

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Cobre-Paladio por el Método de Microemulsiones

TESIS PROFESIONAL PRÁCTICA

Que para obtener el Título de
QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

Presenta:
Santa Ramírez López

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

APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la Tesis Profesional de Santa Ramírez López han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el Título de Químico Biólogo Clínico.

Dra. Judith Celina Tánori Córdova

Presidente

Dra. María Alba Guadalupe Corella Madueño

Secretario

Dr. Gerardo Trinidad Paredes Quijada

Vocal

Dra. Rocío Sugich Miranda

Suplente

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios por haberme puesto en el camino que me corresponde.

Agradezco al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM), asimismo al laboratorio de nanomateriales de dicho departamento, a los Laboratorios de Microscopía Electrónica: UNISON, UNAM, IPN, así como a la Universidad de Sonora por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo de tesis de licenciatura.

A mi directora de tesis Dra. Judith Celina Tánori Córdova, por su paciencia, apoyo, comprensión, y por haber compartido su experiencia y conocimientos conmigo, pero sobre todo gracias por haberme enseñado a creer en mí y poder llegar más allá de lo que yo creí.

Agradezco también a los miembros del jurado, Dr. Gerardo Trinidad Paredes Quijada, Dra. María Alba Guadalupe Corella, Dra. Rocío Sugich Miranda, por el tiempo que me han dedicado para leer este trabajo.

A mis amigos

Por su apoyo incondicional, especialmente en esos momentos en los que creí que no podía más y siempre estuvieron ahí para ayudarme a levantar de nuevo, así como también a cada uno de mis compañeros de laboratorio de nanomateriales.

A veneranda por ser mi amiga y compañera en mi carrera Profesional y de tesis.

A mis profesores

Por ser parte esencial de este logro, por su apoyo, paciencia y consejos.

Agracias a todas aquellas personas que me ayudaron directa o indirectamente a la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A mis padres

Por su paciencia y apoyo, sin importar nuestras diferencias de opiniones.

Con admiración y respeto.

A mi hermana

Porque ha sido otra persona afectada en mis momentos difíciles y de arrebatos siendo una de las personas que más quiero y admiro en la vida, pero sobre todo por su incondicional apoyo por haber creído y tenido fe en mí.

Gracias.

Contenido

Lista de figuras	7
Lista de tablas.....	10
OBJETIVOS.....	11
Objetivo General	11
Objetivos Particulares	11
RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN.....	13
ANTECEDENTES.....	16
Nanotecnología	17
Síntesis de Nanopartículas	18
Tipos de Disoluciones en Función del Tamaño del Solutu	19
Dispersiones Groseras o Macroscópicas.....	19
Coloides.....	20
Soluciones Verdaderas.....	21
¿Qué es una Aleación?	22
Microemulsiones.....	22
Mesofase.....	26
Tipos de cristales líquidos	26
Resonancia de Plasmón de Superficie (RPS)	26
Aplicaciones	29
Absorción de Hidrógeno en el Paladio	29
Otras Aplicaciones.....	30
Estructura Cristalina del Cobre	31
Generalidades del Cobre.....	31
Celda Unitaria Arreglos de las Unidades en los Cristales.....	32
Estructura Cristalina	33
Surfactante (AOT).....	33
Diagrama de Fase de una Microemulsión.....	34
Tipos de Sólidos.....	35
Cristales y Celdas Unitarias	36
Técnicas de Caracterización	38
Microscopio Electrónico de Transmisión	38
Preparación de Muestras para Microscopía Electrónica de Transmisión en Ciencia de Materiales.	41

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.....	41
Análisis HAADF	42
Espectroscopia UV-Vis.....	43
Metodología.....	44
Resultados.....	47
Nanopartículas de Cobre-Paladio (Nps CUPD).....	47
Caracterización de las Muestras por Microscopia Electrónica de Alta Resolución.....	52
Comportamiento de la Banda de Resonancia de Plasmón de Superficie	54
Análisis Químico de los Nanomateriales.....	58
Conclusiones	63
Bibliografía	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formación de partículas por precipitación de fase líquida (Reverchon y Adami., 2006).....	14
Figura 2. Nanopartículas de cobre sintetizadas en las mesofases del sistema Cu (AOT) ₂ – agua- isooctano. La forma de las nanopartículas está relacionada con la estructura de las mesofases (Tanori y Pileni, 1997).....	15
Figura 3. Muestra la síntesis de nanopartículas inorgánicas en microemulsiones W/O (Dominguez y Boutonnet, 2012).....	16
Figura 4. Escala de dimensiones, comparación de las estructuras naturales y manufacturadas (http://nanotec 2016).....	18
Figura 5. Estabilización por adsorción de iones en su superficie (Chang y College, 2010).	22
Figura 6. Representación esquemática de una micela inversa (Maqsood y Hashim, 2012).	24
Figura 7. Representación esquemática de una micela directa (Maqsood y Hashim, 2012)	24
Figura 8. Esquema de la interacción de la luz con nanopartícula metálica (García, 2011)	27
Figura 9. Banda de absorción calculada del plasmón de superficie de nanopartículas de paladio (Pd), en presencia de un medio dieléctrico y un medio vacío (Creighton y Eadon, 1991)	28
Figura 10. Banda de absorción calculada del plasmón de superficie de nanopartículas de Cobre (Cu), en presencia de un medio dieléctrico y un medio vacío (Creighton y Eadon, 1991).	28
Figura 11. Celdas unidad en el sistema cristalino cúbico (Petrucci y col., 2003)	32
Figura 12. Estructura cristalina del cobre. (a) Celda FCC vista frontal (b) celda FCC vista lateral.....	33
Figura 13. Espacios tetragonales presentes en la estructura FCC del cobre. (a) Vista frontal (b) vista lateral	33
Figura 14. Estructura molecular del NaAOT, bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (Juncheng y col., 2005).....	34
Figura 15. Fase esquemática de un sistema ternario no iónico-aceite-agua-tensoactivo (Kasaka y col., 2016)	35
Figura 16. Los materiales amorfos o vítreos, como los que se muestran, tienen moléculas distribuidas aleatoriamente. Los materiales cristalinos, por otra parte, son sólidos formados por unidades que se repiten en tres dimensiones (Ball, 2004)	36

Figura 17. Una celda unitaria es la parte más pequeña de un cristal que, al repetirse en todas las direcciones, reproduce el cristal completo. En este caso la celda unitaria posee un átomo oscuro en el centro y forma un sector cuadrangular con los cuatro átomos de las esquina (Ball, 2004)	37
Figura 18 y Figura 19. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Arenas, 2013)	40
Figura 20. Imagen de campo claro y campo oscuro de un microscopio electrónico de transmisión (Arenas, 2013).	40
Figura 21. Representación esquemática Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) (Carter y Williams, 2009)	42
Figura 22. Micrografía obtenida por TEM de NPs Cu-Pd sintetizadas por el sistema AOT-agua-Isocetano [AOT]=0.1 M, W=7.5, [Cu ²⁺]= [Pd ²⁺]= 2 x 10 ⁻³ M presentan alta polidispersidad en tamaño, con aglomeración y excedentes del sistema de reacción	47
Figura 23. Micrografía obtenida por TEM de Nps-Pd sintetizadas por el sistema AOT-agua-isocetano: [AOT]= 0.1 M, W=2.5, [Cu ²⁺]= [Pd ²⁺]= 2 x 10 ⁻³ M la población presenta baja polidispersidad en tamaño con nanopartículas alrededor de 5nm, muestra aglomeración y poca coalescencia.	48
Figura 24. Micrografía obtenida por TEM, de NPs Cu-Pd, sintetizadas en el sistema AOT-agua-isocetano: [AOT]= 0.1 M, W=2.5 [Cu ²⁺]= 2 x 10 ⁻³ M [Pd ²⁺]= 1 x 10 ⁻³ M en la cual se observa la distribución de las NPs Cu-Pd mostrando una disminución en la polidispersidad en tamaño reduciendo su aglomeración y coalescencia, con un tamaño promedio de 4.5± 1.3 nm.	49
Figura 25. Micrografías obtenida por TEM de nanopartículas de Cu-Pd Para para [AOT]= 0.1 M, W=10, [Cu ²⁺]= 1 x 10 ⁻³ , [Pd ²⁺]= 2 x 10 ⁻³ en la que se puede observar una distribución de tamaño homogéneo con un tamaño promedio de 5.5 ± 0.79 nm.....	50
Figura 26. Distribución de tamaños de las NPs Cu-Pd sintetizadas en el sistema AOT-agua-isocetano: [AOT]= 0.1 M, W=2.5 [Cu ²⁺]= 2 x 10 ⁻³ M [Pd ²⁺]= 1 x 10 ⁻³ M, diámetro promedio de 4.5 ± 1.3 nm.....	51
Figura 27. Distribución de tamaños de las NPs Cu-Pd con un diámetro promedio de 5.5 ± 0.8 nm. Para el sistema [AOT]= 0.1 M, W=10, [Cu ²⁺]= 1 x 10 ⁻³ M, [Pd ²⁺]= 2 x 10 ⁻³ M.....	51
Figura 28. Micrografía de alta resolución de NPs Cu-Pd sintetizadas en el sistema AOT-agua-isocetano: [AOT]=0.1M, W=2.5, [Cu ²⁺]= 2 x 10 ⁻³ M [Pd ²⁺]= 1 x 10 ⁻³ M los planos obtenidos fueron (2 0 0) que proceden del cobre, (1 1 1) que proceden del cobre-paladio y (2 0 0) que proceden del paladio en su estructura FCC	53

Figura 29 Micrografía de HRTEM para NPs CuPd sintetizadas en el sistema [AOT]= 0.1 M, W=10, [Cu ²⁺]= 1 x 10 ⁻³ M, [Pd ²⁺]= 2 x 10 ⁻³ M. La presencia de cobre y paladio se analizó mediante la transformada de Fourier y filtrado de las imágenes Cu (111), CuPd (111), Pd (111) de la estructura FCC.....	54
Figura 30. Espectros de UV-Visible para el sistema de nanopartículas de Pd sintetizadas en el sistema AOT- agua- isooctano: [AOT] =0.1 M, W=5. Se muestra el comportamiento de la resonancia de plasmón de superficie de nanopartículas de paladio. Después de 44 horas de iniciada la reacción, el sistema presenta una ligera banda de plasmón alrededor de 282 nm.	55
Figura 31. Espectros de UV-Visible para el sistema de nanopartículas Cu-Pd sintetizadas en el sistema AOT- agua- isooctano: [AOT] =0.1 M, W=10.....	56
Figura 32 Resumen de las dos graficas anteriores	57
Figura 33. El espectro Uv-Vis de NPs de Cu muestra una banda clara de SPR a los 570 nm. Esta banda desaparece cuando el Pd ⁰ está cubierto de nanopartículas de Cobre. Después de cuatro días aparece un hombro a los 280 nm	58
Figura 34. EDS para nanopartículas de cobre-paladio, Cu-Pd 1:2, se utilizó Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDS) para determinar la composición enfocando el haz de electrones a una nanopartícula aislada. La muestra se deposita sobre una rejilla de oro de 300 mesh.....	59
Figura 35. Micrografía por HAADF-STEM para nanopartículas de cobre-paladio, Cu-Pd, el rectángulo verde indica la zona donde se analizó por barrido en espectroscopia de energía dispersiva de rayos x para observar el mapa de los elementos Cu y Pd en esa zona de la nanopartícula.....	60
Figura 36. Se presenta el espectro que suma todos los espectros de EDX realizados en la superficie señalada. En este espectro de EDS se observan las energías características del cobre y del paladio de los electrones encontrados en la capa L α	60
Figura 37. Mapeos puntuales de la señal (a) L α del cobre representada por los puntos rojos (b) L α del paladio representado por los puntos verdes. Los puntos cubren de forma homogénea toda la superficie de la nanopartículas. (c) al poner la información en una sola imagen se observa la distribución de ambos metales en toda la superficie estudiada de la nanopartícula con predominancia del paladio.	61
Figura 38. Micrografía por HAADF-STEM para nanopartículas de cobre-paladio, Cu-Pd. Se observa heterogeneidad de contraste, las nanopartículas con mayor contraste tienen mayor cantidad de átomos con número atómico más alto que las de menor contraste por lo que las regiones de mayor contraste deben contener mayor cantidad de átomos de paladio.	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Regiones del espectro UV, Visible e Infrarrojo.	15
Tabla 2. Tipos de coloides.	20
Tabla 3. Comparación entre soluciones y coloides.	21
Tabla 4. Cuadro comparativo de las características diferenciales entre microemulsiones y emulsión	25
Tabla 5 Características del Hidrógeno	29
Tabla 6. Características del paladio.	30
Tabla 7. Algunas utilidades del TEM.....	39
Tabla 8. Unidades de longitud de onda para algunas regiones del espectro.....	43
Tabla 10. Reactivos utilizados en la preparación de los sistemas de reacción y en la síntesis de las nanopartículas de cobre-paladio.....	46

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar la síntesis de nanopartículas cobre-paladio, el comportamiento de resonancia de plasmón de superficie (RPS) de los sistemas cobre-paladio así como observar su caracterización en relación al tamaño y estructura de las nanopartículas.

Objetivos Particulares

Establecer una ruta de síntesis de nanomateriales cobre-paladio por el método de microemulsiones.

Preparar sistemas de nanomateriales de cobre-paladio con diferentes tamaños de nanopartículas.

Caracterizar los sistemas cobre-paladio en cuanto a su distribución de tamaño, composición química y estructura cristalográfica mediante Microscopía Electrónica de Transmisión: HRTEM, TEM, STEM, HAADF y EDS.

Estudiar el comportamiento de la RPS de los sistemas cobre-paladio mediante espectroscopia UV-Visible

RESUMEN

Las nanopartículas de cobre tienen una gran importancia industrial debido a sus propiedades catalíticas y ópticas, alta conductividad y durabilidad, a un costo mucho más bajo que otros metales como la plata y el oro (Roldan y col., 2014), sin embargo son susceptibles de oxidación. Una forma de evitar la oxidación y potenciar sus propiedades catalíticas es formando bimetalicos con metales nobles, por esta razón, en este trabajo se propuso sintetizar nanopartículas bimetalicas cobre paladio mediante una técnica utilizada para el control de la forma y tamaño de estos materiales, con el uso de mesofases de sistemas formados por surfactante, aceite y agua.

El trabajo realizado permitió establecer una ruta de síntesis de las nanopartículas cobre paladio utilizando microemulsiones formadas por el surfactante aerosol AOT en isooctano para diferentes contenidos de agua. Se sintetizaron partículas con una población mayoritaria de nanopartículas bimetalicas cobre-paladio (90%) de dos diferentes tamaños 4.5 ± 1.3 nm y 5.5 ± 0.9 nm. La caracterización se realizó por Microscopia Electrónica de transmisión (TEM, HRTEM), Microscopía Electrónica de Transmisión Barrido (STEM) y Campo Oscuro Anular de Alto Ángulo (HAADF), Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) nanoaleaciones cobre-paladio por espectroscopia UV-Visible, así como también fue posible establecer el comportamiento de la RPS de las partículas bimetalicas Cu-Pd.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, hay un gran interés en la nanotecnología y el desarrollo de métodos simples y reproducibles por sintetizar nanomateriales lo que ha atraído el interés de muchos investigadores. El método de microemulsión (sistema de agua, aceite y un agente tensoactivo), es un buen candidato para este propósito. El conocimiento del mecanismo es un paso crucial a fin de ampliar las posibles aplicaciones de esta técnica.

Las nanogotas se pueden utilizar como nanoreactores para llevar a cabo reacciones químicas. Se supuso que estas nanogotas podrían ser utilizados como plantillas para controlar el tamaño final de las partículas, sin embargo, la investigación llevada a cabo en los últimos años ha demostrado que, además del tamaño de las gotitas, varios otros parámetros juegan un papel importante en la distribución del tamaño final. Como un ejemplo, las microemulsiones se han utilizado para producir nanopartículas de metales puros como el cobre, haluros de plata y plata, sulfuros metálicos, entre otros.

Estos estudios experimentales informan los efectos de varios parámetros sobre el tamaño y distribución de la partícula. A pesar de las ventajas ofrecidas por la técnica de microemulsión, los resultados varían dependiendo de las condiciones de reacción empleadas. Por lo tanto mucho se tiene que hacer con el fin de comprender el mecanismo de formación de las partículas y también para obtener un mejor control de su tamaño (Quintela y col., 2005). Hay un gran interés en la preparación y aplicación de materiales de tamaño nanométrico, ya que pueden presentar nuevas propiedades de interés industrial.

¿Cuáles son las propiedades de la materia que pueden mostrar cambios dramáticos en el rango nanométrico? Principalmente las propiedades que tienen que ver con la relación entre la superficie y el volumen. A nanoescala las propiedades superficiales se vuelven relevantes con respecto a las propiedades de volumen, por ejemplo las moléculas de la superficie pueden impartir alta dureza a los metales y una mayor energía a los propulsores y explosivos, así mismo obtener productos farmacéuticos con un mejor rendimiento.

