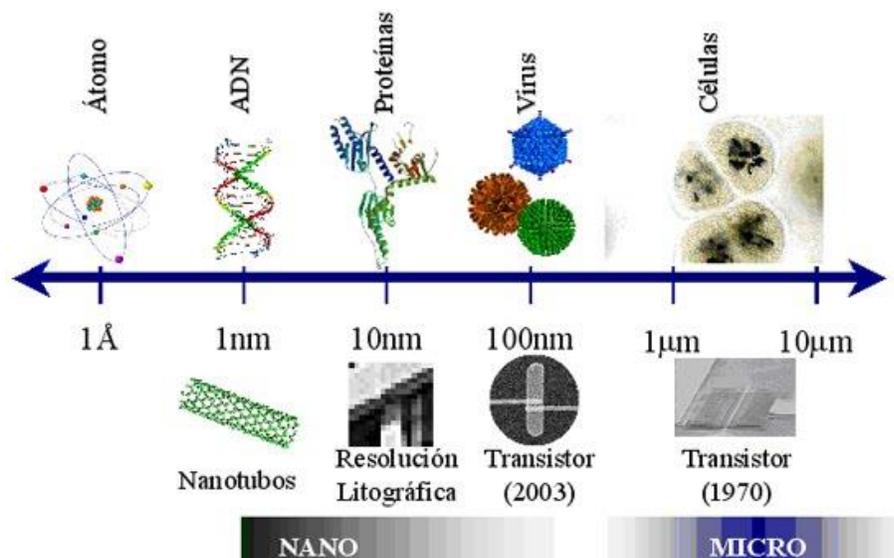
cómo habría que hacerlo, en una época en la que la tecnología aún estaba lejos de poder acometer la tarea de la miniaturización.

Fundamentalmente, demostró que con las leyes de la física conocidas en ese momento, la nanotecnología era posible. A continuación, propuso una serie de ideas para lograr miniaturizaciones de dispositivos. Entre ellas, la posibilidad de disponer los átomos individualmente de la forma que deseemos. Sin embargo, el mundo tuvo que esperar mucho tiempo para poner los átomos en el lugar requerido [4].

## **II.1 Aspectos Teóricos**

### **II.1.1 Nanomateriales**

Los materiales creados a esta escala, denominados de forma general, nanomateriales, suponen una gran novedad respecto a los materiales tradicionales, no solo en cuanto a su tamaño, sino principalmente por sus propiedades. Muchas de estas propiedades en los materiales dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su seno y de cómo estén ordenados los átomos en la materia. En un nanomaterial, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material. Además, la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es mucho más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por consiguiente, si reducimos las dimensiones de un material, modificaremos sus propiedades y en consecuencia podremos diseñar materiales con propiedades deseadas [5]. En la Figura 4 se muestran algunos objetos y sus intervalos de dimensión.



**Figura 4.** Escala de dimensiones de algunos objetos [6].

### II.1.1.1 Definición

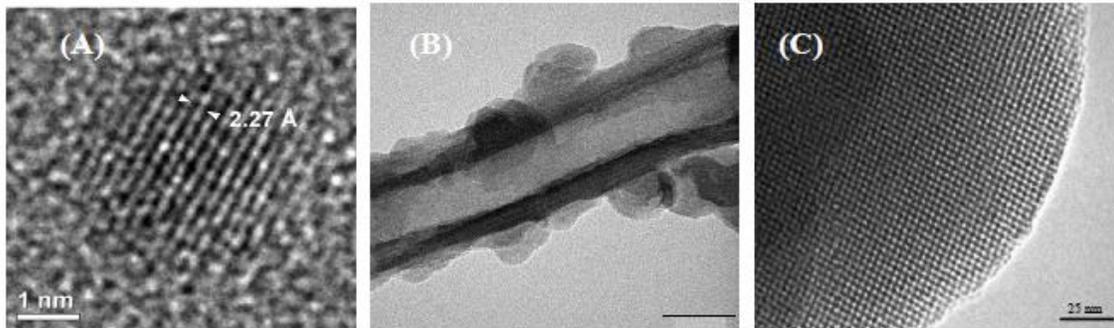
Son materiales a nanoescala, materiales con características estructurales de al menos una dimensión entre 1-100 nanómetros [7].

Los materiales convencionales tienen un tamaño de grano que va desde los micrómetros a cientos de milímetros, y contiene cientos de billones de átomos cada uno. Con un tamaño de grano de un nanómetro, estos tan sólo contienen alrededor de 900 átomos cada uno. Como el tamaño del grano es pequeño, hay un significativo incremento en la fracción de intercaras y fronteras de grano por volumen. Esta característica influye en las propiedades fisicoquímicas del material.

Empleando una gran variedad de métodos de síntesis, es posible producir materiales nanoestructurados en forma de películas delgadas, envolturas de materiales, en polvos y prácticamente con cualquier forma [8].

### II.1.1.2 Clasificación

Una de las clasificaciones propuestas más acertada para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes. Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura caen el rango de la nanoescala, por ejemplo 0D se refiere a nanopartículas o “*Quantum dots*”, 1D a nanotubos o nanoalambres y 2D a películas delgadas (ver Figura 5). Así, no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que todas sus dimensiones serán mayores de 100nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio de forma ordenada [9].



**Figura 5.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de diferentes materiales nanoestructurados. (A) Nanopartícula de Pd (nanoestructura 0D), (B) Nanotubo de sílice (nanoestructura 1D) y (C) Sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros conocida como MCM48 (nanoestructura 3D) [9].

### **II.1.1.2.1 Nanopartículas**

Las nanopartículas o nanocristales de metales, semiconductores u óxidos son de particular interés para sus propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, químicas, entre otras. Las nanopartículas se han utilizado como puntos cuánticos y como catalizadores químicos.

Las nanopartículas son de gran interés científico, ya que son efectivamente un puente entre los materiales a granel y las estructuras atómicas o moleculares. Un material a granel debe tener propiedades físicas constantes, independientemente de su tamaño, pero en la nanoescala no suele ser el caso.

### **II.1.1.3 Estructura y propiedades**

Un aspecto importante de la nanotecnología, es el enorme aumento en la relación del área superficial y de volumen presente en los materiales a nanoescala, lo que hace posible, nuevos efectos relacionados con la mecánica cuántica. Un ejemplo es el "efecto de tamaño cuántico" en las propiedades electrónicas de los sólidos que se alteran con grandes reducciones en el tamaño de las partículas. Este efecto no entra en juego por ir de macro a micro dimensiones. Sin embargo, es pronunciado cuando el rango de tamaño nanométrico se alcanza. Un cierto número de propiedades físicas también se alteran con el cambio de los sistemas macroscópicos. Los materiales reducidos a escala nanométrica de repente pueden mostrar propiedades muy diferentes en comparación con lo que exhiben en la macroescala, lo que permite aplicaciones únicas. Por ejemplo, sustancias opacas se vuelven transparentes (cobre), materiales inertes lograr propiedades catalíticas (platino), materiales estables cambian a combustibles (aluminio), aislantes convertidos en conductores (silicio). Los materiales como el oro, que es químicamente inerte a

escala normal, pueden servir como catalizador químico potente a nanoescala [10].

#### **II.1.1.4 Importancia y aplicaciones**

La *National Nanotechnology Initiative* señala algunas líneas de avance de las nanopartículas con aplicaciones a numerosos campos:

Mientras la nanotecnología está en una etapa que podríamos calificar de pre-competitiva con aplicaciones en la práctica limitadas, las nanopartículas en cambio, se están utilizando en un buen número de industrias para usos electrónicos, magnéticos y optoelectrónicos, biomédicos, farmacéuticos, cosméticos, energéticos, catalíticos y en la ciencia de los materiales [11].

### **II.1.2 Nanocatalizadores**

#### **II.1.2.1 Definición**

La acción catalítica, en general, es la capacidad de ciertos materiales para provocar con su presencia un medio adecuado para que se lleven a cabo reacciones químicas, sin ser ellos mismos modificados por esta reacción. En los sistemas de escape, los metales nobles desempeñan el papel de estos materiales catalíticos (catalizadores) [12].

Un nanocatalizador es una sustancia o material con propiedades catalíticas que tiene al menos una dimensión a nanoescala, ya sea externa o en términos de las estructuras internas [13].