Los diversos procesos que han sido propuestos para obtener nanomateriales siguen dos enfoques principales: de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba. De arriba hacia abajo se caracteriza por la producción de nanoproduitos que se obtienen a partir de materiales de tamaño normal, es decir la reducción de las dimensiones del material original, por ejemplo utilizando técnicas especiales de reducción de tamaño. El enfoque de abajo hacia para la obtención de nanomateriales está relacionada con la síntesis de los materiales de tamaño

nanométrico, a partir de la escala molecular Figura 1. Por ejemplo la formación de partículas por precipitación de una fase líquida.

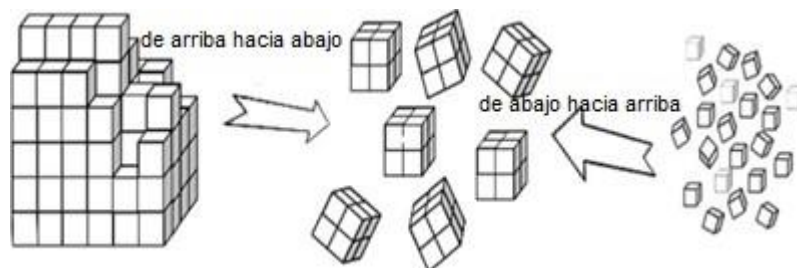


Figura 1. Formación de partículas por precipitación de fase líquida (Reverchon y Adami., 2006).

Desde un punto de vista general, las nanopartículas de compuestos pueden ser clasificadas como nanoesferas y nanocápsulas. Las nanoesferas se forman por la dispersión aleatoria de dos o más compuestos (por ejemplo, un polímero y una droga); las nanocápsulas, en cambio, son formadas por una cubierta de un componente y un núcleo del compuesto activo. También se han propuesto materiales nanocompuestos en forma de nanofibras, nanotubos de más materiales de carga y nanopartículas en nanocables para aplicaciones específicas. Las técnicas convencionales utilizadas para producir nanopartículas de material compuesto son generalmente una extensión de los procedimientos utilizados para la generación de nanopartículas de compuestos individuales (Reverchon y Adami).

Los nanomateriales se definen como materiales cuyas dimensiones se encuentran en la escala nanométrica, en tamaños entre 1 y 100 nm. Como son las nanopartículas, que pueden ser de diferentes tamaños y formas (Figura 2).

Es por eso que debido a su tamaño muestran propiedades diferentes de las que tienen las moléculas o de las propiedades de los materiales en volumen o en conjunto.

Una de esas propiedades es la banda de plasmón de superficie (BPS), esta es una banda ancha y fuerte que se puede observar en el modo de absorción cuando se realiza espectroscopia ultravioleta visible para nanopartículas metálicas más grandes que 2nm.

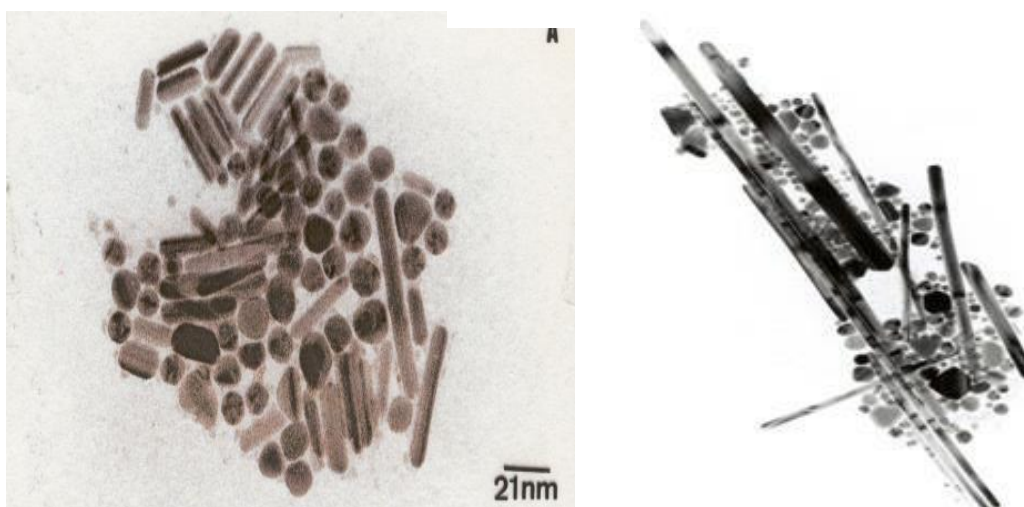


Figura 2. Nanopartículas de cobre sintetizadas en las mesofases del sistema $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ – agua- isooctano. La forma de las nanopartículas está relacionada con la estructura de las mesofases (Tanori y Pileni, 1997).

Tabla 1. Regiones del espectro UV, Visible e Infrarrojo.

Región	Intervalo de longitud de onda
UV	180-380 nm
Visible	380-780 nm
IR cercano	0.78-2.5 μm
IR medio	2.5-50 μm

Todos los metales presentan estas características de BPS, pero es muy intensa para el oro, plata y cobre.

Para la posición, forma e intensidad de la BPS depende de:

- La constante dieléctrica del medio que rodea las nanopartículas.
- Las interacciones electrónicas entre las nanopartículas.
- Los ligandos que las estabilizan ya que éstos alteran la densidad electrónica al interior de la partícula, la forma, el tamaño y la monodispersidad de las nanopartículas (Nps).

La BPS es un fenómeno que se observa debido a la presencia de nanopartículas en solución o fase sólida, esto se debe a la interacción de la luz con las nanopartículas, para un cierto intervalo de frecuencias, esta interacción resulta de una dispersión global de la luz.

En la Figura 3. Podemos ver el intercambio micelar para la formación de nanopartículas.

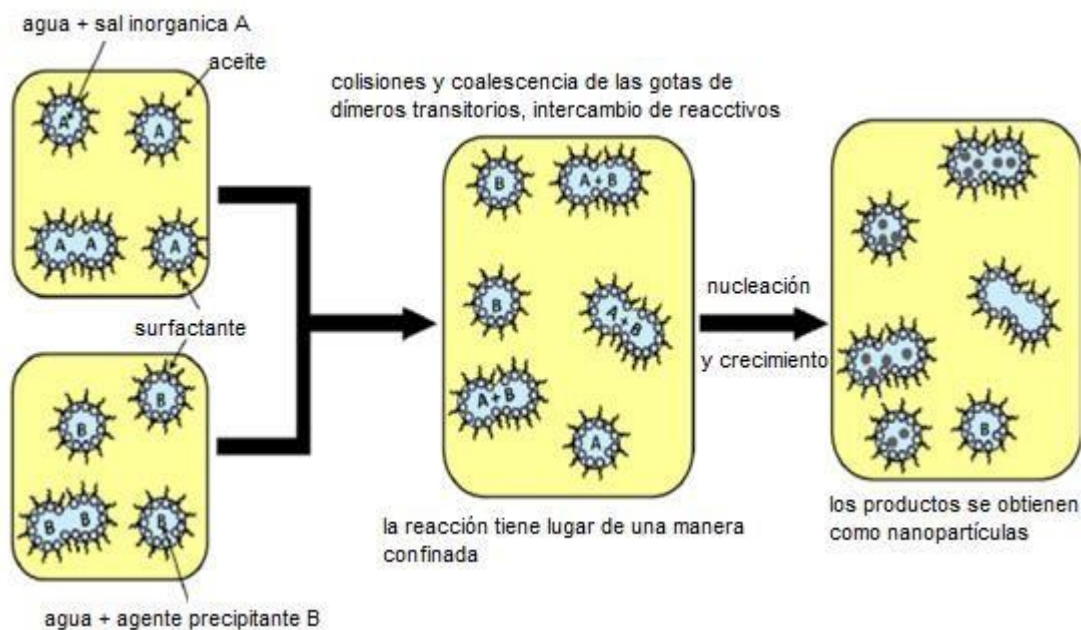


Figura 3. Muestra la síntesis de nanopartículas inorgánicas en microemulsiones W/O (Dominguez y Boutonnet, 2012).

ANTECEDENTES

En este apartado se explica la importancia de las nanopartículas de cobre a nivel industrial debido a sus propiedades catalíticas y ópticas, alta conductividad y durabilidad, a un costo mucho más bajo que otros metales como la plata y el oro, así como también sus diversos usos, aplicaciones, y los diversos métodos que existen para la síntesis de nanopartículas, igualmente se hace mención de los diferentes tipos de disoluciones, así como el método que se utilizó para la preparación de la síntesis de nanopartículas y los diferentes tipos de micelas que hay.

Existen gran interés y expectativa en diferentes ramas del conocimiento científico – técnico por las sustancias y materiales nanométricos debido a la importancia de sus aplicaciones en diversos de campos tales como la medicina, la industria química, la electrónica y la industria agroalimentaria, entre otras (Guzmán y Ponce, 2005).

Nanotecnología

La nanotecnología se basa en reconocer que las partículas con tamaños inferiores a 100 nanómetros (un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro) confiere nuevas propiedades y nuevos comportamientos a las nanoestructuras que con ellas se construyan. Esto sucede porque las partículas, que son menores que las longitudes características asociadas a un fenómeno particular, frecuentemente manifiestan una nueva química y física, lo que lleva a un nuevo comportamiento que depende del tamaño. Así por ejemplo, se ha observado que la estructura electrónica, la conductividad, la temperatura de fusión y las propiedades mecánicas varían cuando las partículas alcanzan tamaños inferiores a cierto valor crítico. La dependencia del comportamiento con el tamaño de la partícula permite diseñar sus propiedades. El estudio del WTEC (Centro de Evaluación de la Tecnología Mundial) concluyó que esta tecnología ofrece enormes potencialidades que contribuirán a avances significativos en amplia y variadas áreas tecnológicas, que van desde producir materiales más resistentes y ligeros hasta la reducción del tiempo de transporte de un fármaco nanoestructurado en el sistema circulatorio del cuerpo humano, desde el incremento de la capacidad de almacenamiento de las cintas magnéticas hasta suministrar conmutadores más veloces para los ordenadores.

El área de investigación de la nanotecnología es interdisciplinaria, cubre una amplia variedad de temas, desde la química de la catálisis de nanopartículas hasta la física del láser de punto cuántico. Como resultado de ello, los investigadores de cualquier área en particular necesitan investigar más allá de su pericia para poder apreciar las implicaciones limítrofes de la nanotecnología; además de aprender cómo contribuir a este interesante nuevo campo (Charles y Frank, 2003).

La nanotecnología ofrece una variedad de herramientas capaces de observar células individuales y rastrear el movimiento de células, e incluso el de moléculas individuales, al moverse en su entorno. El uso de dichas herramientas permitirá que investigadores puedan estudiar, observar y alternar los múltiples sistemas que fallan en el proceso del cáncer, e identificar “puntos clave de obstrucción” bioquímicos y genéticos hacia los cuales se puede dirigir con mayor eficacia la nueva ola de terapias moleculares.

La capacidad de manipulación de la materia en esta escala, abre nuevas posibilidades en el campo de la ciencia de los nuevos materiales y la construcción de máquinas moleculares. Esta ciencia nace con una vocación eminentemente práctica, utilizar el conocimiento físico y químico de esta región de escalas para hacer cosas útiles (Figura 4).

Los nanodispositivos son de 100 a 100.000 veces más pequeños que las células humanas. Como referencia, la cabeza de un alfiler mide un millón de nanómetros de ancho. Un cabello humano es cerca de 80.0000 nanómetros de diámetro, mientras que una molécula de ADN es de 2 a 12 nanómetros de ancho (NIH, 2012).

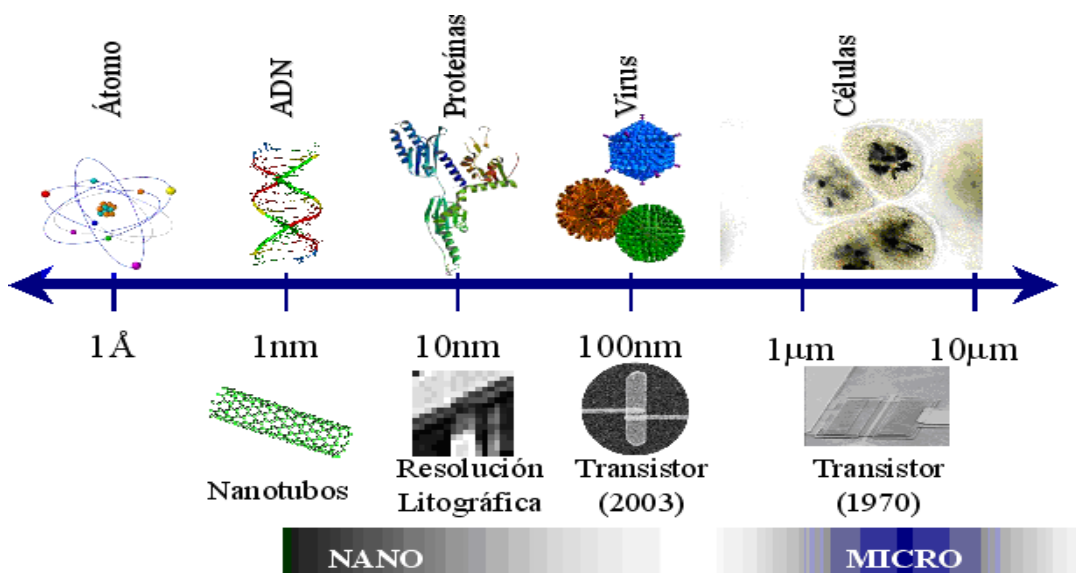


Figura 4. Escala de dimensiones, comparación de las estructuras naturales y manufacturadas (<http://nanotec> 2016).

En el mercado se encuentran ya disponibles aplicaciones de esta naturaleza. Por ejemplo, los materiales nanoestructurados ya son utilizados en productos como bolas de tenis, golf o boliche, (reduciendo los giros de las pelotas); la fabricación de neumáticos de alto rendimiento; en la fabricación de telas con propiedades anti-manchas o anti-arrugas (FUNTEC, 2007).

Síntesis de Nanopartículas

Muchas técnicas se han utilizado para la producción de nanopartículas, tales como el gas de evaporación, pulverización catódica, coprecipitación, método sol-gel, microemulsión, etc. (Wang, y col., 2001). La principal estrategia para la síntesis de nanopartículas en gotas de agua en aceite w/o, consiste en la mezcla de dos microemulsiones, uno que contiene el precursor metálico y otro el agente precipitante. Tras la mezcla, ambos reactivos se pondrán en contacto entre sí debido a las colisiones y coalescencias de las gotitas y reaccionarán para formar precipitados de tamaño nanométrico.

Sin embargo, se sabe que cuando un agente tensoactivo se disuelve en agua a una concentración por debajo de su concentración micelar crítica (CMC), este se comporta como

un fuerte electrolito, mientras que por encima de la CMC, las micelas son normales. En un informe sobre la síntesis de Cu que se llevó a cabo en un estudio sistemático, se encontró que a concentraciones de hasta ($\leq 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de la CMC del tensoactivo dodecil sulfato de cobre, se formaron agregados de redes interconectadas de partículas alargadas, en contraste con nanopartículas esféricas más pequeñas, por encima de la CMC.

Los resultados se explicaron en términos del cambio del potencial redox y del grado de ionización del cobre en función del microambiente experimentado por ellos. Por debajo de la CMC, la reducción de los iones de cobre (que están totalmente disociados), induce a las moléculas de formación de óxido de cobre y el agente tensoactivo a la formación de pequeñas varillas de óxido de cobre. En la CMC alta los núcleos de cobre formado por la reducción química, favorecen a la formación de partículas metálicas de cobre, que tiene lugar en el microambiente, lo que impide la oxidación de las partículas. El aumento en la concentración del tensoactivo induce una disminución en el grado de ionización, en cambio en el potencial redox y un aumento de su efecto protector contra el crecimiento de las partículas, lo que favorece la formación de pequeñas partículas esféricas.

Este estudio demuestra que por este enfoque, el tamaño de la partícula la aglomeración y la oxidación de los metales pueden ser controladas por la concentración del tensoactivo (Dominguez y Boutonnet, 2012).

Tipos de Disoluciones en Función del Tamaño del Soluta

La inmensa mayoría de las reacciones bioquímicas se desarrollan en el seno del agua y obedecen las leyes físico-químicas de las disoluciones acuosas. Las disoluciones constituyen un caso particular de las dispersiones.

Según el tamaño de las partículas dispersas, las dispersiones se dividen en:

- Dispersiones groseras
- Disoluciones coloidales
- Disoluciones verdaderas (<http://www.ehu.es/2011>).

Dispersiones Groseras o Macroscópicas

Son sistemas heterogéneos que se caracterizan porque la fase dispersa puede ser observada a simple vista o con una lupa. Las dimensiones de las partículas dispersas son mayores que 50μ . Por ejemplo: talco, gota de lluvia azufre, agua y gas (soda) (<http://www.geocities>, 2006).

Coloides

Consideremos lo que sucede si se adiciona arena a un recipiente con agua y se agita. Al principio, las partículas de arena quedan suspendidas, pero poco a poco se depositan en el fondo. Este es un ejemplo de una mezcla heterogénea. Entre estos dos extremos hay un estado intermedio que se llama suspensión coloidal, o simplemente coloide. Un coloide es una *dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) entre un medio dispersor, formado por una sustancia.*

Una suspensión coloidal también carece de la homogeneidad de una disolución común. La fase dispersa y el medio dispersor pueden ser gases, líquidos, sólidos o una combinación de diferentes fases, como se muestra en la tabla.

Tabla 2. Tipos de coloides.

Medio de dispersión	Fase dispersa	Nombre	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol	Niebla, bruma
Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Líquido	Sólido	Sol	Leche de magnesia
sólido	Gas	Espuma	Plástico, espuma
Sólido	Líquido	Gel	Gelatina, mantequilla
sólido	Sólido	Sol sólida	Ciertas aleaciones (acero), ópalo

Una forma de distinguir una disolución de un coloide es mediante el *efecto Tyndall*. Cuando un rayo de luz pasa a través de un coloide, es dispersado por el medio. Dicha dispersión no se observa con las disoluciones comunes porque las moléculas de soluto son demasiado pequeñas para interactuar con la luz visible. Otra demostración del efecto Tyndall es la dispersión de la luz del sol causada por el polvo o el humo en el ambiente (Chang y College, 2010).

Tabla 3. Comparación entre soluciones y coloides.

Característica	Solución	Coloide
Tamaño de partícula	Sus partículas tienen un diámetro menor de 1nm.	Sus partículas tienen un diámetro entre 1 a 1000 nm.
Transparencia o visibilidad	Invisible. Sus partículas no se distinguen a simple vista	Las partículas pueden ser visibles en un microscopio electrónico.
Filtración	Las partículas pasan el papel filtro y membranas	Las partículas pasan el papel filtro pero no de membranas
Movimiento Browniano	El movimiento es molecular y no puede ser observado directamente	Movimiento browniano de las partículas
Paso de la luz (transparencia, turbidez)	Transparente. No produce efecto Tyndall. El líquido es claro, sus partículas no sedimentan	Pueden ser transparentes, a menudo translúcidos u opacos. El líquido es claro, sus partículas no sedimentan. Hay efecto Tyndall.

Coloides Hidrofílicos y Coloides Hidrofóbicos. Entre los coloides más importantes se encuentran aquellos en los que el medio dispersor es el agua. Dicho coloides se dividen en dos categorías: *hidrofílicos*, o con atracción por el agua, e *hidrofóbicos*, o que sienten repulsión por el agua. Los coloides hidrofílicos son disoluciones que contienen moléculas muy grandes, como proteínas.

En general, los coloides hidrofóbicos no son estables en agua y sus partículas forman conglomerados, como gotas de aceite en agua, que se distribuyen en una película oleosa en la superficie del agua. Sin embargo pueden estabilizarse por *adsorción* de iones en su superficie, como se muestra en la Figura 5. Estos iones adsorbidos interactúan con el agua, estabilizando así el coloide. Al mismo tiempo la repulsión electrostática entre las partículas evita que se junten (Chang y College, 2010).

Soluciones Verdaderas

En este caso las partículas dispersas, se encuentran en un grado de división máxima: las dimensiones de las partículas son menores que 1 nm. Por lo tanto, no son visibles ni aun con el ultramicroscopio. No difunden la luz como en el caso de los coloides. Por ejemplo: agua salada. Constituyen verdaderos sistemas homogéneos, llamados simplemente “soluciones” (<http://www.geocities>, 2006).

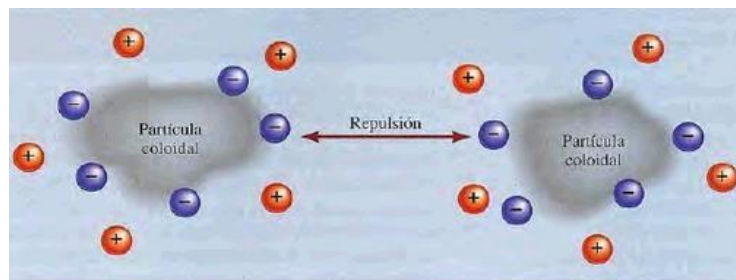


Figura 5. Estabilización por adsorción de iones en su superficie (Chang y College, 2010).

¿Qué es una Aleación?

Es una mezcla homogénea de dos o más metales, o de uno o más metales con algunos elementos no metálicos. Las aleaciones están constituidas por elementos metálicos en estado natural (estado de oxidación nulo), Fe, Al, Cu, Pb. Pueden obtener algunos elementos no metálicos por ejemplo P, Ce, Si, S, As. Para su fabricación en general se mezclan los elementos llevándolos a temperaturas tales que sus componentes se fundan.

Las propiedades de las aleaciones presentan brillo metálico y alta conductibilidad eléctrica y térmica, aunque usualmente menor que los metales puros. Las propiedades de las aleaciones dependen de su composición y del tamaño, forma y distribución de sus fases o microconstituyentes. La adición de un componente aunque sea en muy pequeñas proporciones, incluso menos de 1% pueden modificar intensamente las propiedades de dicha aleación. Las propiedades físicas y químicas son, en general, similares a la de los metales, sin embargo las propiedades mecánicas tales como dureza, ductilidad, tenacidad etc. pueden ser muy diferentes a las que pueden tener los componentes de forma aislada. Las aleaciones no tienen una temperatura de fusión única, dependiendo de la concentración, cada metal puro funde a una temperatura, coexistiendo simultáneamente la fase líquida y fase sólida. Hay ciertas concentraciones específicas de cada aleación para las cuales la temperatura de fusión se unifica (<http://www.ecured.cu/Aleacion>, 2016)

Microemulsiones

El término microemulsión fue definida por primera vez por Schulman en la década de 1940. Desde ese momento, las microemulsiones han encontrado una amplia gama de aplicaciones (Eriksson y Boutonnet, 2004). El uso de microemulsiones para la síntesis de nanopartículas inorgánicas se informó por primera vez en 1982 (Dominguez y Boutonnet, 2012). Desde su descubrimiento, han alcanzado cada vez más importancia tanto en la investigación básica y

en diferentes campos industriales. Los usos y aplicaciones de las microemulsiones son numerosos en los campos químicos y biológicos.

Las nanopartículas no solo son de interés científico, catalizadores, materiales cerámicos de alto rendimiento, dispositivos microelectrónicos, grabación magnética de alta densidad y la administración de fármacos. Esta técnica promete ser uno de los métodos de preparación versátil que permite controlar las propiedades de las partículas, tales como mecanismo de control del tamaño, la geometría, morfología, homogeneidad y la superficie.

El método de reducción es una de las formas más comunes para preparar nanopartículas de metal a través de microemulsiones. Nanopartículas de Platino, rodio y de iridio han sido preparadas usando micelas inversas. Así mismo nanopartículas de cobre han sido sintetizadas por este método, utilizando hidracina como agente reductor.

En las micelas inversas los grupos de cabeza polar apuntan hacia dentro del núcleo, estas se pueden formar en presencia o ausencia de agua. Si el medio está libre de agua los agregados son muy pequeños, mientras que la presencia de agua hace grande a los agregados del surfactante. El agua se solubiliza fácilmente en el núcleo polar y forma una "piscina" de agua al interior de la micela. Este contenido de agua se caracteriza como W, es decir, la relación molar de agua-tensoactivo (Maqsood y Hashim, 2012). Las micelas son polidispersas en tamaño, con un radio que depende linealmente del contenido de agua W/O y es casi independiente de la concentración de tensioactivo (Gochman-Hecht, 2005). En resumen las micelas inversas se pueden definir como agua en microemulsiones de aceite, en el que los grupos de cabeza polar de las moléculas del surfactante se sienten atraídos por el núcleo acuoso y dirigidas hacia el interior y la cadena del hidrocarburo, es decir la parte apolar es atraído por la fase no acuosa y dirigidas hacia fuera (Figura 6).

Mediante el uso de una mezcla adecuada de agentes tensioactivo iónicos y no iónicos se podrían aumentar el rango de temperatura para la producción de microemulsiones O/W. Al aumentar el pH de la microemulsión más grupos de ácido carboxílico se neutralizan y la carga negativa en la interfaz proporciona la doble capa que mejora la formación de microemulsión O/W (Figura 7).

Las microemulsiones son isotrópicas, macroscópicamente homogéneas, termodinámicamente estables que contienen al menos tres componentes, una fase polar (generalmente agua), una fase no polar (generalmente aceite) y un agente tensioactivo (Maqsood y Hashim, 2012).

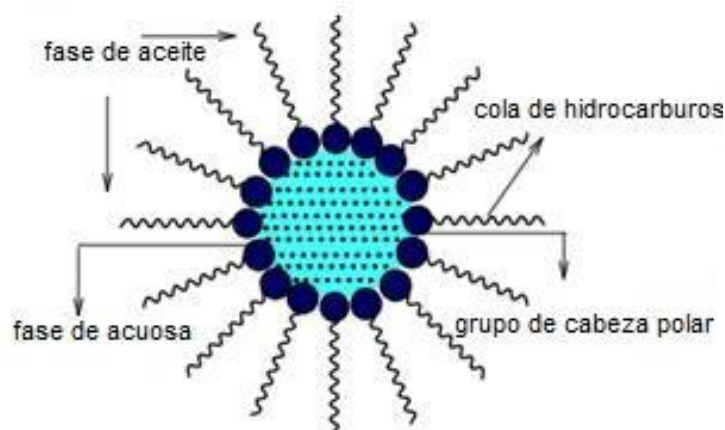


Figura 6. Representación esquemática de una micela inversa (Maqsood y Hashim, 2012).

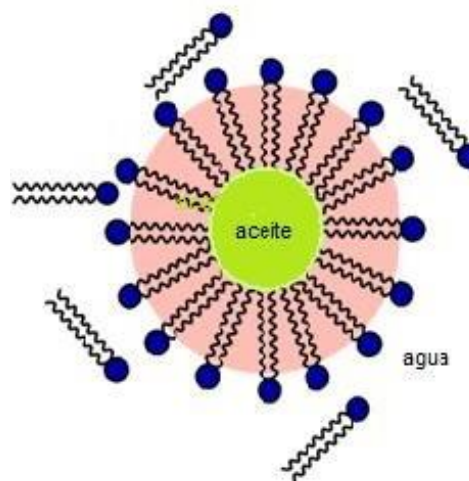


Figura 7. Representación esquemática de una micela directa (Maqsood y Hashim, 2012).

En estos sistemas coloidales isotrópicos, con un muy pequeño tamaño característico (2-50 nm), las microemulsiones pueden existir en forma directa dispersas en agua (microemulsiones o/w), o micelas inversas dispersas en aceite (microemulsiones w/o), dependiendo de la relación aceite/agua y del equilibrio hidrófilo-lipófilo del agente tensoactivo. Se ha informado que los materiales sintetizados en microemulsiones w/o tienen propiedades de superficie únicas, por ejemplo, Nano-catalizadores preparados por este método muestran un mejor rendimiento (actividad, selectividad), que los preparados por otros métodos (Domínguez y Boutonnet, 2012).

Las microemulsiones se han utilizado para controlar el tamaño de la partícula de muchos materiales inorgánicos y orgánicos. La influencia de la velocidad de reacción química influye en el tamaño final de las nanopartículas. Estas se usan como microreactores, ya que pueden intercambiar el contenido de sus gotas a través de una colisión, las gotitas chocan

cuando ocupan sitios de la red contiguas y que pueden establecer un canal de la formación de un dímero transitorio, el intercambio de sus contenidos (reactivos y/ o productos).

Los criterios de intercambio dependen de las especies dentro de las gotitas, después de la colisión entre las nanogotas que contienen diferentes reactivos, estos pueden ser transferidos y ambos reactivos pueden estar situados dentro de la misma gotita (Quintela y col., 2005).

Cuando estas colisiones son lo suficientemente fuerte, la capa del surfactante se rompe, lo que lleva a la formación de los atenuadores transitorios y el intercambio micelar del interior de las gotitas se puede producir. Esta dinámica facilita su uso como medios de reacción confinados y se ha demostrado que los procesos de cambio del contenido de las gotas pueden producirse en el orden de milisegundos a microsegundos en la escala de tiempo (Dominguez y Boutonnet, 2012).

Las microemulsiones se pueden preparar en un intervalo de temperatura estrecho (generalmente 10-20 ° C). Una de las maneras de superar este problema es el uso de una mezcla de tensoactivo iónico y no iónicos. Los agentes tensoactivo iónicos son efectivos con una amplia gama de temperatura mientras que los tensoactivo no iónicos presentan gran poder de solubilización (Maqsood y Hashim, 2012).

Tabla 4. Cuadro comparativo de las características diferenciales entre microemulsiones y emulsión.

Emulsión	Microemulsión
Estabilidad cinética	Estabilidad termodinámica
Tamaño micelar superior de 300 nm.	Tamaño micelar menor que 100 nm.
Disoluciones lechosas y opacas	Disoluciones ópticamente transparentes o translúcidas.
Emulsiónamiento con elevado aporte de energía mecánica	Emulsiónamiento espontáneo

Mesofase

Los cristales líquidos, a los que se considera como el cuarto estado de agregación de la materia (Artega, 2006). Presentan al menos una fase intermedia entre la líquida isotrópica y la sólida cristalina, en función de la temperatura y/o de la concentración en un determinado disolvente. Dicha fase recibe también el nombre de Mesofase y, por ende, al cristal líquido se le denomina mesógeno. En este tipo de estados intermedios, las moléculas carecen del orden posicional de un cristal, pero se ordenan orientacionalmente.

Tipos de cristales líquidos

Podemos distinguir dos tipos de cristales líquidos. Por una parte, los cristales líquidos termotrópicos, cuyo diagrama de fases depende únicamente de la temperatura. Por el otro, los cristales líquidos liotrópicos, donde además de la temperatura, otros parámetros como la concentración del compuesto en un disolvente (normalmente agua) hace variar el diagrama de fases (<http://grpfm.upc.edu>, 2010).

Resonancia de Plasmón de Superficie (RPS)

El estudio de propiedades ópticas de nanomateriales a partir de la resonancia de plasmón de superficie es técnica óptica que ha ido ganando reconocimiento como una herramienta valiosa para investigar las interacciones biológicas (Green y col., 2000). El fenómeno de la banda de plasmón de superficie es característico de las disoluciones acuosas. Cuando un gas está fuertemente ionizado, en estado de plasma, los portadores de cargas libres pueden interaccionar fácilmente con la radiación electromagnética de baja frecuencia oscilando en resonancia con esta, produciéndose así un fenómeno vibratorio típico de los plasmas, conocido como “plasmón”.

Se conoce como plasmones de superficie localizados a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección lejos del resto de la partícula metálica, generando así una carga neta negativa en un lado de la partícula. Como el resto de los núcleos y sus electrones internos no se han deslocalizados, constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora del equilibrio. En partículas pequeñas se produce un dipolo, pero en partículas grandes (a partir de 30 nm) se produce un cuádruplo y en general multipolos. (Cruz y col., 2012).

El campo eléctrico de la luz induce el movimiento de los electrones de conducción que se acumulan en la superficie de Np creando un dipolo eléctrico. Esta acumulación de carga crea un campo eléctrico opuesto al de la luz (Figura 8).

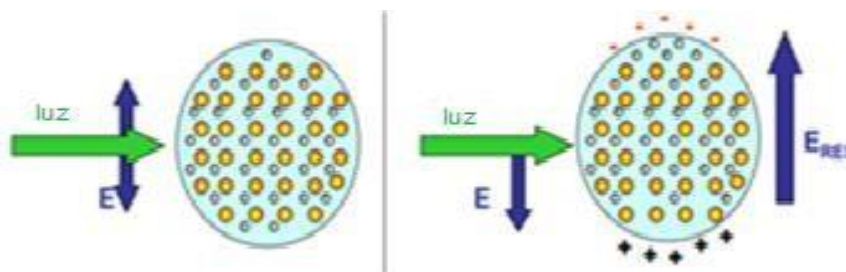


Figura 8. Esquema de la interacción de la luz con nanopartícula metálica (García, 2011).

La resonancia de plasmones superficiales es la excitación coherente de todos los electrones libres en la banda de conducción que produce una oscilación dipolar. La elección del metal utilizado es crítico, ya que el metal debe de exhibir un comportamiento de electrones libres. Los metales adecuados incluyen plata, oro, cobre y aluminio, de los cuales la plata y el oro son de uso común (Green y col., 2000). Los plasmones de superficie, SP, son uno de los mejores ejemplos de que las cosas son diferentes en la nanoescala. Cuando el tamaño de una partícula metálica se reduce a unos pocos nanómetros, las propiedades ópticas se modifican drásticamente por la aparición de SPs y su comportamiento resultante es completamente diferente de la de partículas metálicas de tamaño de grano micrométrico o milimétrico.