La larga historia de la comercialización con éxito de la catálisis está acompañada por el desarrollo de muchas técnicas para preparar catalizadores,

en un intento de optimizar sus propiedades. Sin embargo, a pesar del esfuerzo, la capacidad de diseño personalizado de sitios activos, la selectividad y la actividad deseable, sigue siendo una meta que aún no se ha alcanzado. El mejor "control" de un proceso catalítico sigue siendo un gran desafío. Las nuevas técnicas puestas a disposición por la nanotecnología han dado lugar a algunos progresos hacia el logro de este objetivo [14].

### **II.1.2.2 Importancia y aplicaciones**

La importancia de la catálisis es inmensa. Los catalizadores se utilizan para cultivar los alimentos que comemos (a través de la síntesis de fertilizantes y pesticidas), y para hacerlo más atractivo (a través de la fabricación de sabores y edulcorantes). La ropa que usamos contiene fibras sintéticas, fabricadas utilizando catalizadores, las cuales vienen en hermosos colores, porque los catalizadores, utilizados para hacer los tintes de larga duración, producen una variedad infinita de matices. Los automóviles que conducimos dependen de la catálisis, por ejemplo: la refinación de combustibles, los lubricantes del motor, líquido de frenos, anticongelante, detalles interiores duraderos y componentes de alto impacto de polímero, así como para los importantes catalizadores amigables con el medio ambiente, que eliminan una gran parte del problema de formación de subproductos en la combustión que contaminan el aire que respiramos. En general, la catálisis está involucrada en alrededor del 90% de los procesos de química moderna, acortando una amplia brecha de tiempo en la obtención de combustibles, plásticos, las industrias farmacéuticas, etc. [15].

## **II.2 Nanopartículas de Oro**

El oro coloidal es una suspensión de partículas de oro de tamaño nanométrico en un líquido, usualmente agua. El líquido suele ser de un color rojo intenso

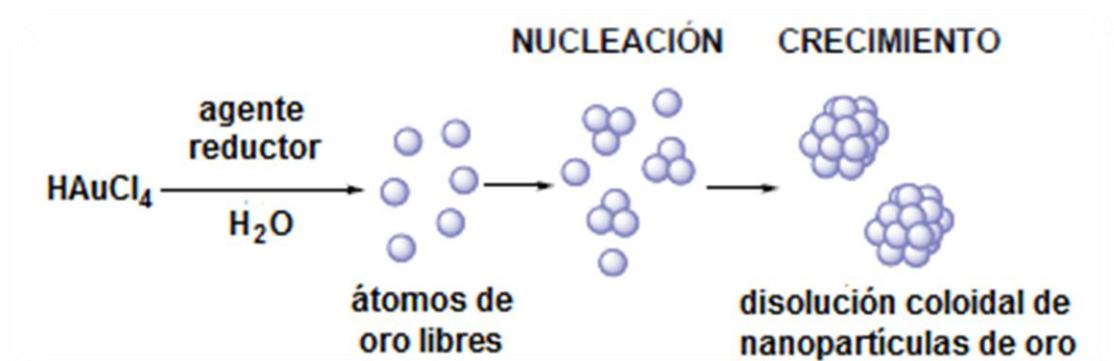
(para partículas de menos de 100nm), o un color amarillento sucio (para partículas de mayor tamaño) [16] [17]. En la Figura 6 se muestra oro en suspensión.



**Figura 6.** Solución con nanopartículas de Oro.

### **II.2.1 Síntesis**

En general, las nanopartículas de oro se producen en un líquido por la reducción de ácido cloroaurico ( $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ ), aunque existen métodos más avanzados y precisos. Después de disolver  $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ , la solución se agita rápidamente mientras se le añade un agente reductor. Esto hace que los iones de oro ( $\text{Au}^{3+}$ ) sean reducidos a átomos de oro neutral ( $\text{Au}^0$ ). A medida que más y más de estos átomos se forman, la solución se vuelve sobresaturada, y el oro poco a poco comienza a nuclear en forma de partículas nanométricas. El resto de los átomos de oro que se forman, se adhieren a las partículas existentes, y si la solución se agita con fuerza suficiente, las partículas serán bastante uniformes en tamaño (Figura 7) [18].



**Figura 7.** Esquema de la reducción de oro y formación de nanopartículas.

### II.2.1.1 Método Turkevich

El método iniciado por J. Turkevich en 1951 y modificado por el Sr. G. Frens en 1970, es el más simple que hay disponibles. Generalmente, se utiliza para producir nanopartículas de oro esféricas monodispersas, suspendidas en agua, de diámetros alrededor de 10-20 nm. Las partículas más grandes se pueden producir, pero con esto se sacrifica la monodispersidad y forma. El método involucra la reacción de pequeñas cantidades de ácido cloraurico caliente con pequeñas cantidades de solución de citrato de sodio. El oro coloidal se forma porque los iones de citrato actúan como un agente reductor [19-22].

### II.2.1.2 Método Brust

Este método fue desarrollado por Brust y Schiffrin en la década de 1990, y puede ser utilizado para producir nanopartículas de oro en líquidos orgánicos que normalmente no son miscibles con agua (como el tolueno). Se trata de la reacción de una solución de ácido cloraurico con bromuro de tetra-octilamonio (TOAB) una solución en tolueno y borohidruro de sodio como agente reductor y anticoagulante, respectivamente. Las nanopartículas de oro serán de alrededor

de 6.5nm. El  $\text{NaBH}_4$  es el agente reductor, y TOAB es a la vez el catalizador de transferencia de fase y el agente estabilizador [23, 24].

### **II.2.1.3 Método Martin**

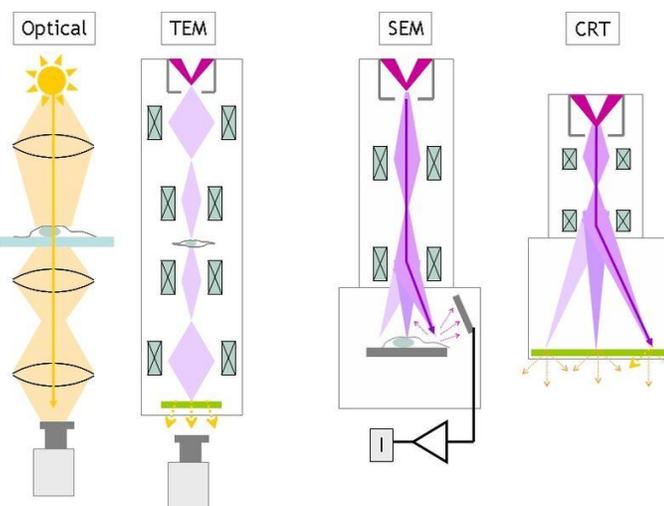
Este método, descubierto por el grupo Eah en 2010, genera nanopartículas de oro "desnudo" en agua, mediante la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con  $\text{NaBH}_4$ . Incluso sin ningún otro tipo de estabilizador como citrato, las nanopartículas de oro se dispersan de forma estable. La distribución de tamaño es casi monodispersa y el diámetro puede ser preciso y reproducible de 3.2 a 5.2nm. La clave es estabilizar  $\text{HAuCl}_4$  y  $\text{NaBH}_4$  en la solución acuosa madre con HCl y NaOH durante más de 3 meses y más de 3 horas, respectivamente. Además, la relación de iones  $\text{NaBH}_4$ -NaOH con los iones  $\text{HAuCl}_4$ -HCl debe ser controlada con precisión [25].

## **II.3 Métodos de Caracterización**

La observación es la clave para hacer nuevos descubrimientos, y esto es especialmente cierto en la nanoescala. En esta escala de tamaños, la observación se realiza con una sonda que puede consistir en fotones, electrones, neutrones, átomos, iones o incluso una punta atómicamente "afilada". Para los nanomateriales, la sonda a menudo tiene diferentes frecuencias, que van desde los rayos gamma a los infrarrojos o más allá, en el caso de los fotones, y hasta energías relativistas en el caso de las partículas. La información resultante puede ser procesada como imágenes, espectros, etc. que revelan los detalles topográficos, geométricos, estructurales, químicos o físicos del material. Una amplia gama de técnicas se encuentran disponibles para la caracterización de materiales, que puede ser usado para estudiar los nanomateriales.

Se utiliza un microscopio con el fin de observar los objetos con más detalle. La distancia que se puede resolver con instrumentos ópticos, sin tener en cuenta todas las aberraciones, es de aproximadamente  $0.5\lambda$ , o del orden de 250nm. Todas las formas de microscopía están destinadas a mejorar nuestra capacidad visual. En condiciones ideales, el objeto más pequeño que el ojo puede analizar es de unos 0.07mm, este límite está relacionado con el tamaño de los receptores en la retina del ojo. Cualquier microscopio está diseñado para ampliar la imagen cayendo sobre la retina. La ventaja de un microscopio es que efectivamente trae el objeto más cercano al ojo. Esto nos permite ver una imagen magnificada con mayor detalle [26].

En la Figura 8 se observa un esquema de un microscopio electrónico de transmisión (MET) y un microscopio electrónico de barrido (SEM) comparados con un microscopio óptico y un tubo de rayos catódicos (CRT).



**Figura 8.** Esquema simple de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) y microscopio electrónico de barrido (SEM) en comparación con un microscopio de transmisión óptica y un tubo de rayos catódicos (CRT), pantalla de TV - ambos sistemas tienen muchas partes en común con el microscopio electrónico [27].

Se encuentran disponibles varios tipos de microscopía para el estudio de los nanomateriales. Estos pueden agruparse en las siguientes categorías:

1. Microscopios ópticos
2. Microscopios electrónicos
3. Microscopios de sonda de barrido
4. Otros

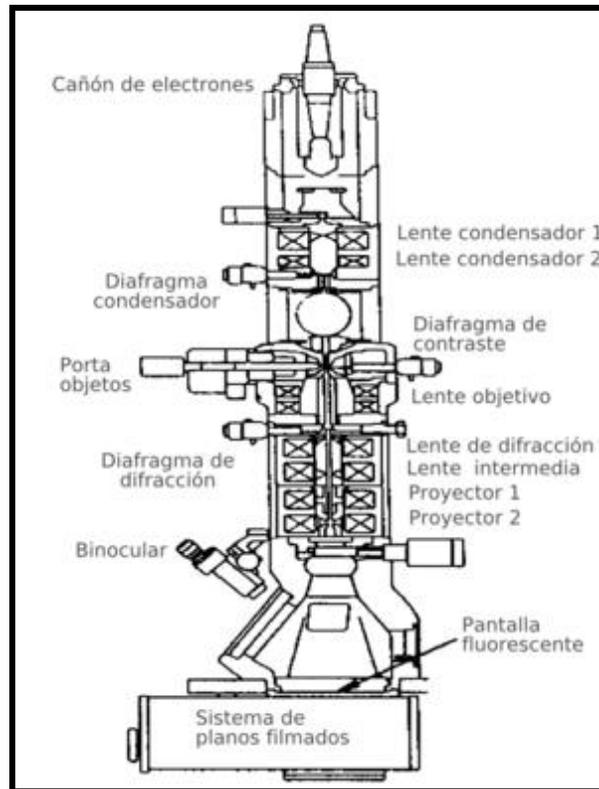
### **II.3.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)**

En TEM, los electrones transmitidos se utilizan para crear una imagen de la muestra. La dispersión se produce cuando el haz de electrones interactúa con la materia. La dispersión puede ser elástica (sin cambio de energía) o inelástica (con cambio de energía). La dispersión elástica puede ser a la vez coherente e incoherente (con y sin relación de fase) y ocurre a partir de arreglos de átomos bien ordenados como en un cristal, dando como resultado una dispersión coherente y patrones de punto. Esto puede ser en forma de anillos en el caso de un material policristalino. Sin embargo, también ocurre la dispersión inelástica, lo que también da las pautas regulares como en el caso de los patrones de Kikuchi. Los procesos inelásticos producen la absorción característica o emisión, específica al compuesto o elemento o estructura química. Debido a todos estos diversos procesos, un microscopio electrónico de transmisión es similar a un laboratorio completo [28, 29].

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes (el esquema se muestra en la Figura 9):

1. Cañón de electrones
2. Sistema de lentes
3. Pantalla fluorescente

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra a alto vacío.



**Figura 9.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) [30].

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado (alrededor de 2800K) por el paso de corriente. Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de óptico está formado por lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. Las lentes condensadoras en los microscopios más modernos son dos. La primera proyecta el haz, punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra, limita al haz que incide sobre la muestra.

La lente objetiva forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones.

Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente [31].

### **II.3.2 Espectrofotómetro ultravioleta-visible**

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra ( $I$ ), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). La relación  $I/I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia ( $A$ ) se basa en la transmisión:

$$A = -\log(\%T) \quad (1)$$

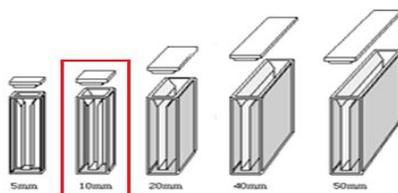
Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la

luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles. La Figura 10 muestra una imagen de un espectrofotómetro UV-Visible.



**Figura 10.** Espectrofotómetro UV-Visible.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una célula transparente, conocida como celda (Figura 11). Las celdas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta,  $L$ , en la Ley de Beer-Lambert. También se pueden usar tubos de ensayo como celdas en algunos instrumentos. Las mejores celdas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles [32].



**Figura 11.** Diferentes tipos de celdas portamuestras.

## II.4 Liofilización

La liofilización es un proceso de deshidratación que suele utilizarse para preservar un material perecedero o hacer al material más conveniente para el transporte. La liofilización trabaja a partir de la congelación de los materiales y la reducción de la presión del entorno para permitir que el agua congelada en el material se sublime, directamente de la fase sólida a la fase gaseosa. En la Figura 12 se muestra una imagen del liofilizador.

Hay cuatro etapas en el proceso de secado completo que son: pretratamiento, congelación, secado primario y secado secundario.



**Figura 12.** Imagen del liofilizador Free Zone Modelo 7750020 de LABCONCO.

### II.4.1 Pretratamiento

Este incluye cualquier método de tratamiento del producto antes de la congelación. Esto puede incluir la concentración del producto, revisión de la formulación (es decir, la adición de componentes para aumentar la estabilidad y/o mejora de la transformación), la disminución de una alta presión de vapor de disolvente o el aumento de la superficie.

## **II.4.2 Congelación**

En un laboratorio, esto se hace a menudo colocando el material en un matraz de liofilización y se introduce en un congelador llamado *Shell*, en donde el matraz se va rotando para enfriarse ya sea por refrigeración mecánica, hielo seco y metanol, o nitrógeno líquido. En una escala mayor, la congelación se hace generalmente usando una máquina de liofilización. En este paso, es importante enfriar el material por debajo de su punto triple, temperatura más baja a la cual las fases sólida y líquida del material pueden coexistir.

## **II.4.3 Secado primario**

Durante la fase de secado primario, la presión es baja, y se suministra bastante calor al material para que el agua sublime. En esta etapa inicial de secado, aproximadamente el 95% del agua en el material se sublima. Esta fase puede ser lenta (puede ser de varios días en la industria), porque, si es añadido demasiado calor, la estructura del material puede ser alterada.

En esta fase, la presión se controla mediante la aplicación de vacío parcial. Además, las placas de una cámara de condensación fría y/o condensador proporcionan una superficie(s) para el vapor de agua, para volverlo a solidificar. Este condensador no juega ningún papel en el mantenimiento del material congelado, sino que impide que el vapor de agua llegue a la bomba de vacío, lo que podría degradar el rendimiento de la bomba. Las temperaturas del condensador son usualmente por debajo de  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Es importante señalar que, en este rango de presión, el calor es llevado principalmente por conducción o radiación, el efecto de convección se considera que es ineficiente.

#### **II.4.4 Secado secundario**

La fase de secado secundario tiene como objetivo eliminar las moléculas de agua no congelada, ya que el hielo fue eliminado en la fase primaria de secado. Esta parte del proceso de liofilización se rige por las isotermas de adsorción del material. En esta fase, la temperatura se eleva más alto que en la fase de secado primario, e incluso puede estar por encima de 0°C, para romper las interacciones físico-químicas que se forman entre las moléculas de agua y el material congelado. Por lo general, la presión se reduce también en esta etapa para alentar la desorción (típicamente en el rango de microbares, o fracciones de un pascal). Sin embargo, hay productos que se benefician del aumento de la presión también.

Al final de la operación, el contenido final de agua en el producto es muy baja, alrededor del 1 al 4% [33].