En consecuencia, los SP se pueden utilizar en una amplia gama de campos, incluyendo la biomedicina, energía, protección del medio ambiente, la detección y aplicaciones de tecnología de la información. Hoy en día, existen aplicaciones bien establecidas de los SP que aumentan rápidamente con el desarrollo de nuestras capacidades para fabricar y manipular nanomateriales (García, 2011).

Dispersiones coloidales de nanopartículas de metales presentan bandas de absorción en el intervalo ultravioleta y visible del espectro electromagnético, esto es debido a la excitación de la resonancia de plasmón o transiciones entre bandas, es una característica de la naturaleza metálica de las nanopartículas (Creighton y Eadon, 1991).

En la Figura 9 se presenta la banda de plasmón de superficie calculada para nanopartículas de paladio-coloidales de alrededor de 10 nm en presencia de un medio

dieléctrico y en medio vacío y en la Figura 10 se presenta la banda de absorción de nanopartículas de Cu.

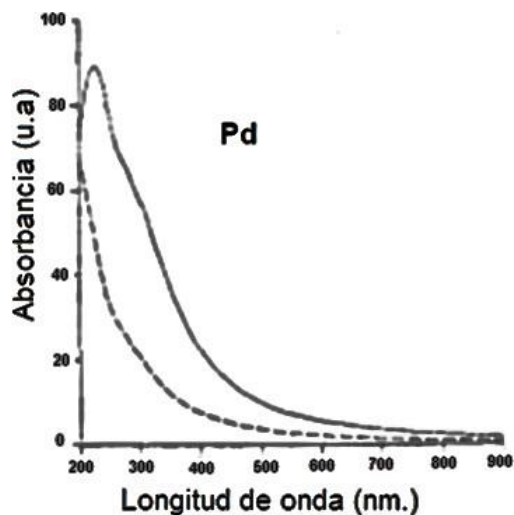


Figura 9. Banda de absorción calculada del plasmón de superficie de nanopartículas de paladio (Pd), en presencia de un medio dieléctrico y un medio vacío (Creighton y Eadon, 1991).

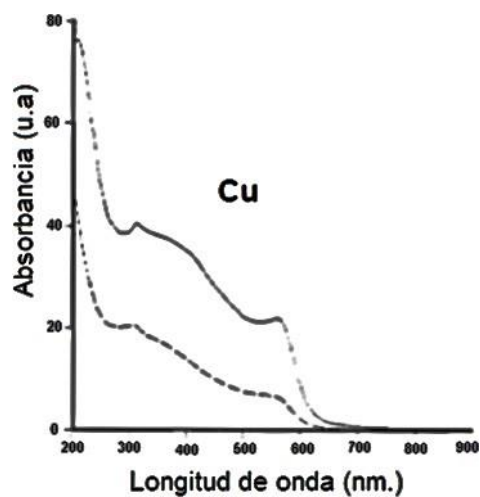


Figura 10. Banda de absorción calculada del plasmón de superficie de nanopartículas de Cobre (Cu), en presencia de un medio dieléctrico y un medio vacío (Creighton y Eadon, 1991).

Aplicaciones

Absorción de Hidrógeno en el Paladio

El Hidrógeno tiene la capacidad de formar hidruros binarios, con casi todos los materiales; como también hidruros ternarios, ya sean hidruros covalentes, salinos o iónicos, o por último hidruros intersticiales, como el formado por el hidruro y el paladio. Consideramos como una solución sólida, los hidruros intersticiales son una solución sólida de átomos de Hidrógeno en un metal.

Hidrógeno. El problema ambiental y el aumento de las enfermedades con la contaminación, son algunas de las causas que han volcado a la comunidad científica a buscar opciones alternas que disminuyan los índices de emisiones contaminantes. El hidrógeno posee propiedades atractivas como material a tener en cuenta en la exploración de nuevos combustibles, además de ser el material más abundante en el universo, se presenta en grandes cantidades en el planeta, aunque no en estado puro sino en forma de hidrocarburos y/o en compañía de otros elementos. Por otra parte su bajo peso atómico lo hace muy volátil, y su alta inflamabilidad al estar en contacto con el oxígeno reta la creatividad para diseñar dispositivos que funcionen bajo condiciones seguras.

Tabla 5 Características del Hidrógeno.

Peso atómico	1.00794 uma
Radio atómico	0.79 A ⁰
Densidad	0,0899 Kg/m ³ (273 K, 1atm)

Paladio. La capacidad de absorber grandes cantidades de Hidrogeno y de ser un buen catalizador, convierten al paladio en el candidato perfecto para almacenar el hidrógeno. Se encuentra libre en gravas y arenas, en estado combinado acompaña minerales como el Níquel, Cobre y Zinc.

Tabla 6. Características del paladio.

Peso atómico	106,42 uma
Radio atómico	1,38 A ⁰
Densidad	12020 Kg/m ³
Constante de red	3.89 A ⁰
Estructura cristalina	Cubica centrada en las caras (FCC)

Características de PdH₂. Como parte de los hidruros solidos el hidruro de paladio es el más estudiado por sus características. Al introducir el hidrógeno en la estructura cristalina de paladio, este actúa como una matriz que separa los átomos de hidrógeno y evita el contacto entre ellos, como se mencionó anteriormente PdH₂, al ser una solución sólida los átomos de hidrógeno se ubicarán en los espacios intersticiales de la estructura cúbica centrada en la cara (FCC) del Pd, lo que genera una expansión de red generando un aumento en su constante de red, además, cuando el paladio interacciona con el hidrógeno así como sus dimensiones físicas se modifican también lo hacen sus propiedades eléctricas y ópticas. La presencia de hidrógeno ha despertado el interés en entender las interacciones que surgen al formarse los hidruros, ya que el enlace metal-metal que presenta el paladio es modificado al ingresar el hidrógeno por un enlace metal-Hidrógeno, cambiando así la estructura electrónica; abriendo una nueva fuente de análisis, como es el comportamiento a nivel electrónico de los hidruros, de alto interés ya que, muchas de las propiedades de los compuestos están ligadas a la forma de llenado electrónico (Rodríguez y col., 2009).

Otras Aplicaciones

Los bifenilos policlorados (PCB), se utilizan principalmente como lubricantes y refrigerantes en los equipos eléctricos. Sin embargo, sus estabildades químicas, así como propiedades hidrofóbicas causan la contaminación ambiental persistente y daños a la salud humana, basado en sus propiedades bioacumulativas. Los PCBs son objeto en la actualidad para su eliminación en todo el mundo y deben ser eliminados para el 2028 basado en el convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes.

Los métodos de degradación de PCB convencionales requieren alta temperatura, alta presión, o de condiciones fuertemente básicas, por lo que se requiere de un método más

seguro y práctico. Una alternativa es la degradación catalítica de PCB sobre un catalizador de paladio soportado en carbono (Pd/C), a partir de la cloración de trietilamina (ET3N) a temperatura ambiente y baja presión de hidrógeno. Por otra parte, el (Pd/C) se pudo recuperar y volver a utilizar al menos cinco veces sin que perdiera su actividad catalítica (Kume y col., 2013).

Tanto Cu (II)-caolinita y Cu (II)-montmorillonita fueron utilizados como catalizadores para oxidar tres derivados clorados del fenol en agua en presencia y en ausencia de H₂O₂. Se requiere una mayor conciencia en todo el mundo acerca de las exigencias de calidad que el agua debe estar libre de todas las sustancias químicas que tienen efectos adversos sobre la salud humana o para la ecología. Los derivados clorados del fenol son contaminantes comunes. Estos compuestos tienen un olor y sabor medicinal dulce fuerte y son resistentes a la biodegradación, persisten en el medio ambiente durante largos períodos. Los clorofenoles son de los grupos de productos químicos tóxicos reconocidos como contaminantes prioritarios por la EPA de EE.UU. desde 1976 (Khanikar y Bhattacharya, 2013).

Estructura Cristalina del Cobre

Con el fin de lograr una mejor comprensión de los comportamientos y las características que ofrece un material, se hace necesario evidenciar la relación entre la estructura cristalina, las propiedades y el procesamiento del mismo.

El estudio de la estructura cristalina del material se realiza teniendo en cuenta la estructura atómica y los tipos de enlaces presentes, la manera como están ordenados los átomos, los descriptores utilizados para caracterizar los arreglos estructurales y las simetrías que se hallan presentes. Si bien es posible generar hipótesis acerca del comportamiento que pueden tener el material a nivel macroscópico a partir de las generalidades sobre su estructura, no debemos olvidar que estas surgen de analizar un medio ideal, para el cual no se consideran las imperfecciones presentes en el medio cristalino

Generalidades del Cobre

El cobre es un metal dúctil muy abundante sobre la corteza terrestre, se encuentra mezclado con otros metales (Au, Ag, y Pb), con sulfuros, sulfatos, carbonatados y óxidos minerales. Tiene poca actividad química: únicamente se oxida lentamente en el aire húmedo cubriéndose de una capa de carbonato básico que es anticorrosivo. Su oxidación se favorece en medios ácidos.

Debido a su gran ductilidad y alta conductividad eléctrica, la aplicación industrial más usual es la fabricación de cables para conducción eléctrica, los cuales se pueden fabricar de

cualquier diámetro, desde 0,025 mm en adelante. La resistencia de fluencia a la tensión de cables de cobre es aproximadamente 4200 Kg/cm² (Sánchez y col., 2006).

Celda Unitaria Arreglos de las Unidades en los Cristales

En lo que concierne al arreglo de las unidades en un cristal, el arreglo en los metales da como resultado los cristales más sencillos por dos razones: todos los átomos de un cristal son iguales, y los átomos de los metales son esféricos (Umland, 1999).

Donde es posible, se ordenan las redes espaciales tridimensionales de manera que los centros de las partículas estructurales del cristal (átomos, iones o moléculas) están situados en puntos de la red. Si una celda unidad tiene partículas estructurales solamente en sus vértices, se denomina celda unidad *primitiva* o **celda cúbica simple**, la celda unidad más sencilla que puede considerarse. Pero a veces se encuentran celdas unidad que tienen más partículas estructurales. En la estructura **cúbica centrada en el cuerpo** (BCC), se encuentra una partícula estructural del cristal en el centro del cubo y también en cada vértice. En la estructura **cúbica centrada en las caras** (FCC) hay una partícula estructural en el centro de cada cara y también en cada vértice. Estas celdas unidad se muestran en la (Figura 11).

En la figura, los dibujos de líneas y bolas solo muestran los centros de las esferas (átomos) en sus posiciones respectivas en las celdas unidad. Los modelos compactos en la figura de abajo muestran contactos entre esferas átomos). En la celda cúbica simple, las esferas hacen contacto a lo largo de cada arista. En la celda cúbica centrada en el cuerpo (BCC), el contacto de las esferas es a lo largo de la diagonal del cubo. En la celda cúbica centrada en las caras (FCC) el contacto es a lo largo de la diagonal de cada cara. Las esferas que se muestran aquí son átomos idénticos; el color solo se utiliza para resaltarlos (Petrucci y col., 2003).

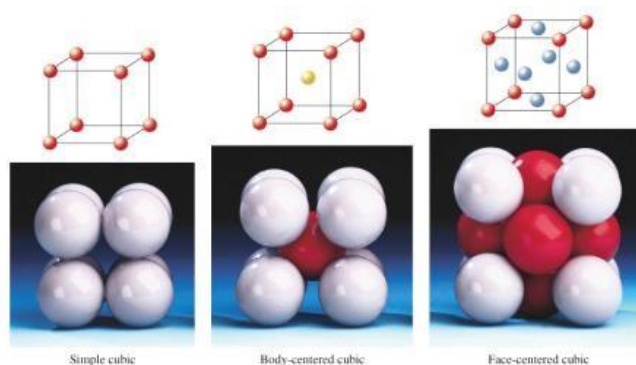


Figura 11. Celdas unidad en el sistema cristalino cúbico (Petrucci y col., 2003)

Estructura Cristalina

El cobre puro tiene una red de Bravais del tipo cúbico, mostrando una estructura cúbica centrada en las caras FCC.

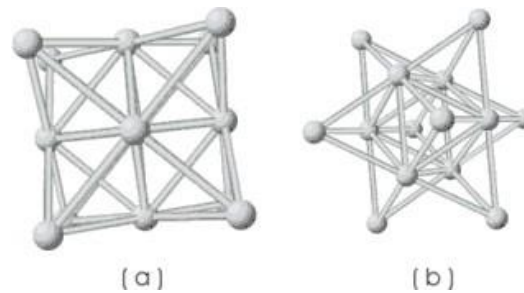


Figura 12. Estructura cristalina del cobre. (a) Celda FCC vista frontal (b) celda FCC vista lateral.

En la que se distinguen espacios tetraédricos Figura 13

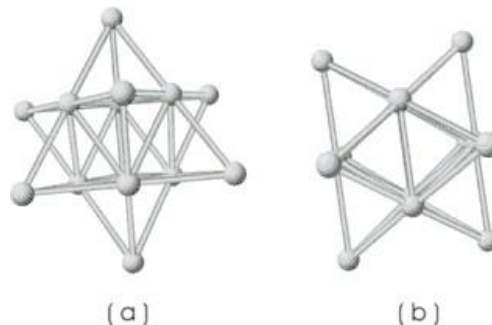


Figura 13. Espacios tetraedrales presentes en la estructura FCC del cobre. (a) Vista frontal (b) vista lateral.

De acuerdo con esta estructura cristalina y las imperfecciones presentes en el medio, se generan comportamientos típicos del material. Es por esta razón que establecer relaciones apropiadas entre estructura, propiedades y procesamiento se vuelve una tarea importante al buscar nuevas aplicaciones para el cobre (Sánchez y col., 2006).

Surfactante (AOT)

Sodio bis (2-etilhexil) sulfosuccinato es un tensoactivo aniónico. Comúnmente conocido como AOT, cuando se disuelve una pequeña cantidad de AOT en disolventes orgánicos se forman micelas inversas termodinámicamente estables. Estas micelas se componen de un núcleo

hidrófilo compartimentada por el grupo de cabeza hidrófilo del AOT, y con colas de alquilo hidrófobos que se extienden en una fase continua del disolvente no polar (García y col., 2004).

Los agentes activos de superficie o tensoactivo son moléculas de carácter anfifílico, es decir, que poseen regiones hidrófilas e hidrófobas en sus moléculas. Tienen una cola hidrocarbonada larga y un grupo relativamente pequeño de cabeza iónica o polar. El grupo anfifilo puede ser iónico (catiónicos, aniónicos), tal como se observa en la (figura 14).

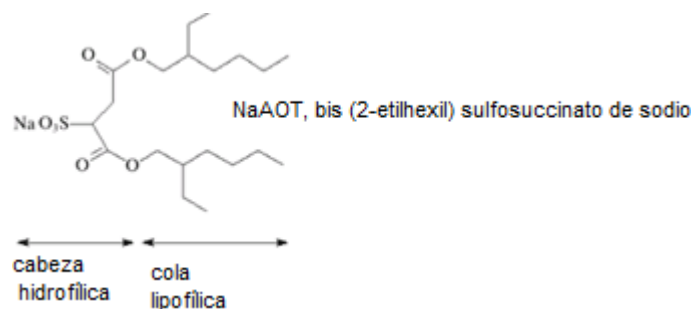


Figura 14. Estructura molecular del NaAOT, bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (Juncheng y col., 2005)

Diagrama de Fase de una Microemulsión

Una peculiaridad de las microemulsiones se encuentra en la llamada fase de inversión, que se lleva a cabo a una relación de agua o aceite dado. A menor contenido de agua la microemulsión consiste en pequeñas gotas de agua dispersas en aceite (W/O). Mientras que en mayor contenido de agua la situación se invierte y el sistema constan de gotitas de aceite dispersas en agua (O/W). La existencia de este tipo de cambio estructural se ha predicho sobre la base de muchas mediciones diferentes, tales como rayos x, propiedades ópticas, propiedades dieléctricas y RMN (Maqsood y Hashim, 2012).

Medios de reacción basados en surfactantes son cada vez más el tema tanto de la investigación fundamental e industrial. Las microemulsiones son mezclas claras y termodinámicamente estables de aceite, agua y tensoactivo, que aumentan la miscibilidad mutua de los reactivos (Kasaka y col., 2016). Se presenta un diagrama de fases de una microemulsión (figura 15).

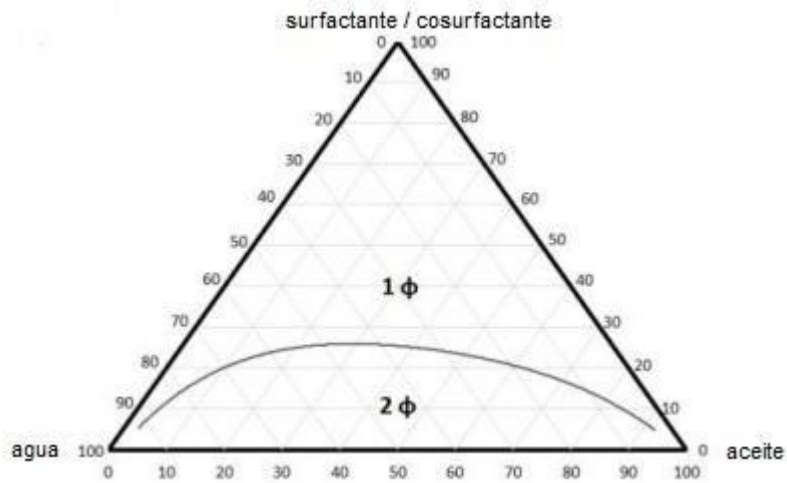


Figura 15. Fase esquemática de un sistema ternario no iónico-aceite-agua-tensioactivo (Kasaka y col., 2016).