### **II.5 Matriz Cerámica**

#### **II.5.1 Dispersión en sólidos**

Para hacer un uso eficiente de las propiedades físicas de las nanopartículas, se requiere, en muchas de las aplicaciones, que estas estén incorporados en materiales sólidos, tales como vidrios, cerámicos, óxidos, etc. Las inclusiones obtenidas de esta manera son protegidas de cambios por el medio ambiente tales como alteraciones químicas (oxidación) o mecánicas (fricción o desgaste). También están separadas unas de otras desde un punto de vista eléctrico o magnético, lo que limita todo tipo de interacción entre las partículas. La dispersión de las partículas dentro de materiales sólidos se puede lograr en forma ordinaria aprovechando los efectos de precipitación en el estado sólido (por ejemplo, el endurecimiento de aleaciones por dispersión de precipitados

nanométricos, las zonas de Guinier-Preston), y también por una gran cantidad de métodos menos directos. El método finalmente elegido depende de varios factores, tales como el tipo de la matriz, el tamaño, la forma y la organización espacial de las partículas, también el volumen de material que se produce, el costo y la dificultad involucrada en el proceso.

### **II.5.1.1 Métodos químicos**

Los métodos químicos fueron los primeros en utilizarse para obtener dispersiones nanométricas en matrices y son los más desarrollados hoy en día para la síntesis de nanomateriales auto-organizados. En particular, proporcionan la mayor parte de los nanomateriales utilizados en óptica, donde las inclusiones de metal se incrustan a granel en vidrios o cerámicos de grosor variable. Hay dos tipos de métodos químicos convencionales principalmente: vidrios dopados y sol-gel.

### **II.5.1.2 Método Sol-Gel**

El método de síntesis conocido como proceso Sol-Gel se ha desarrollado durante el siglo XX, hasta la fecha, tanto en los centros académicos de investigación y en la industria, produciendo vidrios por polimerización directa de precursores moleculares en solución, sin pasar por el estado de fundición.

La síntesis Sol-Gel se lleva a cabo en un medio líquido. Mediante la hidrólisis y condensación de precursores moleculares diluidos en un solvente se obtienen partículas sólidas dispersas en la fase líquida (el “sol”, una solución de partículas sólidas en un líquido). Estas dos reacciones químicas conducen a la formación de una estructura mesoporosa sólida hinchada con el líquido (“gel”), cuya porosidad puede ser controlada a escala nanométrica. Si un agente

orgánico tensioactivo se agrega al “sol” como agente estructurador (eliminado al final del proceso de calcinación), incluso es posible obtener super-redes monodispersas con tamaños de poros que se puede ajustar entre 1,5 y 10 nm, exhibiendo frecuentemente 2D o 3D. Aunque este es un proceso delicado para la fabricación de vidrios a granel, la viscosidad del gel se adapta bien a la fabricación de recubrimientos mesoporosos, con espesores de varios cientos de nanómetros en sustratos de diferentes formas y tipos (por ejemplo, vidrio, cerámica, metal, polímero) con revestimiento por inmersión, revestimiento por centrifugación, o técnicas de pulverización. Estos revestimientos por lo general se secan a temperatura ambiente, lo que lleva a un gel seco transparente o xerogel, cuya densificación a temperaturas moderadas produce un vidrio con características similares a un vidrio convencional [34].

### **III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### III.1 Materiales y Equipo

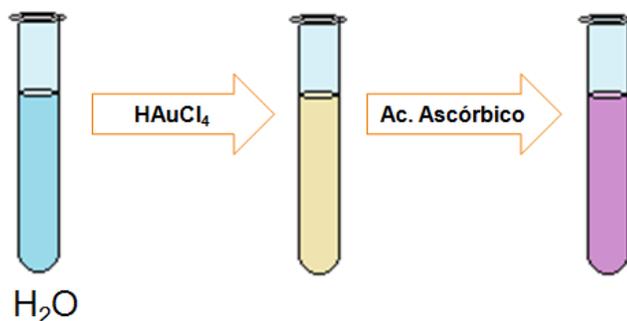
Para la preparación de nanopartículas de oro, el ácido tetracloroáurico hidratado,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (99%), fue adquirido de Aldrich, y el ácido ascórbico fue adquirido de productos químicos Fischer. El agua fue tratada en un sistema Millipore (Mili-Q), el 18,2mW cm.

En la preparación de Sol-Gel, se utilizó etanol, tetraethoxylano (TEOS), ácido nítrico e hidróxido de amonio.

#### III.2 Metodología

##### III.2.1 Síntesis de nanopartículas de oro

El método utilizado en este estudio, para obtener las nanopartículas de oro (NpAu), fue una síntesis química en solución acuosa, empleando ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) como agente reductor en la presencia del precursor metálico (ácido tetracloroáurico,  $\text{HAuCl}_4$ ). La Figura 13 muestra el esquema de síntesis. Se utilizó en todas las preparaciones agua Mili-Q con una resistividad de 18MΩ cm.



**Figura 13.** Esquema de síntesis de las nanopartículas de oro.

En una síntesis típica, el precursor metálico ( $\text{HAuCl}_4$ ) se disuelve en agua, en un vial de vidrio, después la mezcla es agitada en vortex durante unos 5 segundos. Entonces la solución acuosa de ácido ascórbico es añadida a la solución acuosa del precursor metálico anterior, después la mezcla se agita en vortex durante unos 15 segundos.

En este trabajo todas las muestras se prepararon a temperatura ambiente. Se varió la cantidad de ácido ascórbico para observar su efecto, manteniendo una relación de 1 mL de agua por 2  $\mu\text{L}$  de ácido tetracloroáurico. En la Tabla I se muestran las cantidades y concentraciones de los reactivos utilizados en la preparación de nanopartículas de oro.

**Tabla I.** Cantidades utilizadas para preparar las nanopartículas de oro.

Muestra	Volumen $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	VC [mM]	$\text{HAuCl}_4$ [mM]
a	3	0.5	0.06
b	3	3.3	0.06
c	3	16.6	0.06
d	3	33.3	0.06
e	3	33.3	0.04

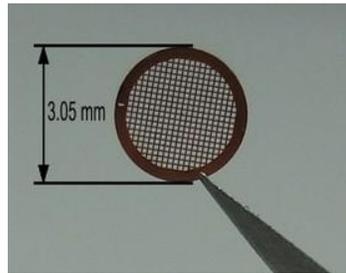
### III.2.1.1 Caracterización de las nanopartículas

#### III.2.1.1.1 Espectroscopia uv-visible

Las nanopartículas sintetizadas se analizaron mediante espectroscopia ultravioleta-visible. Para ello se utiliza un espectrofotómetro modelo UV-2450/2550 de Shimadzu. La muestra se coloca en una celda de cuarzo de 1 mm x 2 mm de base y 5 mm de altura. Se utiliza como referencia agua.

### III.2.1.1.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

Para el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM), primeramente se prepararon las rejillas de cobre para TEM, Figura 14, recubriéndolas con una película de carbón. Posteriormente la muestra fue preparada, depositando una gota de la suspensión de nanopartículas sobre la rejilla de cobre recubierta con carbón y secadas a temperatura ambiente en una cámara al vacío.



**Figura 14.** Rejilla de cobre porta muestras para TEM [35].

Para llevar a cabo los estudios morfológicos, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010F (Figura15). Los tamaños de las partículas de ~ 250nm se midieron en micrografías ampliada para obtener una distribución de tamaño.