Los diagramas de fase son útiles en diversas formas, como conocer el grado de solubilización, la presencia de fases múltiples, etc. La región de microemulsión se caracteriza generalmente por construcción de diagramas ternarios de fase (Maqsood y Hashim, 2012).

Tipos de Sólidos

Antes de abordar, la fase sólida, necesitamos definir diferentes tipos de fases sólidas. Las partículas individuales (átomos, iones o moléculas) que forman un sólido pueden existir, ya sea en forma de arreglos aleatorios en el espacio de tres dimensiones o en forma de un arreglo ordenado y repetido. Los sólidos que tienen arreglos aleatorios reciben el nombre de amorfos (sin forma) o vítreos. Como se esperaba, el vidrio constituye un ejemplo de sólido normalmente amorfo. Muchos polímeros no tienen orden a gran escala y, por consiguiente también se les puede considerar amorfos (Figura 16).



Figura 16. Los materiales amorfos o vítreos, como los que se muestran, tienen moléculas distribuidas aleatoriamente. Los materiales cristalinos, por otra parte, son sólidos formados por unidades que se repiten en tres dimensiones (Ball, 2004).

Los sólidos distribuidos en forma ordenada reciben el nombre de cristalinos. Los sólidos cristalinos se clasifican, además, por el tipo de cristal. Las moléculas con enlaces covalentes pueden formar *cristales moleculares*, que son estructuras regulares tridimensionales de las moléculas individuales. Un buen ejemplo es el agua, H_2O : como compuesto molecular, las moléculas de agua poseen una estructura regular en un cristal de H_2O . Cualquier compuesto covalente forma fácilmente, o con dificultad, cristales moleculares si se presenta la oportunidad. Los cristales moleculares son relativamente suaves y tienen puntos de fusión bajos.

Los compuestos integrados por iones forman *cristales iónicos*. En este caso la necesidad de que las cargas opuestas cationes y aniones se neutralicen, induce un cierto arreglo de los iones en un cristal. Los cristales iónicos normalmente son muy duros, pero muy quebradizos (es decir, se rompen con facilidad si se les somete a fuerzas repentinas); también suelen tener puntos de fusión relativamente altos.

Cristales y Celdas Unitarias

Los sólidos que poseen cierto orden regular tridimensional constituyen ejemplos de cristales (Ball, 2004). Un cristal es un cuerpo homogéneo y compuesto de un arreglo periódico tridimensional de átomos, iones o moléculas (López, 2013). Siempre es posible encontrar el grupo más pequeño de moléculas, iones o átomos que, al repetirse en tres dimensiones, reproduce todo el cristal. El grupo más pequeño recibe el nombre de celda unitaria Figura 17.

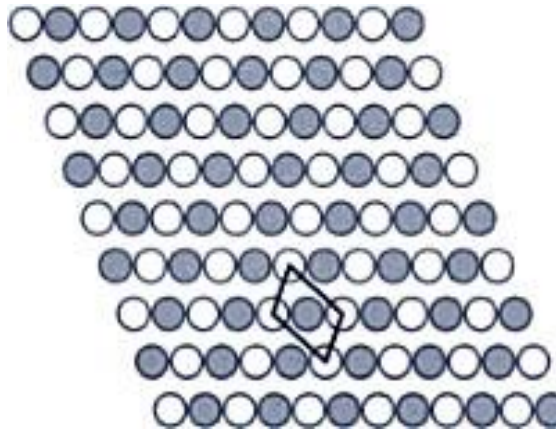


Figura 17. Una celda unitaria es la parte más pequeña de un cristal que, al repetirse en todas las direcciones, reproduce el cristal completo. En este caso la celda unitaria posee un átomo oscuro en el centro y forma un sector cuadrangular con los cuatro átomos de las esquina (Ball, 2004).

La cristalografía, es la ciencia que estudia la materia ordenada periódicamente y esta trata de explicar:

- Cómo está organizada la materia cristalina (estructura)
- Cómo se forma o crece (crecimiento cristalino)
- Qué propiedades presenta debido su organización (Arenas, 2013).

Técnicas de Caracterización

Microscopio Electrónico de Transmisión

Un microscopio es, básicamente, un sistema óptico que permite resolver la imagen de un objeto que no puede observarse por el ojo humano al amplificar (magnificar) detalles características del objeto (<http://www.icb.uncu.edu.>) En un Microscopio Electrónico de Transmisión, TEM por sus siglas en inglés, un haz de electrones acelerado entre 200 y 400 kV, ilumina una región de la muestra, la cual es transparente al haz de electrones (< 100 nm de espesor). La muestra se coloca por debajo de la lente objetiva del microscopio (Arenas, 2013). En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla.

Dentro de la familia de los microscopios electrónicos, se encuentra el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada uno de ellos permite el estudio de diferentes características de una muestra. El primer microscopio electrónico fue diseñado por Ernst Ruska y Max Knoll entre 1925 y 1930, quienes se basaron en los estudios de Louis de Broglie acerca de las propiedades ondulatorias de los electrones.

Fundamento. Un microscopio funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por un medio de lentes magnéticas (todo ello al alto vacío ya que los electrones son absorbidos por el aire). Los electrones atraviesan la muestra y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de una computadora.

Las Partes Principales de un Microscopio Electrónico de Transmisión son:

- Cañón de electrones, genera el barrido electrónico que proporciona la imagen.
- Lentes magnéticas encargadas de enfocar el haz electrónico.
- Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Para conseguir este flujo constante de electrones se debe operar a bajas presiones. Esto se realiza para favorecer el contraste de carga entre cátodo y tierra sin que se produzca un arco eléctrico.

- Placa fotográfica o pantalla fluorescente se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.

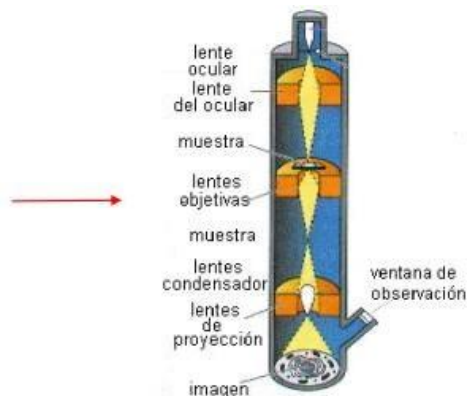
Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora (<http://blogs.creamoselfuturo.com>, 2011).

Las imágenes de los microscopios electrónicos sólo se pueden ver en blanco y negro, puesto que no utilizan la luz, pero se les pueden dar colores en una computadora.

Tabla 7. Algunas utilidades del TEM.

Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.	Estudio de catalizadores
Determinación de impurezas	Identificación de bordes de grano e interfaces en metales
Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros	Determinación del tamaño de partícula en catalizadores, minerales
Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos	Estudios de ultra estructura de tejidos vegetales y animales
Reconocimiento de virus	Estudios de estructuras moleculares.

La imagen de la estructura de la muestra se proyecta en dos dimensiones, Figura 18 y 19



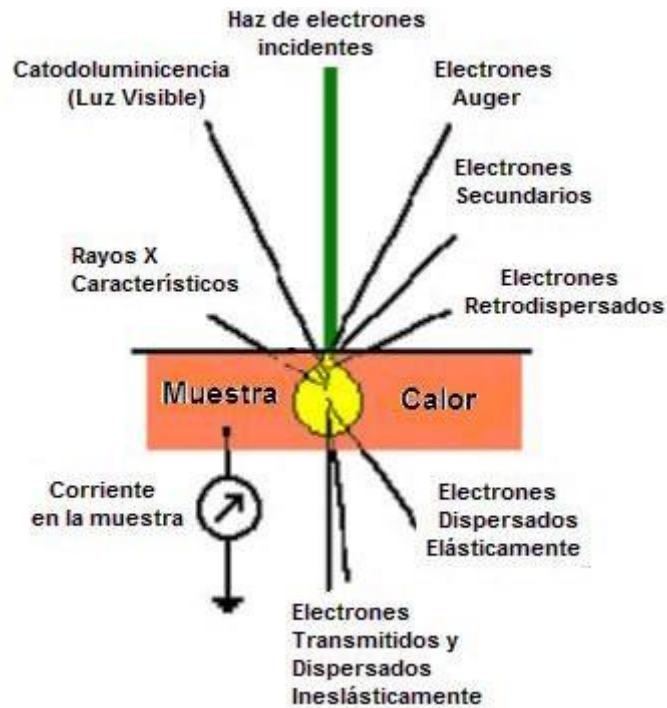


Figura 18 y Figura 19. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Arenas, 2013).

¿Cuál es la diferencia entre una imagen de campo claro y una de campo oscuro en TEM?

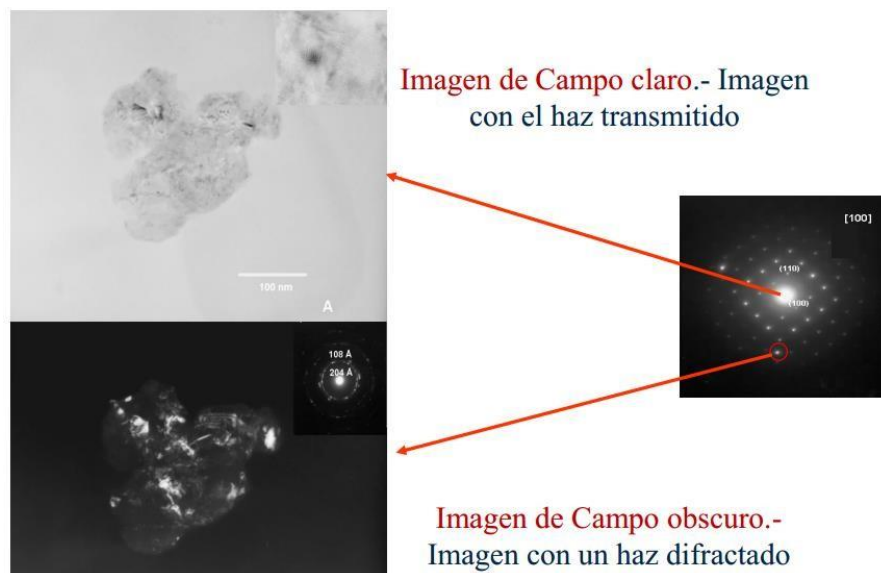


Figura 20. Imagen de campo claro y campo oscuro de un microscopio electrónico de transmisión (Arenas, 2013).

Interpretación del Patrón de Difracción. Es fundamental conocer la orientación y configuración de la estructura cristalina que se está observando. El patrón de difracción es una proyección en dos dimensiones de la red recíproca del cristal y está relacionado a la red cristalina real a través de la ley de Bragg.

La Ley de Bragg. En todos los fenómenos de difracción existe una relación entre la dirección del haz incidente, la orientación del cristal y la dirección del haz difractado conocida como la ley de Bragg, ecuación 1 (Arenas, 2013).

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

Ec. 1

Preparación de Muestras para Microscopía Electrónica de Transmisión en Ciencia de Materiales.

La preparación de la muestra es un paso crítico en la observación por Microscopía Electrónica para obtener una imagen de calidad y un buen análisis. En donde la preparación puede llegar a ser bastante complicada. El desarrollo del MET con resolución cada vez mayores ha requerido que las muestras sean preparadas de manera especial (<1000 Å de espesor y libres de contaminación).

La obtención de una buena calidad de imágenes de microscopía electrónica depende de entre 70% y 80 % de la preparación de muestras.

Consideraciones en la Preparación de Muestras para Observación por TEM

1. El espesor de las muestras debe ser menor a 100 nm para permitir la transmitancia a través de la muestra.
2. La aberración cromática debido a la presencia del espectro de energía de electrones será minimizada en una muestra delgada.
3. Un factor importante es la estabilidad de preparación de la muestra (Bozzola y Rusell, 1992).

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), es una técnica estándar para la identificación de los elementos en el análisis de materiales (Hollerith y col., 2004). La técnica utiliza rayos X que son emitidos por la muestra durante el bombardeo por el haz de electrones para caracterizar la composición elemental del volumen analizado.

La energía de los rayos X es característica del elemento desde el que se emite la radiografía. Se obtiene un espectro de la energía en comparación con los recuentos relativos

de los rayos X detectados y evaluados para determinaciones cualitativas y cuantitativas de los elementos presentes en el volumen muestreado (Ounsi y col., 2008). Figura 21.

A menudo nos referimos a los rayos X característicos-específicos como "líneas", ya que apareció originalmente como líneas en las placas fotográficas de los primeros espectrómetros. La localización de las distintas señales de energía que generan los electrones encontrados en los átomos, se miden en kiloelectrón volts.

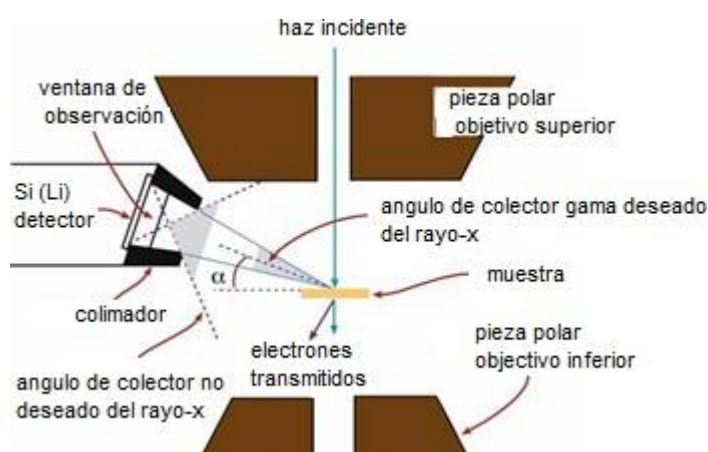


Figura 21. Representación esquemática Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) (Carter y Williams, 2009).

Ventajas

- EDS es una técnica no destructiva que permite el análisis de áreas tan pequeñas de algunos micrómetros y elementos con número atómico de 5 o más.
- Una amplia gama de materiales pueden ser analizados.
- Es posible realizar mapeos elementales.
- La cuantificación elemental es relativamente rápida (<http://www.ehu.>)

Análisis HAADF

El análisis por campo oscuro de alto ángulo anular, HAADF por sus siglas en inglés, propone un método basado en modelos para cuantificar relativamente la composición química de columnas atómicas utilizando imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) y campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) conocido como contraste Z. El método se basa en una cuantificación de la intensidad total de los electrones dispersados para las columnas atómicas individuales, A diferencia de los métodos cualitativos de STEM, que se basan en la interpretación visual de las imágenes, STEM cuantitativo permite la extracción de

información química y estructural local con buena exactitud y precisión, En general, el punto de partida de STEM cuantitativa uno no

está tan interesado en las imágenes como tal, sino más bien en la información química y estructural del objeto en estudio. (Aert y col., 2009)

Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia es una ciencia que estudia las interacciones que suceden entre la radiación y la materia. Los métodos espectroscópicos de análisis miden la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies atómicas o moleculares que se analizan. Estos métodos también se clasifican de acuerdo con la región del espectro electromagnético que se utiliza para hacer la medición. Estas regiones incluyen los rayos x, ultravioleta (UV), visible, infrarrojo (IR), las microondas y radiofrecuencias (RF), además de la radiación electromagnética, la espectroscopia también incluye técnicas de espectroscopia acústica, de masa y electrónica (Skoog y West., 2001).

Podemos ver la cinética de crecimiento de las nanopartículas, así mismo como la evolución experimental de la banda de plasmón de superficie causada por la oscilación de los electrones libres.

Tabla 8. Unidades de longitud de onda para algunas regiones del espectro.

Región	Unidad	definición
Rayos x	Angstrom, A^0	10^{-10} m
Ultravioleta/visible	Nanómetro, nm	10^{-9} m
infrarrojo	Micrómetro, μm	10^{-6} m

METODOLOGÍA

Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de abajo hacia arriba (bottom up) para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general se inicia la reducción de los iones metálicos de Cu^{2+} y Pd^{2+} a átomos metálicos, seguidos por la agregación controlada de estos átomos.

En nuestro caso, utilizamos esta aproximación de abajo hacia arriba para la síntesis de las nanopartículas cobre paladio, usando el método de microemulsiones. El desarrollo experimental se llevó a cabo en varias etapas:

- 1.-Preparación de los sistemas de reacción: formación de las microemulsiones para generar diferentes tamaños de micelas.
- 2.- Síntesis de las nanopartículas de cobre paladio por reducción química usando el método de microemulsiones.
- 3.- Caracterización de los nanomateriales sintetizados utilizando microscopía electrónica de transmisión: imágenes modo TEM y STEM, HRTEM, espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDS.
- 4.- Estudio del comportamiento de RPS de las nanopartículas de paladio por medio de espectroscopia UV-Visible.

La etapa experimental se realizó en el Laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. En la Tabla 9 se proporcionan los datos de los reactivos utilizados en el trabajo experimental.

Los instrumentos utilizados en la síntesis y caracterización de las nanopartículas se describen a continuación.

Cámara de atmósfera controlada, (Labconco. DIPM-UNISON), utilizando nitrógeno como gas inerte.

Espectrofotómetro Uv-vis, (Modelo lambda 2, Perkin Elmer México. Utilizando como blanco la solución de NaAOT/agua/isooctano).

Microscopio Electrónico de Transmisión de la Universidad de Sonora, modelo JEM 2010 F (emisión de campo), equipado con espectrómetro de Dispersión de Energía de Rayos X, marca Bruker y cámara CCD.

Microscopio Electrónico de Transmisión del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM, LACMIF-UNAM, modelo JEM 2010F (emisión de campo), marca JEOL, equipado con STEM, HAADF, EDS-Oxford y cámara CCD.

Microscopio Analítico de Resolución Atómica del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN, modelo JEM ARM 200F, marca JEOL, equipado con STEM, HAADF, EDS y cámara CCD.

Para la preparación de los sistemas de reacción se utilizó AOT-agua- isooctano en concentración de 0.1 M, variando W , donde W es el contenido de agua en la microemulsión y se define como $W = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{AOT}]$. La síntesis de nanopartículas de cobre paladio se realizó para contenido de agua 2.5, 7.5 y 10. Las concentraciones de $[\text{Cu}^{2+}]$ y de $[\text{Pd}^{2+}]$ utilizadas son: 2×10^{-3} M y 1×10^{-3} M. Se utilizó hidracina, N_2H_4 , como agente reductor en proporción [ion divalente]: [agente reductor] de 1:3. Para la estabilización de las nanopartículas en dispersión se añadió al sistema después de formados los nanomateriales 1-dodecanotiol a razón de 5 microlitros/mL de dispersión, a excepción del sistema a $w=7.5$.

Tabla 9. Reactivos utilizados en la preparación de los sistemas de reacción y en la síntesis de las nanopartículas de cobre-paladio.

Sustancia	Marca	Peso Molecular	No. CAS	Características
AOT $C_{20}H_{37}NAO_7S$	Sigma Aldrich	444.55	577-11-7	Sólido blanco, pegajoso
Hidracina N_2H_4	Sigma Aldrich	32	302-01-2	Líquido incoloro
Isooctano 2,2,4,trimetilpentano	Sigma Aldrich	114.23	59-04-5	Líquido incoloro
Ácido Nítrico HNO_3		63,0	7697-37-2	Líquido que va de incoloro a amarillo
Ácido Clorhídrico HCl	Sigma Aldrich	36.36 g/mol	7647-01-0	Incoloro, olor penetrante
Cloruro de Paladio $PdCl_2$	Sigma Aldrich	177.33 g/mol	7647-10-1	Polvo castaño, olor característico
$Cu(AOT)_2$ Bis 2(etilhexil)sulfosuccinato de cobre (II)	Preparado en el laboratorio de nanomateriales	929.66 g/mol		Pasta azul pegajosa
Agua desionizada H_2O	Milli-Q 18.2 Ω			
Acetona C_3H_6O	FERMONT	58.05	67-64-1	Líquido incoloro

RESULTADOS

Nanopartículas de Cobre-Paladio (Nps CUPD)

Para la síntesis de NPs CuPd en el sistema AOT-agua- isooctano con $[AOT]=0.1$ M, $W=7.5$, $[Cu^{2+}] = [Pd^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M en la Figura 22 se presenta la micrografía del TEM mostrando la población de NPs Cu-Pd formadas. Las NPs Cu-Pd formadas presentan aglomeración así como excedentes del sistema de reacción y alta polidispersidad con tamaños que van desde 3 nm hasta 17 nm. No obstante presenta buena cristalización al ser observadas las micrografías por TEM, sin embargo no son muestras viables con respecto a lo que se busca debido a la alta polidispersidad en tamaño aglomeración y coalescencia.

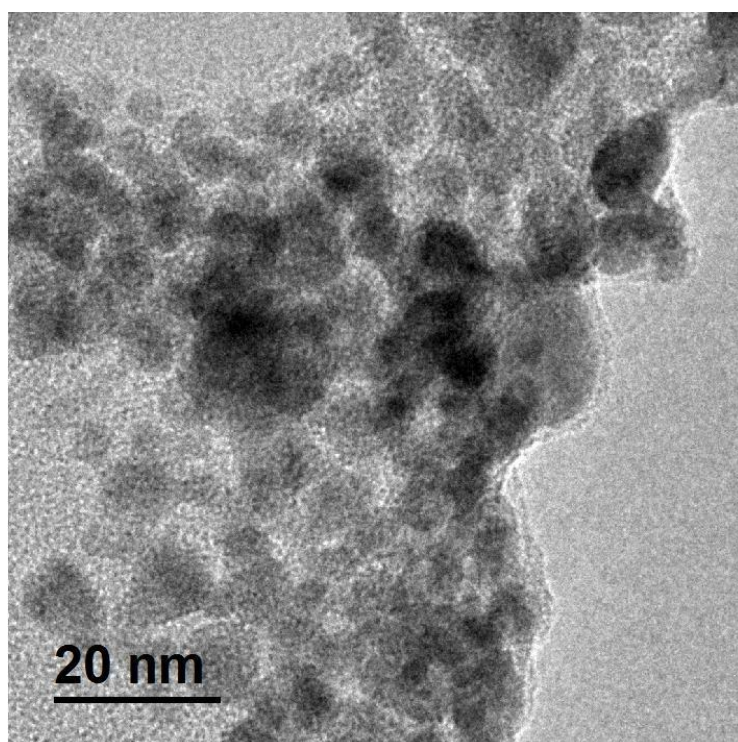


Figura 22. Micrografía obtenida por TEM de NPs Cu-Pd sintetizadas por el sistema AOT-agua- Isooctano $[AOT]=0.1$ M, $W=7.5$, $[Cu^{2+}] = [Pd^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M presentan alta polidispersidad en tamaño, con aglomeración y excedentes del sistema de reacción.

Para el sistema AOT-agua-isooctano con $[AOT]=0.1M$ $W=2.5$, $[Cu^{2+}] = [Pd^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$ la Nps-Pd formadas presentan buena cristalización, menor polidispersidad en tamaño con respecto al sistema anterior, pese a esto aún presentan aglomeración y coalescencia Figura 23.

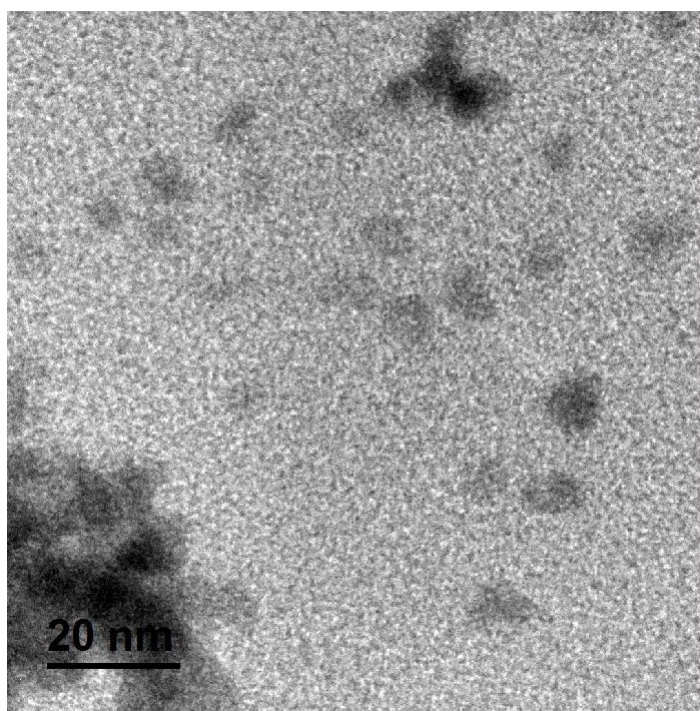


Figura 23. Micrografía obtenida por TEM de Nps-Pd sintetizadas por el sistema AOT-agua-isooctano: $[AOT]= 0.1 M$, $W=2.5$, $[Cu^{2+}] = [Pd^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$ la población presenta baja polidispersidad en tamaño con nanopartículas alrededor de 5nm, muestra aglomeración y poca coalescencia.

Se observa una mejora en la polidispersidad en tamaño y mejora en la dispersión de las nanopartículas al reducir la concentración de los iones de paladio a $1 \times 10^{-3} M$, manteniendo un bajo contenido de agua, $W=2.5$. En la Figura 24 Se muestra una micrografía representativa de las NPsCu-Pd obtenidas. El sistema de NPsCu-Pd presenta un diámetro promedio de 4.5 ± 1.3 nm.

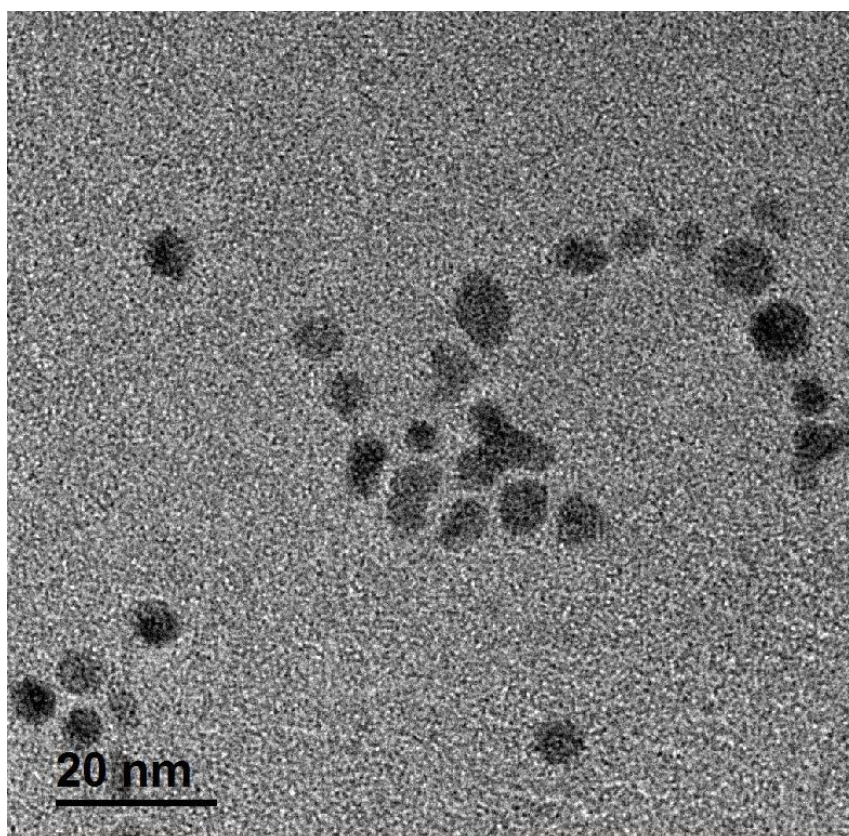


Figura 24. Micrografía obtenida por TEM, de NPs Cu-Pd, sintetizadas en el sistema AOT-agua-isooctano: [AOT]= 0.1 M, W=2.5 [Cu²⁺]= 2 x 10⁻³ M [Pd²⁺]= 1 x 10⁻³ M en la cual se observa la distribución de las NPs Cu-Pd mostrando una disminución en la polidispersidad en tamaño reduciendo su aglomeración y coalescencia, con un tamaño promedio de 4.5± 1.3 nm.

Para un mayor contenido de agua, W=10, con [AOT]= 0.1 M, [Cu²⁺]= 1 x 10⁻³ M, [Pd²⁺]= 2 x 10⁻³ M se obtuvieron partículas más grandes, ahora estabilizando con el doble del contenido de dodecanotiol. Con esta ruta de síntesis se obtuvieron nanocristales más grandes y con buena dispersión como se observa en la Figura 25.

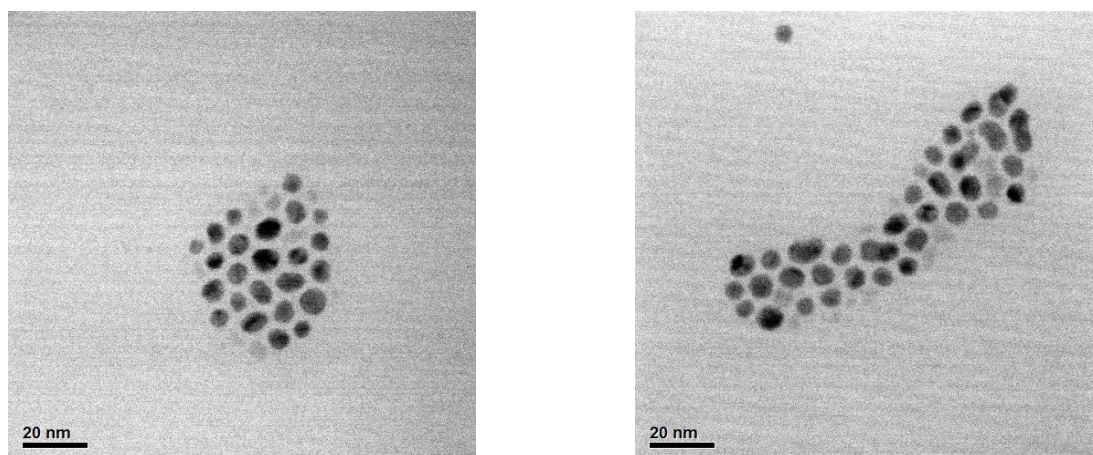


Figura 25. Micrografías obtenida por TEM de nanopartículas de Cu-Pd Para para $[AOT]= 0.1$ M, $W=10$, $[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$, $[Pd^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ en la que se puede observar una distribución de tamaño homogéneo con un tamaño promedio de 5.5 ± 0.79 nm.

Para realizar la distribución de tamaño se efectuó un estudio estadístico con 360 nanopartículas para el sistema $[AOT]= 0.1$ M, $W=2.5$ $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M $[Pd^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ M y 897 nanopartículas para el sistema, $[AOT]= 0.1$ M, $W=10$, $[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ M $[Pd^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M a partir de las micrografías obtenidas por TEM.

En la Figura 26. Distribución de tamaños de las NPs Cu-Pd sintetizadas en el sistema AOT-agua-isooctano: $[AOT]= 0.1$ M, $W=2.5$ $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M $[Pd^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ M, diámetro promedio de 4.5 ± 1.3 nm.

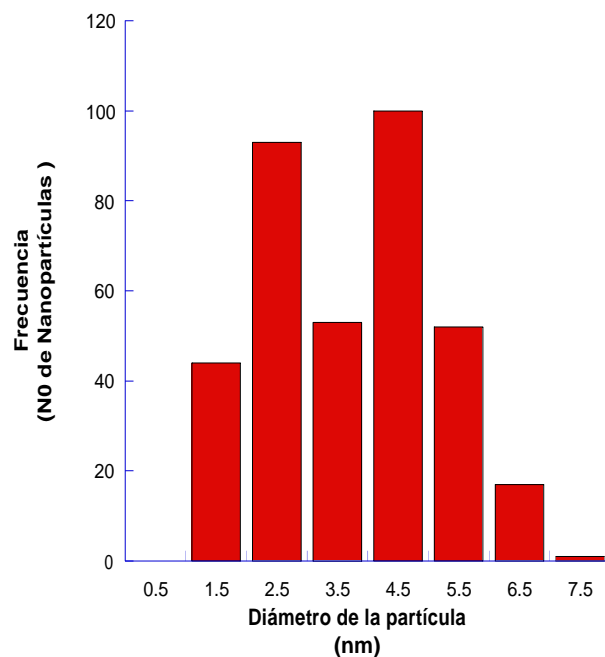


Figura 26. Distribución de tamaños de las NPsCu-Pd sintetizadas en el sistema AOT-agua-isooctano: [AOT]= 0.1 M, W=2.5 [Cu²⁺]= 2 x 10⁻³ M [Pd²⁺]= 1 x 10⁻³ M, diámetro promedio de 4.5 ± 1.3 nm.