**Figura 15.** Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM-2010F.

### III.2.2 Preparación del material compuesto (NpAu-SiO<sub>2</sub>)

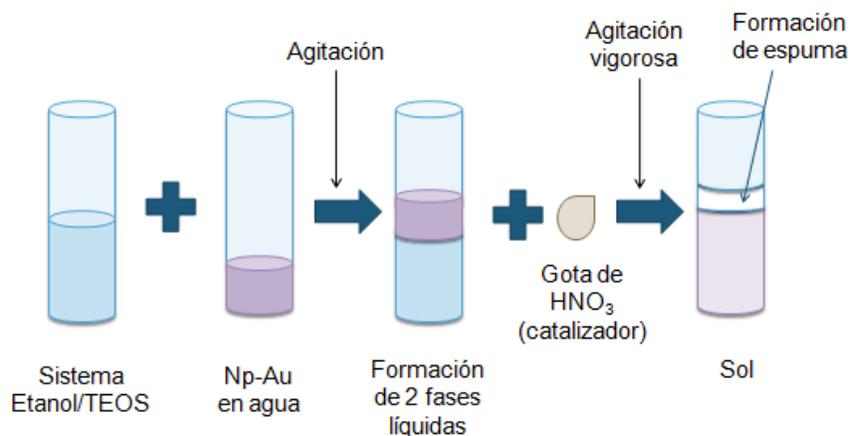
La preparación del material compuesto (NpAu-SiO<sub>2</sub>) se llevó a cabo mediante el método de Sol-Gel, el cual incluye las siguientes etapas:

- Preparación del “Sol”
- Formación del “Gel”
- Secado del “Gel”

#### III.2.2.1 Preparación de “sol”

El “Sol” se obtiene mediante la reacción de hidrólisis, al agregar agua al sistema: etanol/TEOS (Tetraetoxilano), y bajo la acción catalítica del ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

Al agregar el agua al sistema etanol/TEOS y agitar, se forma un sistema de dos fases líquidas inmiscibles. Sin embargo, al agregar el HNO<sub>3</sub> y agitar vigorosamente se cataliza la reacción de hidrólisis (catálisis ácida), presentándose una espuma, acompañada por un ligero aumento de temperatura (Figura 16). En esta etapa se forman partículas (oligómeros a base de silicio) dispersas en la fase líquida (“Sol”).



**Figura 16.** Esquema de la preparación del “Sol”.

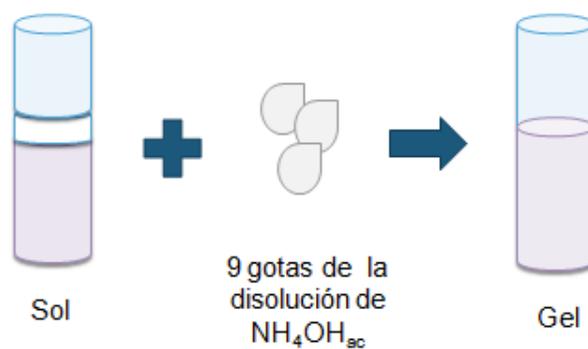
En esta etapa las nanopartículas de oro fueron incorporadas al sistema suspendidas en agua. Las cantidades utilizadas se presentan en la Tabla II.

**Tabla II.** Cantidades para la preparación del Sol.

Sustancia	Cantidad
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	5 mL
TEOS (Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> )	5 mL
Agua con Np	5 mL
Ácido Nítrico	1 gota

### III.2.2.2 Formación del “gel”

La “gelación” del “sol” se lleva a cabo mediante la acción catalítica del hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) (catálisis básica), en esta etapa las partículas (oligomeros) reaccionan formando enlaces entre ellas (condensación), para formar una red tridimensional con dimensiones macroscópicas, esto se traduce en un aumento de la viscosidad del sistema, hasta obtener el “gel” final (Figura 17).



**Figura 17.** Esquema de la formación del Gel.

La cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{ac}}$  empleada fue la siguiente, se agregaron 9 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{ac}}$  de una solución, la cual fue previamente preparada, diluyendo 10 gotas de hidróxido de amonio concentrado en 5mL de agua.

### **III.2.2.3 Secado del “gel”**

La fase líquida constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo. El secado de esta fase líquida ocurre mediante evaporación, acompañada del endurecimiento del gel, para formar un monolito ( $\text{SiO}_2\text{-NpAu}$ ). El cual va a presentar una estructura micro-porosa, esta porosidad va a depender de la velocidad del secado o de la técnica de secado empleada.

En este trabajo, esta etapa se realizó por dos vías: La primera a temperatura ambiente y la segunda mediante el proceso de liofilizado, secado en frío al vacío.

Con la técnica de liofilizado se pretende obtener un monolito con una porosidad mayor que con el secado a temperatura ambiente, esto con la finalidad de tener un mejor flujo de gases a través de la estructura interna del monolito para obtener una mayor eficiencia en el proceso de catálisis.

### **III.2.3 Liofilizado**

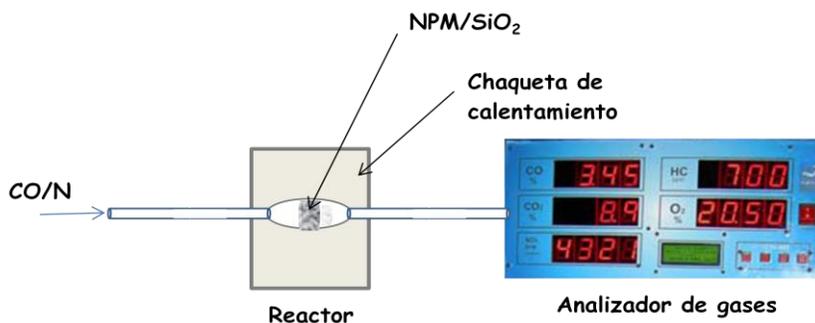
Una vez obtenido el Gel, las muestras son congeladas alrededor de  $-80^\circ\text{C}$  en un congelador normal. Una vez congelada se coloca en el portamuestras del liofilizador (ver Figura 18), este funciona reduciendo la presión a 0.18mBar y manteniendo una temperatura de  $-53^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 24h. Para esto se utilizó un liofilizador Labcomco Freezone 4.5 modelo Liter 7750020.



**Figura 18.** Portamuestras del liofilizador Free Zone Modelo 7750020 de LABCONCO.

### III.2.4 Evaluación de las propiedades catalíticas

Las propiedades catalíticas fueron evaluadas en un reactor equipado con una chaqueta de calentamiento, con una rampa de 1°C por minuto, desde 25°C hasta 550°C y un analizador de gases. Se mantiene un flujo constante de gases. El montaje experimental se muestra en el esquema de la Figura 19. Para esto, el monolito fue triturado con la ayuda de un mortero de ágata y se colocaron 0.1g del polvo resultante en el reactor ya que es la capacidad a la que el reactor trabaja.



**Figura 19.** Imagen esquemática del montaje experimental empleado para evaluar la actividad catalítica.

## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1 Síntesis de Nanopartículas de Oro

En primera instancia la obtención de las nanopartículas de oro es corroborada a simple vista mediante el cambio de coloración (amarillo pálido), de la solución inicial conteniendo los iones de oro,  $\text{Au}^{+3}$ , a una coloración que va de la tonalidad morada hasta el rojo, ver Figura 20.

La coloración final de la suspensión obtenida, depende del tamaño de partícula, la cual a su vez está relacionada con la concentración del agente reductor (ácido ascórbico). Para altas concentraciones de ácido ascórbico el sistema tomo coloraciones rojo rubí, mientras que para bajas concentraciones el sistema se tornó desde purpura hasta morado.



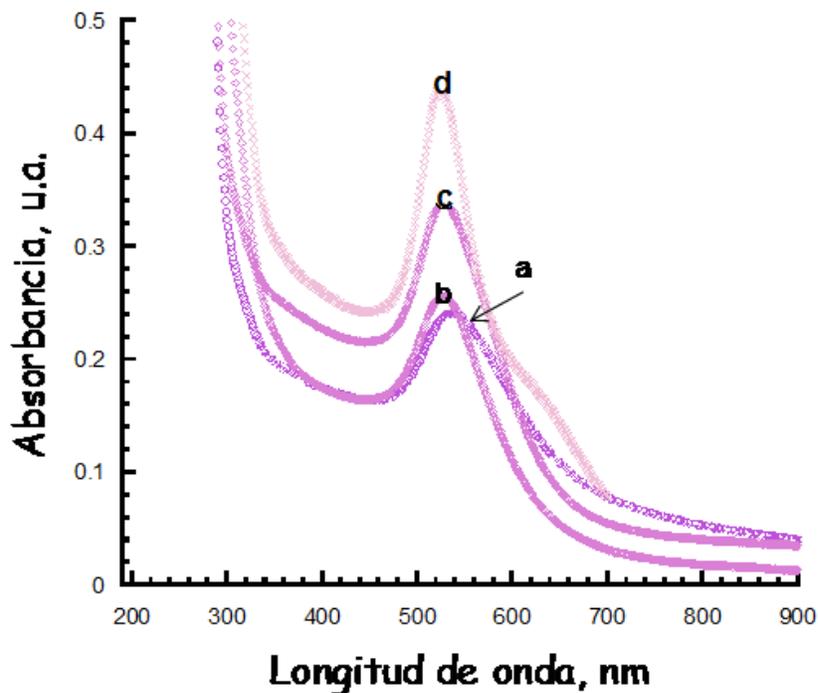
**Figura 20.** Coloraciones típicas de suspensiones de oro coloidal.

#### IV.1.1 UV-Visible

El análisis mediante espectroscopia UV-Visible de la serie de muestras de nanopartículas de oro, obtenidas a diferentes concentraciones de ácido ascórbico, muestra las bandas de resonancia del plasmón de superficie (SPR)

característica de suspensiones de oro coloidal para diferentes tamaños de partícula.

Para la más baja concentración de ácido ascórbico empleada, 0.5mM, el máximo de la banda de SPR aparece centrado alrededor de los 546nm, mientras que para concentraciones mayores de ácido ascórbico, 3.3mM, 16.6mM y 33.3mM, se presentó un desplazamiento hacia longitudes de onda más pequeñas, 526, 522 y 520nm, respectivamente, con lo cual se puede inferir una reducción en el tamaño de partícula obtenido (Figura 21). También se observa claramente, que conforme aumenta la concentración de agente reductor, el ancho medio de banda disminuye sugiriendo una disminución en la polidispersidad del sistema.



**Figura 21.** Espectros de absorción UV-Visible para cuatro muestras diferentes de suspensiones de nanopartículas de oro; (a) 0.5, (b) 3.3, (c) 16.6 y (d) 33.3mM de ácido ascórbico, respectivamente.

#### **IV.1.2 Microscopia Electrónica de Transmisión**

Las imágenes de TEM fueron obtenidas para estudiar la distribución de tamaño y las formas de las nanopartículas sintetizadas, para las diferentes concentraciones de ácido ascórbico y  $\text{HAuCl}_4$ . Las Figuras 22-25 muestran las imágenes de MET de las dispersiones coloidales de las muestras de nanopartículas de oro preparadas a las distintas concentraciones de ácido ascórbico 0.5, 3.3, 16.6, y 33.3mM, respectivamente, manteniendo constante la concentración del precursor de iones metálicos. Los tamaños promedios de las nanopartículas de oro preparadas a altas concentraciones del agente reductor fueron más pequeños que para bajas concentraciones del mismo,  $17.5\text{nm} \pm 5\text{nm}$ ,  $9.4\text{nm} \pm 2.5\text{nm}$ ,  $8.2\text{nm} \pm 1.8\text{nm}$  y  $7.5\text{nm} \pm 1.9\text{nm}$ , respectivamente, como se puede corroborar en los histogramas correspondientes para cada concentración.

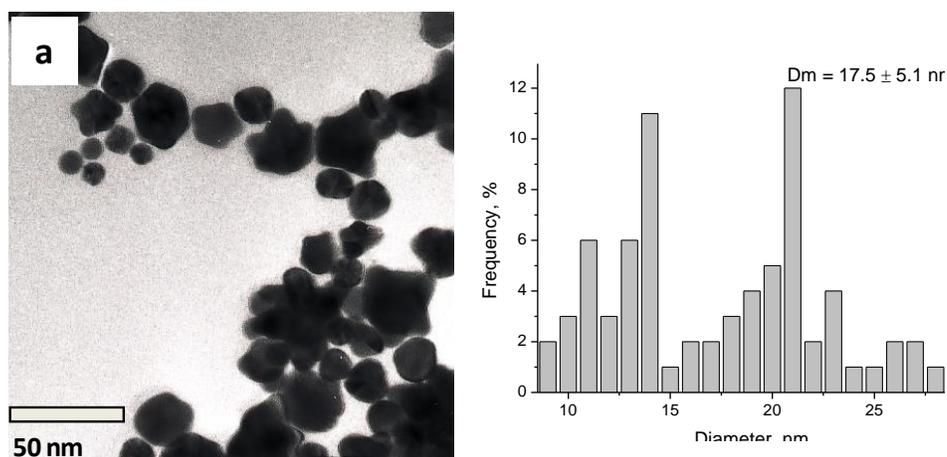
La polidispersidad también disminuyó conforme aumentó la concentración del agente reductor.

Finalmente se mantuvo fija la concentración de ácido ascórbico 33.3mM, y se varió la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  a 0.04mM, síntesis (e). La Figura 26 muestra la imagen de la síntesis (e) las formas de estas nanopartículas tienden más a la esfericidad y muestran una mejor dispersión, que las partículas obtenidas para una concentración mayor del agente precursor. También, el tamaño de las partículas fue más pequeño, así mismo este sistema presentó una distribución de tamaño más estrecho. El diámetro promedio fue  $6.2\text{nm} \pm 0.45\text{nm}$ .

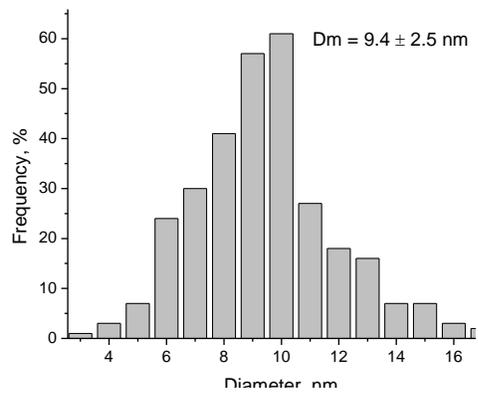
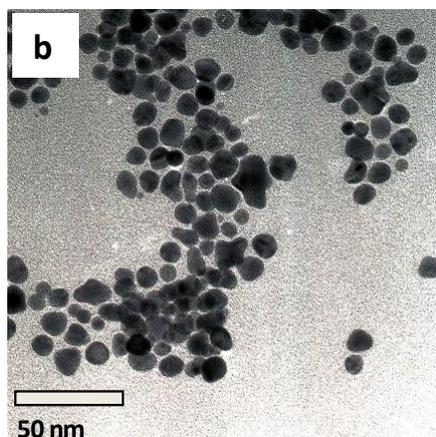
La Tabla III muestra de manera resumida los resultados obtenidos.

**Tabla III.** Resumen de datos obtenidos en la caracterización de las nanopartículas.

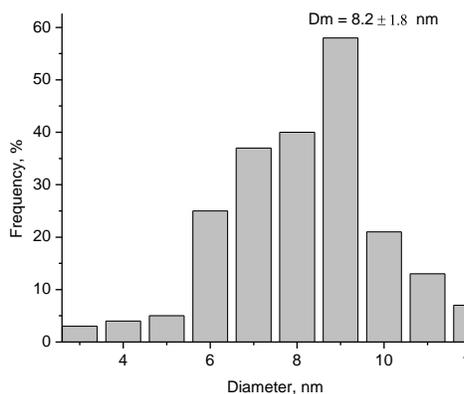
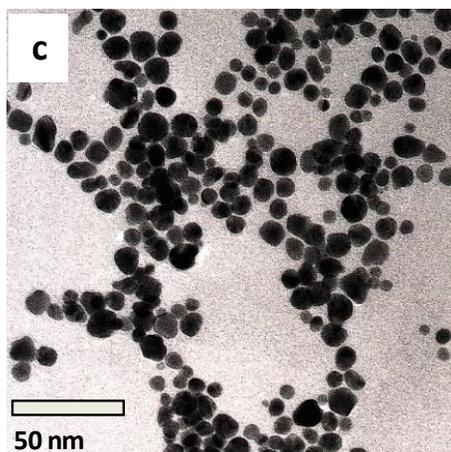
Muestra	VC [mM]	HAuCl <sub>4</sub> [mM]	SPR (nm)	D <sub>m</sub> (nm)	σ (nm)
a	0.5	0.06	546	17.5	5
b	3.3	0.06	526	9.4	2.5
c	16.6	0.06	522	8.2	1.8
d	33.3	0.06	520	7.5	1.9
e	33.3	0.04	520	6.2	0.45



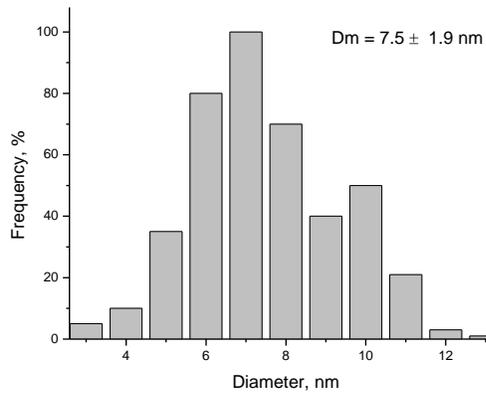
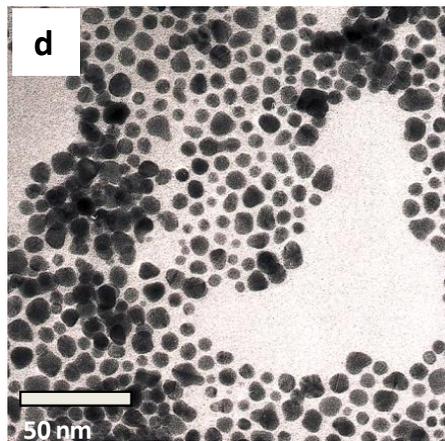
**Figura 22.** Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (a) HAuCl<sub>4</sub> 0.06mM, VC 0.5mM.