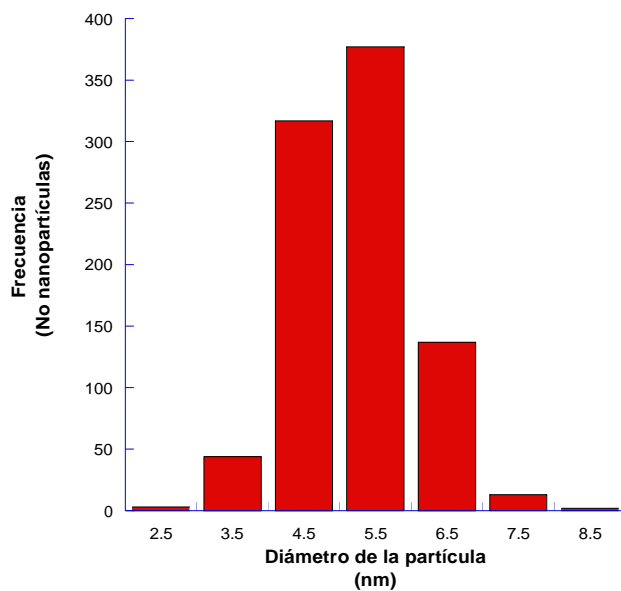


Figura 27. Distribución de tamaños de las NPsCu-Pd con un diámetro promedio de 5.5 ± 0.8 nm. Para el sistema [AOT]= 0.1 M, W=10, [Cu²⁺]= 1 x 10⁻³ M, [Pd²⁺]= 2 x 10⁻³ M.

Caracterización de las Muestras por Microscopía Electrónica de Alta Resolución

La forma y el tamaño de la nanopartícula fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopio de Resolución Atómica. El estudio de alta resolución confirma el estado cristalino de las nanopartículas paladio y cobre-paladio, mostrando una forma predominantemente esférica.

Se analizaron 100 nanocristales sintetizados en los sistemas [AOT]= 0.1 M, W=2.5 [Cu²⁺]= 2 x 10⁻³ M [Pd²⁺]= 1 x 10⁻³ M y [AOT]=0.1 M, W=10, [Cu²⁺]= 1x10⁻³ M, [Pd²⁺]= 2x10⁻³ M, el 90 % de los nanocristales presenta distancias interplanares correspondientes al sistema bimetálico, el 10 % presenta distancias correspondientes al paladio o al cobre.

Por ejemplo, en la Figura 28 el análisis del difractograma por FFT para esta nanopartícula muestra las distancias interplanares correspondientes a 1.761 Å, 2.168 Å, 1.962 Å y 2.186 Å que corresponden a los planos (200) para el cobre, (111) para la aleación cobre paladio, (200) para el paladio y (111) para la aleación cobre paladio respectivamente, en los tres casos, correspondientes a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés), para el cobre, paladio y cobre-paladio. El nanocristal correspondiente a este ejemplo es el de la Figura 28.

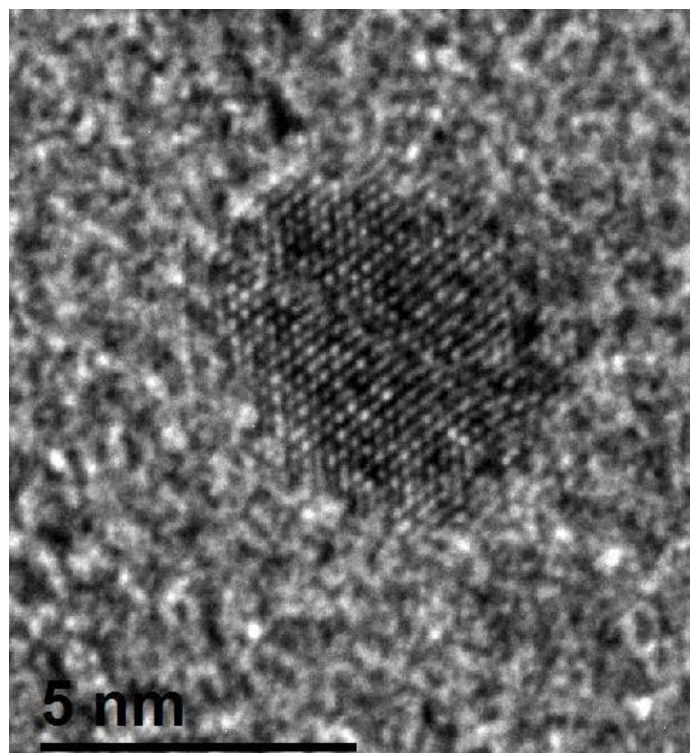


Figura 28. Micrografía de alta resolución de NPsCu-Pd sintetizadas en el sistema AOT-agua-isoctano: [AOT]=0.1M, W=2.5, [Cu²⁺]= 2 x 10⁻³ M [Pd²⁺]= 1 x 10⁻³ M los planos obtenidos fueron (2 0 0) que proceden del cobre, (1 1 1) que proceden del cobre-paladio y (2 0 0) que proceden del paladio en su estructura FCC.

Figura 29 el análisis del difractograma por FFT muestra las distancias interplanares correspondientes a 2.10 Å, 2.12 Å, y 2.21 Å que corresponden a los planos (111) para el cobre, (111) para la aleación cobre paladio y (111) para el paladio respectivamente, en los tres casos, correspondientes a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en ingles), para el cobre, cobre-paladio y paladio.

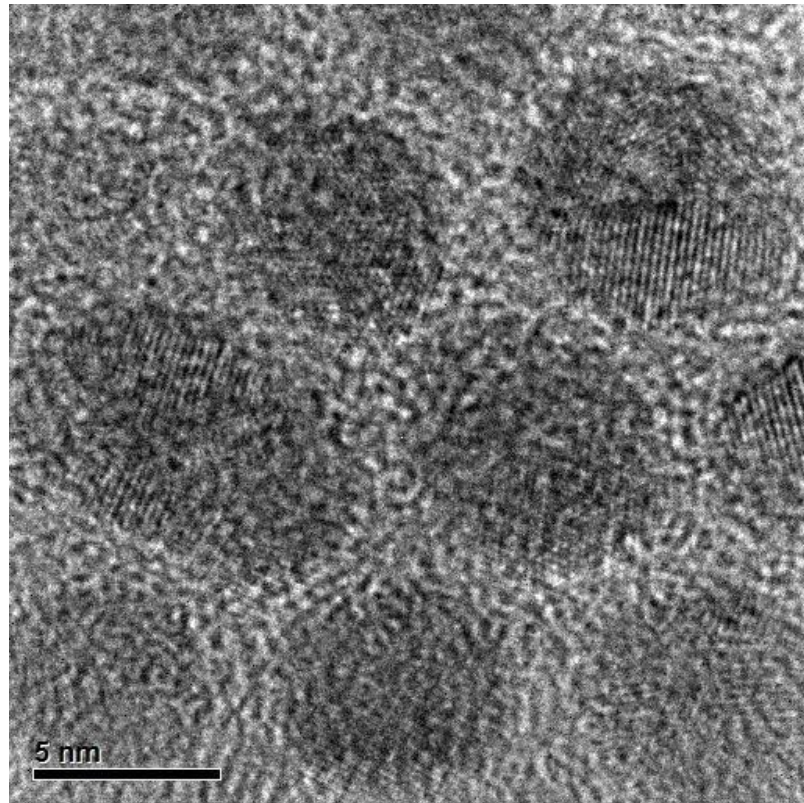


Figura 29 Micrografía de HRTEM para NPs CuPd sintetizadas en el sistema $[AOT]= 0.1 \text{ M}$, $W=10$, $[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[Pd^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$. La presencia de cobre y paladio se analizó mediante la transformada de Fourier y filtrado de las imágenes Cu (111), CuPd (111), Pd (111) de la estructura FCC.

Comportamiento de la Banda de Resonancia de Plasmón de Superficie

En este apartado se presenta el comportamiento de la banda de resonancia de plasmón, BRPS, de superficie para los sistemas de nanomateriales cobre paladio estudiados así como de nanopartículas de paladio y de cobre para su comparación.

En la Figura 30 se muestra para referencia, el espectrograma del sistema AOT-isoctano-agua, con $[AOT] = 0.1 \text{ M}$ conteniendo las nanopartículas de paladio estudiado por UV-Visible, presenta después de 44 horas de iniciada la reacción un ligero cambio alrededor de 282 nm.

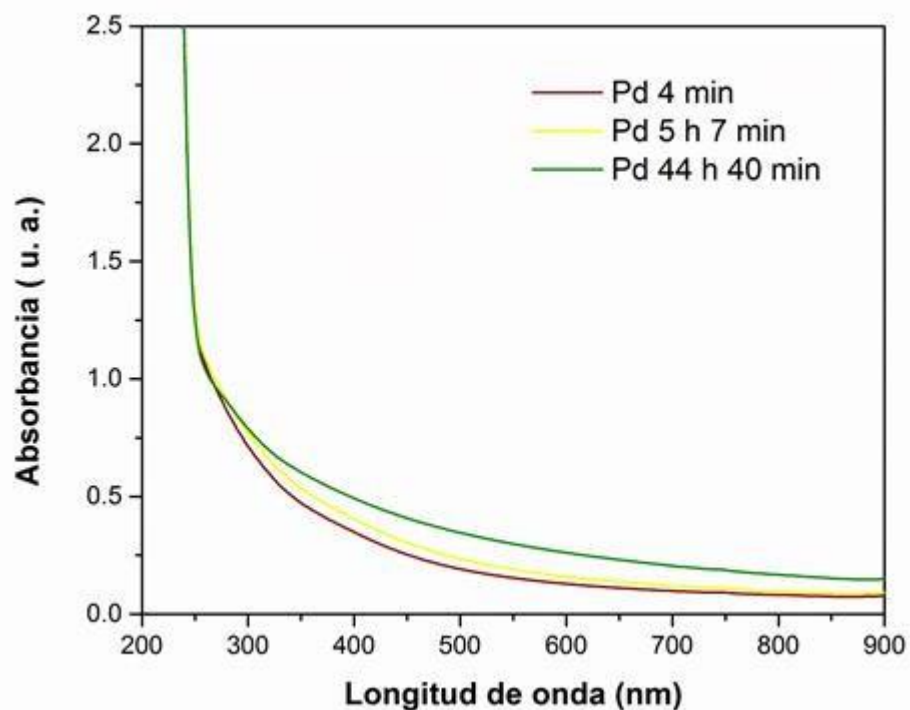


Figura 30. Espectros de UV-Visible para el sistema de nanopartículas de Pd sintetizadas en el sistema AOT- agua- isooctano: [AOT] =0.1 M, W=5. Se muestra el comportamiento de la resonancia de plasmón de superficie de nanopartículas de paladio. Después de 44 horas de iniciada la reacción, el sistema presenta una ligera banda de plasmón alrededor de 282 nm.

Figura 31 Se presentan los espectros en la región UV-Visible del sistema de reacción para nanopartículas sintetizadas en el sistema AOT- agua- isooctano: [AOT] =0.1 M, W=10 tomadas a 3 minutos, 6 horas con 59 minutos y a las 23 horas con 18 minutos de haber iniciado la reacción. Puede observarse que con el paso del tiempo, la banda de resonancia de plasmón de superficie para las nanopartículas de cobre-Paladio crece.

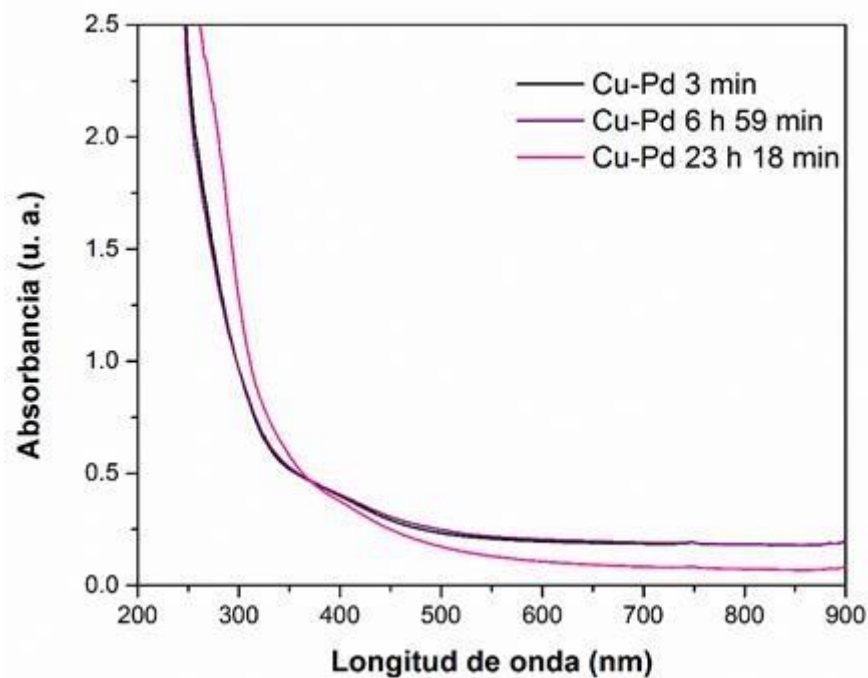


Figura 31. Espectros de UV-Visible para el sistema de nanopartículas Cu-Pd sintetizadas en el sistema AOT- agua- isooctano: [AOT] =0.1 M, W=10.

En la Figura 32 se muestra en la misma gráfica el comportamiento de las nanopartículas de paladio y de las nanopartículas cobre paladio, se observa que la absorbancia de las nanopartículas de cobre paladio es menor que las nanopartículas de paladio en la región del espectro visible y hasta 900 nm de longitud de onda. Esto es importante ya que la oxidación del cobre presentaría una alta absorbancia en la región de 700 a 900 nm, como la absorbancia en esta región es menor que la de las nanopartículas de paladio la posible oxidación del cobre no es importante.

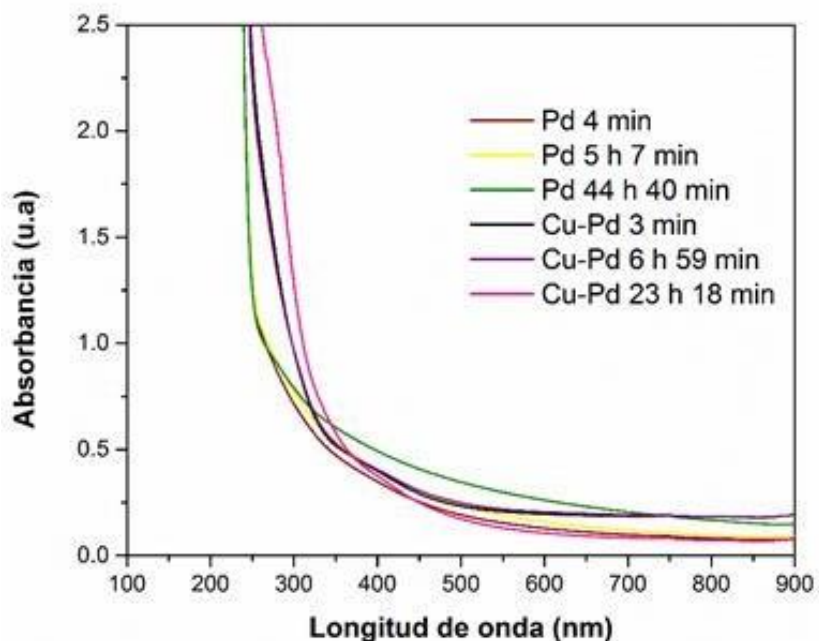


Figura 32 Resumen de las dos graficas anteriores

Figura 33 se presenta la resonancia de plasmón de superficie para nanopartículas de cobre, la banda de absorción a 578 nm es típica de nanopartículas de cobre coloidales de alrededor de 10 nm, curva roja. El espectro color azul representa el mismo sistema anterior pero ahora con la incorporación de los átomos de paladio al sistema los cuales se encuentran recubriendo a los átomos de cobre ya que la banda de absorción del cobre desaparece, esto se infiere ya que la BRPS da información de lo que ocurre en la superficie de las nanopartículas. En el espectro color verde se aprecia un hombro a los 280 nm que se atribuye a la formación de una mayor cantidad de capas de átomos de paladio en la superficie de las nanopartículas de cobre.

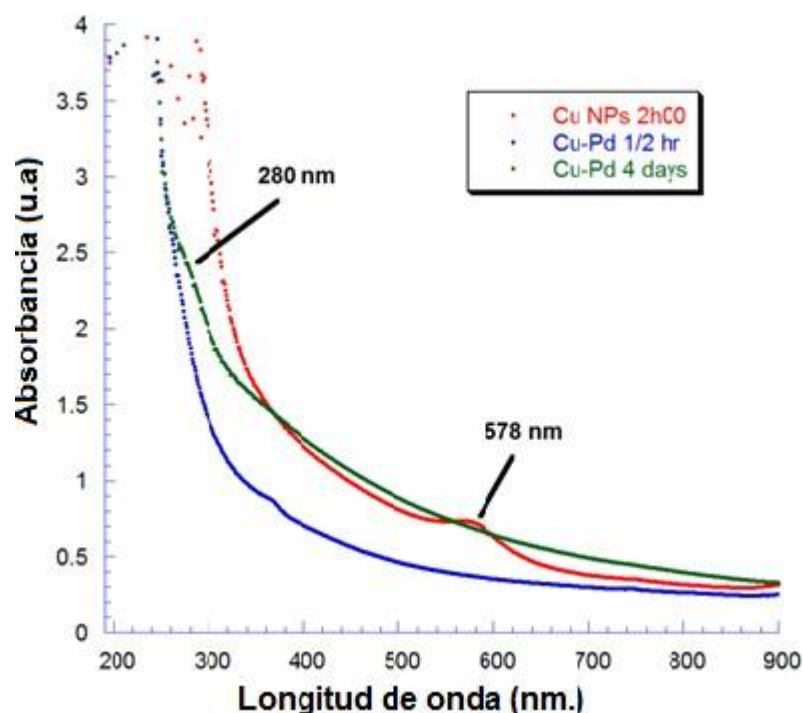


Figura 33. El espectro Uv-Vis de NPs de Cu muestra una banda clara de SPR a los 570 nm. Esta banda desaparece cuando el Pd⁰ está cubierto de nanopartículas de Cobre. Después de cuatro días aparece un hombro a los 280 nm.