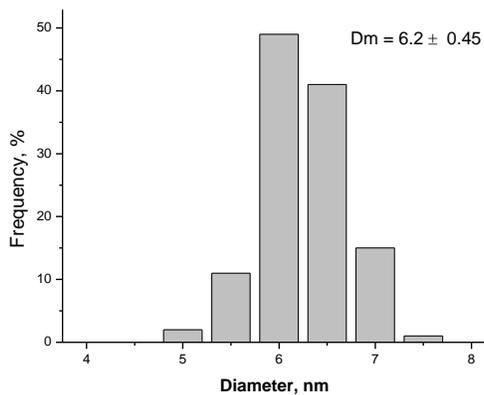
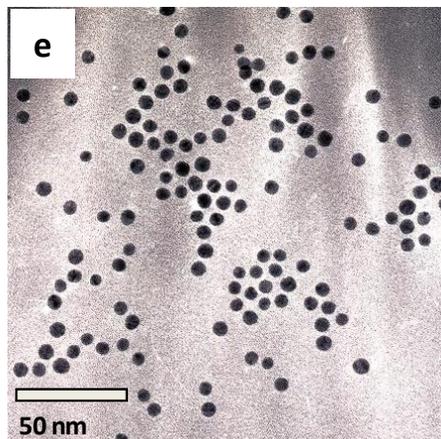
**Figura 23.** Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (b)  $\text{HAuCl}_4$ , 0.06mM, VC 3.3mM.



**Figura 24.** Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (c)  $\text{HAuCl}_4$  0.06mM, VC 16.6mM.



**Figura 25.** Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (d)  $\text{HAuCl}_4$  0.06mM, VC 33.3mM.

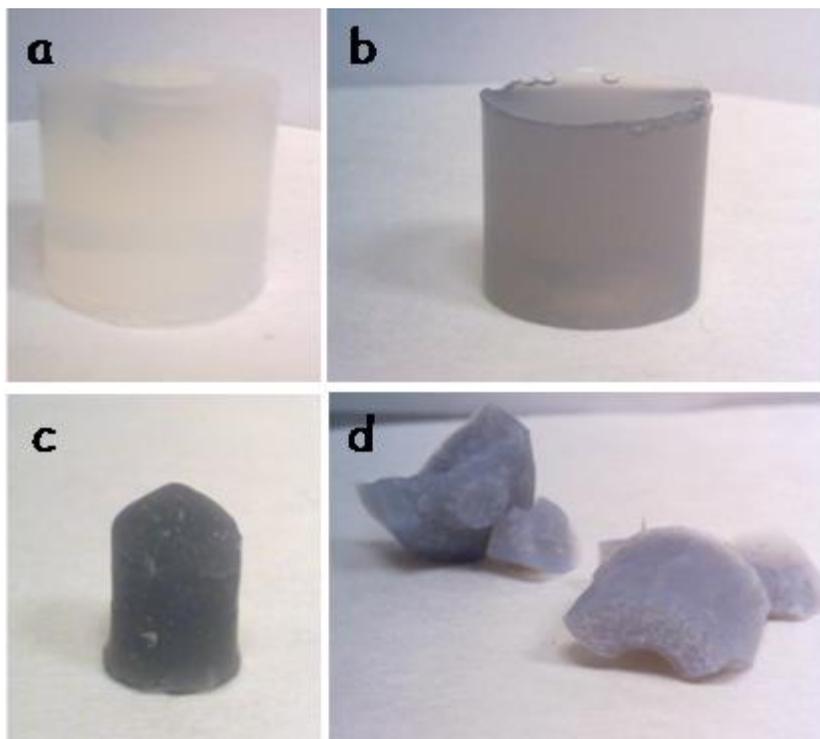


**Figura 26.** Síntesis de nanopartículas de oro, muestra (e)  $\text{HAuCl}_4$  0.04mM, VC 33.3mM.

## IV.2 Síntesis de Nanocompositos (SiO<sub>2</sub>-NpAu)

### IV.2.1 Secado vía condiciones normales

La Figura 27 muestra las imágenes de una serie de monolitos (nanocompositos) preparados mediante el método de sol-gel y secados bajo condiciones normales de presión y temperatura (al medio ambiente), (a) monolito de SiO<sub>2</sub>/sin Np, incoloro, (b-d) monolitos de SiO<sub>2</sub>-NpAu, en distintas etapas del secado, donde podemos apreciar la coloración homogénea del monolito, indicativo de una efectiva distribución de las nanopartículas de oro en la matriz vítrea. También se puede apreciar la coloración típica de la suspensión de nanopartículas de oro.



**Figura 27.** Nanocompositos preparados mediante el método de sol-gel y secados bajo condiciones normales de presión y temperatura, (a) monolito de SiO<sub>2</sub>/sin Np, incoloro, (b-d) monolitos de SiO<sub>2</sub>-NpAu, en distintas etapas del secado.

La Figura 28 muestra una micrografía de MET donde se puede apreciar la distribución de nanopartículas de oro embebidas en la matriz vítrea,  $\text{SiO}_2$ . Aquí se puede observar la excelente distribución de las nanopartículas en la matriz y la gran población de partículas por volumen de matriz vítrea, lo cual se traduce en una gran área superficial para actuar en las funciones de catálisis.



**Figura 28.** Micrografía de MET donde se aprecia la distribución de nanopartículas de oro embebidas en la matriz vítrea,  $\text{SiO}_2$ .

#### **IV.2.1 Secado vía liofilizado**

La Figura 29 muestra la imagen de un clúster (nanocomposito) preparado mediante el método de sol-gel y secados mediante liofilizado, en este clúster de  $\text{SiO}_2$ -NpAu, podemos apreciar una muy tenue coloración morada del polvo obtenido, indicativo de una baja concentración de nanopartículas de oro en la

matriz vítrea. El objetivo de secar el gel mediante el proceso de liofilizado era obtener un monolito con una red de poros macroscópicos a diferencia de los monolitos obtenidos mediante es secado a temperatura ambiente, esto con la finalidad de obtener una mejor distribución del flujo de gases a través del monolito. Por lo tanto, al no obtenerte este objetivo, será necesario investigar en esta línea para encontrar las condiciones para lograr este objetivo.

Con base en estos resultados, para el estudio de la actividad catalítica se utilizaran los monolitos obtenidos mediante el secado del gel a condiciones normales de presión y temperatura.



**Figura 29.** Nanocomposito preparado mediante el método de sol-gel y secado mediante el proceso de liofilizado.

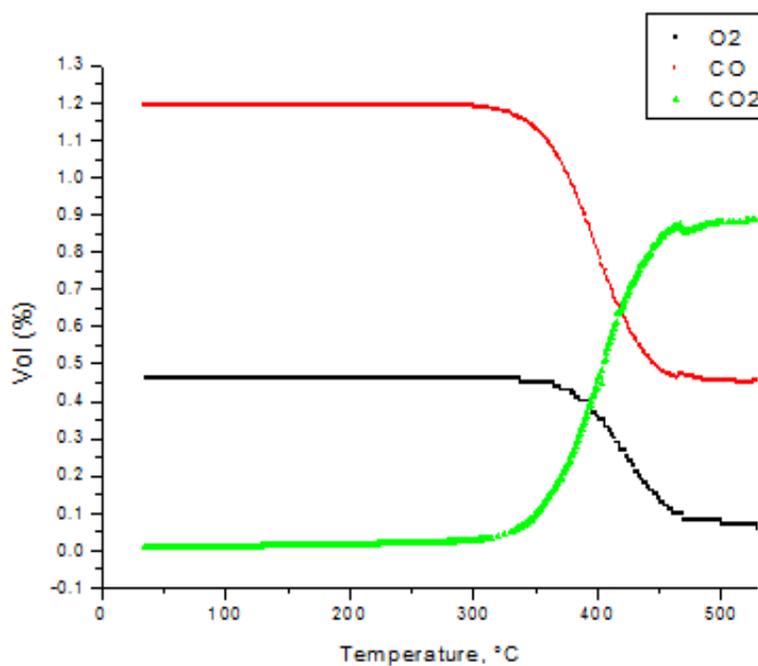
### **IV.3 Actividad Catalítica**

Para el estudio de la actividad catalítica se utilizó una mezcla de gases ( $N_2/O_2/CO$ ). Los resultados de la actividad catalítica del monolito de  $SiO_2$  nanoestructurado secado a condiciones normales, muestran una activación de la reacción de oxidación del monóxido de carbono (CO) alrededor de los  $300^\circ C$ ,

como se observa en el gráfico de la Figura 30. También podemos observar un incremento en el volumen del dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, (grafica línea verde), al mismo tiempo que se presenta un consumo en los otros dos gases oxígeno (grafica línea negra) y monóxido de carbono (grafica línea roja), lo cual es el reflejo de la reacción de oxidación del monóxido de carbono para producir CO<sub>2</sub>, como lo podemos observar en la siguiente reacción:



El porcentaje de conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono fue del 62.3%, esto para un porcentaje de nanopartículas de oro de 0.003% respecto a la matriz vítrea.



**Figura 30.** Grafica de la conversión de CO en CO<sub>2</sub>.

## **V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## **V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **V.1 Conclusiones**

#### **V.1.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas empleando un método amigable con el medio ambiente**

- Por medio de este método en solución acuosa y empleando ácido ascórbico como agente reductor, se logró la síntesis de nanopartículas de oro.
- El análisis mediante espectroscopia UV-Visible, nos muestra una banda del plasmón de superficie entre los 520 y los 546nm, para diferentes concentraciones de ácido ascórbico, este corrimiento en la posición de la banda está relacionado con diferentes tamaños de partícula.
- La espectroscopia UV-Visible, también nos muestra que la concentración de ácido ascórbico, tiene un efecto sobre el ancho de la banda del plasmón, la cual está relacionada con la polidispersidad del sistema.
- Las imágenes de MET, validaron lo sugerido por UV-Visible, mostrando una disminución en el tamaño de partícula, y en la polidispersidad del sistema, conforme aumenta la concentración del agente reductor empleado en la síntesis.

#### **V1.2 Síntesis y caracterización del material compuesto mediante el método de Sol-Gel**

- Por medio de este método se logró funcionalizar las nanopartículas de oro, en la matriz vítrea de SiO<sub>2</sub> nanoestructurado (material compuesto) en forma de monolitos, secado a temperatura ambiente.

- La coloración y homogeneidad de la matriz vítrea de SiO<sub>2</sub> nanoestructurado, sugieren la buena distribución de las partículas en el material sintetizado.
- Las imágenes de TEM corroboran la distribución de la nanopartículas en la matriz vítrea.

### **V.1.3 Evaluación de la actividad catalítica del material compuesto sintetizado (SiO<sub>2</sub>-NpAu)**

- Se evaluaron las propiedades catalíticas del material sintetizado en la oxidación de CO. Lográndose un 62.3% en la conversión del CO a CO<sub>2</sub>, para una concentración de 0.003% en peso de nanopartículas de oro respecto a la matriz vítrea.

## **V.2 Recomendaciones**

- Al no poder modificar el flujo de gases al reactor o aumentar la cantidad de material compuesto, se recomienda duplicar la concentración de nanopartículas de oro en el material compuesto, con el objetivo de lograr un 100% en la conversión del CO a CO<sub>2</sub>.
- En cuanto al material compuesto preparado, mediante el método de Sol-Gel y secado mediante el proceso de liofilizado, ya que no se logró obtener el monolito altamente poroso que es lo que se buscaba, se recomienda darle un poco más de tiempo de gelación, (para que se produzca un mayor número de entrecruzamientos en la red de SiO<sub>2</sub>) para ver si se logra obtener un monolito a la hora del liofilizado.

## **VI. BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFÍA

1. [euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia\\_que\\_es.htm](http://euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm)
2. Malikova N., Pastoriza-Santos I., Schierhorn M., Langmuir 2002, 18, 3694-3697
3. “Biosíntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de *Opuntia ficus-indica*” A. Rico-Moctezuma, A. R. Vilchis-Nestor,\* V. Sánchez-Mendieta, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío 23(S) 94-97, agosto de 2010.
4. NANO: The Essentials, Understanding Nanoscience and Nanotechnology, T. PRADEEP, McGraw-Hill (2007).
5. [munlait.wordpress.com/category/biotecnologia/page/3/](http://munlait.wordpress.com/category/biotecnologia/page/3/)
6. [proyectointegrado10-11.blogspot.com/](http://proyectointegrado10-11.blogspot.com/)
7. [euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/nanomateriales.htm](http://euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/nanomateriales.htm)
8. [blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2007/06/27/los-materialesnanoestructurados/](http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2007/06/27/los-materialesnanoestructurados/)
9. “Nanomateriales para aplicaciones avanzadas”, Javier García Martínez, Gonzalo Abellán, Adela I. Carrillo, Noemi Linares. Laboratorio de Nanotecnología Molecular. [www.ua.es/grupo/nanolab](http://www.ua.es/grupo/nanolab), Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante.
10. Monodispersed colloids: art and science. *Langmuir*, Matijevic, Egon. (1986).
11. [euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/aplicaciones\\_nanotecnologia/nanotecnologia\\_aplicaciones.htm](http://euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/aplicaciones_nanotecnologia/nanotecnologia_aplicaciones.htm)
12. Methods for Monitoring and Diagnosing the Efficiency of Catalytic Converters
13. [htigrp.com/data/upfiles/pdf/Nanocatalysts0304.pdf](http://htigrp.com/data/upfiles/pdf/Nanocatalysts0304.pdf)

14. Nanotechnology in Catalysis, Bing Zhou, Scott Han, Robert Raja and Gabor A. Somorjai, Springer (2007).
15. Nanostructured Catalysts, Susannah L. Scott, Cathleen M. Crudden, and Christopher W. Jones, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS (2003).
16. Bernhard Wessling, *Conductive Polymer / Solvent Systems: Solutions or Dispersions?*, 1996
17. University of Edinburgh School of Physics: Colloids (mentions Elixir of Life)
18. V. R. Reddy, "Gold Nanoparticles: Synthesis and Applications" 2006, 1791,
19. "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold", J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, Discuss. Faraday. Soc.
20. "Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited", J. Phys. Chem. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech
21. "Particle size and sol stability in metal colloids", Colloid & Polymer Science. G. Frens.
22. "Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions", Nature, G. Frens (London).
23. "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System". M. Brust; M. Walker; D. Bethell; D. J. Schiffrin; R. Whyman (1994).
24. "Optimized Photoisomerization on Gold Nanoparticles Capped by Unsymmetrical Azobenzene Disulfides". Manna, A.; Chen, P.; Akiyama, H.; Wei, T.; Tamada, K.; Knoll, W. (2003).
25. "Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly". M.N. Martin; J.I. Basham; P. Chando; S.-K. Eah (2010).
26. NANO: The Essentials, Understanding Nanoscience and Nanotechnology, T. PRADEEP, McGraw-Hill (2007).

27. [es.wikipedia.org/wiki/Archivo:SimpleSEMandTEM.jpg](http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:SimpleSEMandTEM.jpg)
28. "Philosophical Magazine", J.A. VENABLES., C.J. HARLAND 27 (1973).
29. "Microtexture determination and its applications". The Institute of materials, V. RANDLE. London, 1992.
30. [es.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_electr%C3%B3nico\\_de\\_transmisi%C3%B3n](http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_transmisi%C3%B3n)
31. [criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte\\_col.htm](http://criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte_col.htm)
32. [espectrometria.com/espectrometra\\_ultravioleta-visible](http://espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible)
33. "Basic Theory of Freeze Drying" Dr. Pikal, M. and Reiter, C. (2008)
34. Nanomaterials and Nanochemistry, C. Bréchnac, P. Houdy, M. Lahmani, Springer (2007).
35. [uma.es/sme/nueva/Partes.php?PHPSESSID=effaa07528ec7baac1e7903bf531c48b](http://uma.es/sme/nueva/Partes.php?PHPSESSID=effaa07528ec7baac1e7903bf531c48b)