Análisis Químico de los Nanomateriales

La técnica espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, XEDS, nos permite conocer qué elementos químicos se encuentran en el material. El estudio puede realizarse de forma puntual, en línea o hacer un mapeo de una zona del material a estudiar. Se realizaron estudios por EDS a 30 nanopartículas de forma individual, el 13.3 % de las nanopartículas estudiadas presentó espectro con medición de la presencia de solo paladio mientras que el 86.7 % de las nanopartículas presenta un espectro con la presencia tanto del cobre como el paladio en cada nanopartícula.

En la Figura 34 Se presenta el espectrograma de una nanopartícula correspondiente a una nanopartícula de la misma muestra que la Figura 33 (NPs Cu-Pd 1:2). Se observa la presencia de paladio a los 2.838 keV correspondiente a la línea espectral L α del paladio así como la presencia del cobre a los 8.046 keV correspondiente a la línea espectral K α del cobre.

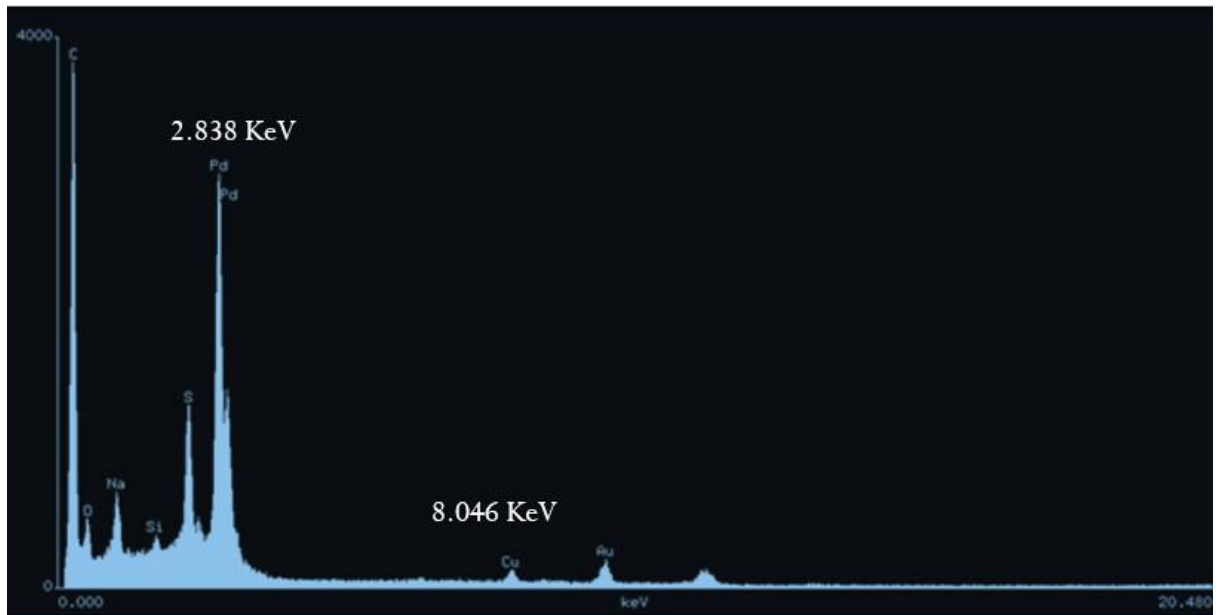


Figura 34. EDS para nanopartículas de cobre-paladio, Cu-Pd 1:2, se utilizó Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDS) para determinar la composición enfocando el haz de electrones a una nanopartícula aislada. La muestra se deposita sobre una rejilla de oro de 300 mesh.

En la Figura 35 se presenta una micrografía estudiada por STEM-HAADF donde se marca un rectángulo de la zona que fue estudiada por XEDS en la modalidad de mapeo. La nanopartícula presenta tonalidades de grises con relativa homogeneidad en los tonos. En la Figura 35 se presenta el espectrograma correspondiente a la zona escaneada por XEDS (rectángulo verde) para la misma nanopartícula. Se observa la presencia de cobre a los 8.046 keV y a los 0.928 keV, además la presencia del paladio a los 2.838 keV.

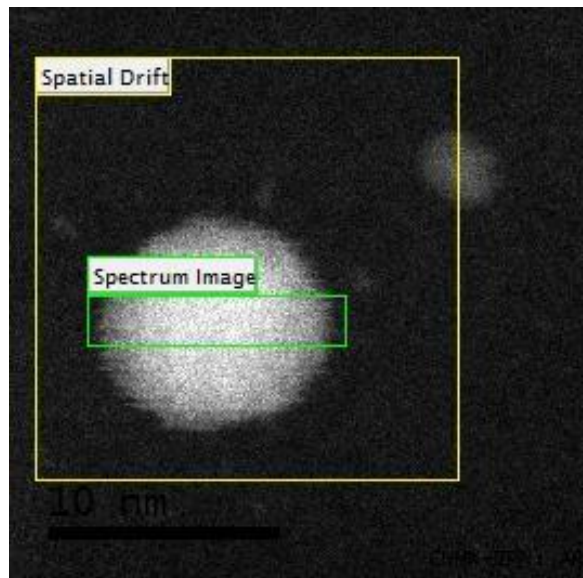


Figura 35. Micrografía por HAADF-STEM para nanopartículas de cobre-paladio, Cu-Pd, el rectángulo verde indica la zona donde se analizó por barrido en espectroscopia de energía dispersiva de rayos x para observar el mapa de los elementos Cu y Pd en esa zona de la nanopartícula.

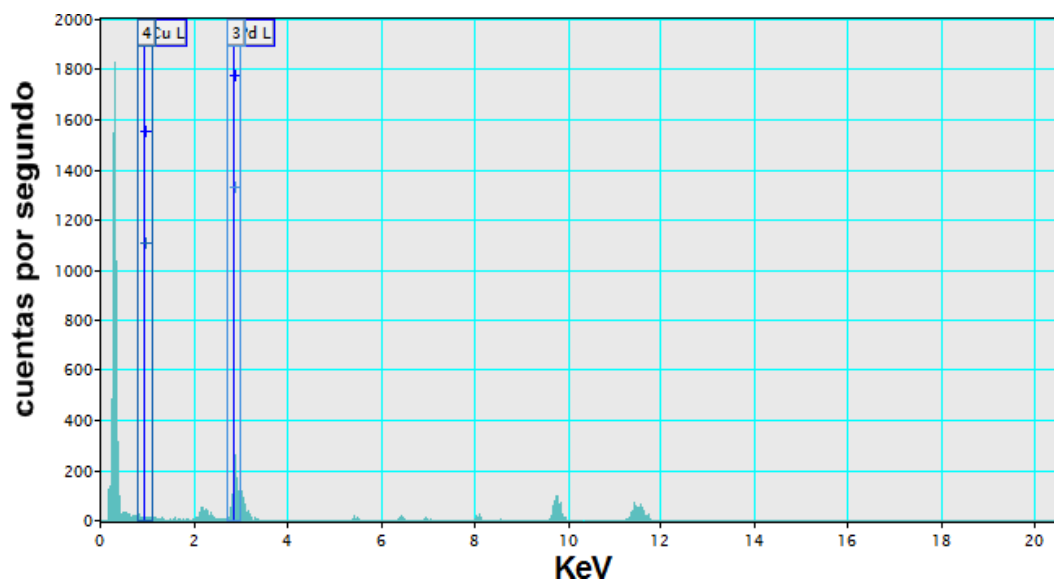


Figura 36. Se presenta el espectro que suma todos los espectros de EDX realizados en la superficie señalada. En este espectro de EDS se observan las energías características del cobre y del paladio de los electrones encontrados en la capa L α .

Figura 37 Se presentan los mapeos correspondientes a la partícula de la Figura 35 en la zona del rectángulo señalado en verde. El (a) presenta la imagen de la señal en donde los puntos rojos identifican la señal $L\alpha$ del cobre, se observa una distribución relativamente homogénea en toda la nanopartícula. En la (b) presenta la imagen donde los puntos verdes identifican la señal $L\alpha$ del paladio, se observa una mayor presencia de paladio en general en la zona estudiada con énfasis en el centro de la nanopartícula.

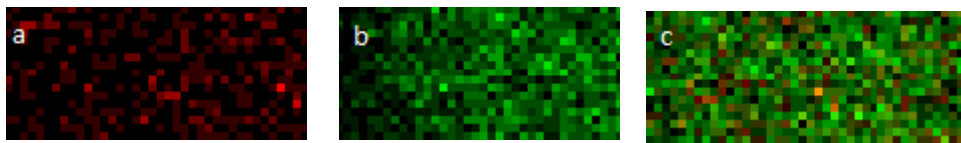


Figura 37. Mapeos puntuales de la señal (a) $L\alpha$ del cobre representada por los puntos rojos (b) $L\alpha$ del paladio representado por los puntos verdes. Los puntos cubren de forma homogénea toda la superficie de la nanopartículas. (c) al poner la información en una sola imagen se observa la distribución de ambos metales en toda la superficie estudiada de la nanopartícula con predominancia del paladio.

En la Figura 38 se presenta una micrografía observada por STEM-HAADF de un conjunto de nanopartículas, se observa que la mayoría presenta tonalidades homogéneas de grises lo cual puede ser atribuido a una presencia homogénea del cobre y el paladio en la nanopartícula, sin embargo, para las nanopartículas de mayor tamaño se observa mayor brillantez en el centro y menor brillantez en las orillas, esto pudiera atribuirse a mayor presencia de paladio en la parte central de las nanopartículas.

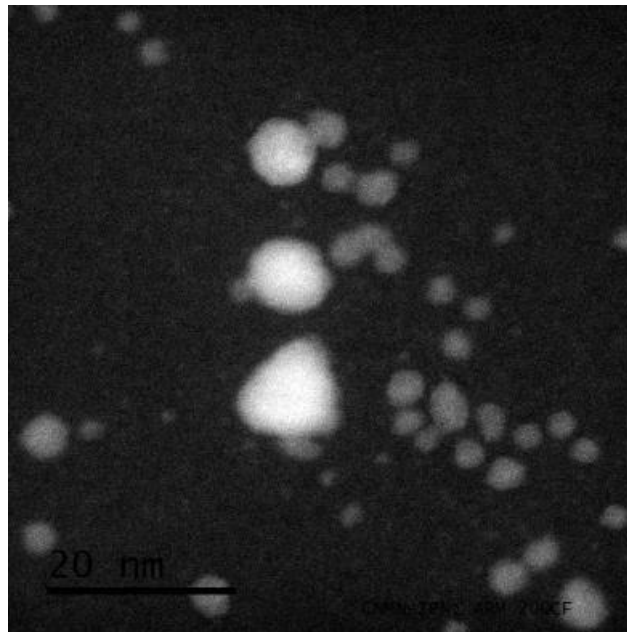


Figura 38. Micrografía por HAADF-STEM para nanopartículas de cobre-paladio, Cu-Pd. Se observa heterogeneidad de contraste, las nanopartículas con mayor contraste tienen mayor cantidad de átomos con número atómico más alto que las de menor contraste por lo que las regiones de mayor contraste deben contener mayor cantidad de átomos de paladio.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo se pueden formular las siguientes conclusiones:

Se sintetizaron NPsCu-Pd por el método de microemulsión para tres condiciones de reacción.

Es posible formar nanocristales bimetálicos de cobre paladio por el método de microemulsión. El control de la concentración de los iones metálicos, del contenido de agua en el sistema de reacción y la funcionalización de la superficie de la partícula con dodecanotiol permite tener un relativo control sobre el tamaño de partícula de los nanomateriales cobre-paladio, así como su estabilidad.

El sistema que presentó mejores características de las nanopartículas en cuanto a la dispersión, baja polidispersidad y cristalinidad, con tamaños menores a los 5 nm, donde las nanopartículas obtenidas presentaron un tamaño promedio de 4.5 ± 1.3 nm consistió en un $W=2.5$ para una proporción Cu:Pd de 1:1

De la misma forma, el sistema de nanopartículas cobre-paladio sintetizadas en microemulsiones de $W=10$ para una proporción Cu: Pd de 1:2 con mayor proporción de dodecanotiol (50 %) presenta buena dispersión y cristalinidad para tamaños menores a los 10 nm, donde las nanopartículas obtenidas presentaron un tamaño promedio de 5.5 ± 0.8 nm.

A partir del estudio por TEM de alta resolución se encontró que las nanopartículas Cu-Pd presentan una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras, FCC, con distancias interplanares correspondientes a cobre, a paladio así como distancias relativas a la solución sólida Cu-Pd.

Así mismo en el estudio TEM se muestra que las partículas son inhomogeneas químicamente, en el estudio TEM en modo STEM y contraste z se puede observar que la población de las partículas son heterogéneas en ambos metales ya que presentan un amplio contraste debido al elemento con mayor numero atómico, en este caso el paladio, y otras zonas con menos contraste característico del elemento con menor número atómico como se muestra en este caso el cobre.

En el 90 % de las nanopartículas estudiadas mediante el análisis de composición química por EDS se observa a ambos elementos en partículas individuales, mostrando que las partículas son bimetálicas.

Para las nanopartículas cobre-paladio predomina la detección del paladio en la superficie de las nanopartículas ya que el sistema cobre paladio 1:2 presenta una banda de RPS a 280 nm mientras que las nanopartículas del sistema de cobre-paladio 1:1 es imperceptible si hay banda de RPS aunque si hay ligero aumento

En el análisis de UV-Visible puede observarse el comportamiento de la reacción ya que los cambios en las condiciones de reacción se reflejan en cambios en la observación de UV-Visible.

BIBLIOGRAFÍA

- Ana Karla Bobadilla Valencia, tesis de licenciatura. (2010). Síntesis de Nanopartículas de Paladio en Microemulsiones y su Caracterización, UNIVERSIDAD DE SONORA
- Artega, A. F. (2006). Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. Granada septiembre
- Akiko Ido, Shinji Ishihara, Akira Kume, Tsuyosshi Nakanishi, Yasunari Monguchi, Hironao Sajiki, Hisamitsu Nagase.(2013). Practical method for PCB degradation using Pd/C–H₂–Mg system, Chemosphere 90 57–64
- Bozzola J.J. and Rusell L.D. (1992). Electron Microscopy. Jones and Bartlett Publishers, Sudbury, Massachusetts.
- C. Hollerith, D. Wernicke, M.B. Uhler, F.v. Feilitzsch, M. Huber, J. H. ohne, T. Hertrich, J. Jochum, K. Phelan, M. Stark, B. Simnacher, W. Weiland, W. Westphal.((2004). Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 520 606–609
- Charles, P. P. J., y Frank, J. O. (2003). Introducción a la nanotecnología.
- Carter, C. B., y Williams, D. B. (2009). Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science (2nd Edition) (Vol. 2.; 2) Springer.
- Douglas A. Skoog, y Donal M. West, F. (2001). Química Analítica (e. McGraw-Hill Ed. séptima ed.).
- Dairo Hernán Mesa Grajales.(2010). Principios y aplicaciones de la técnica de difracción de electrones retro-proyectados. Vol. 74, p 64 - 74
- David W. Ball. (2004). Físico-Química (E. THOMSON Ed.)
- Daniel A. Cruz, Miriam C. Rodríguez, Juan M. López, Virginia M. Herrera.(2012). Nanopartículas Metálicas y Plasmones de Superficie: Una Relación Profunda, 3(2),
- Duque Jaramaillo, Jaime; Llano Sánchez, Luis Eduardo; Villazón Amaris, Hernando, (2006) Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas mecánicas y de procesamiento, Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 16, 96-103.

E. Reverchon, R. Adami. (2006). Nanomaterials and supercritical fluids, J. of Supercritical Fluids 37 1–22

Gustavo Salazar S. ,<http://nanotec05.tripod.com/2016>

Hani F. Ounsi, Thakib Al-Shalan , Ziad Salameh , Simone Grandini , Marco Ferrari. (2008). Cuantitativo y Cualitativo Análisis Elemental de los diferentes instrumentos rotatorios de níquel-titanio mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva, volumen 34,Número 1, 53-55

Hadas Gochman-Hecht, H. B.-P. (2005). Structure of AOT reverse micelles under shear. Journal of Colloid and Interface Science 288 230–237

Heng-Chuan Wang, Dong-Hwang Chen, y Ting-Chia Huang.(2001). Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions. Physicochemical and Engineering Aspects 189 145– 154

<http://www.nanored.org.mx/documentos/diagnostico%20y%20prospectiva%20nanotecnologia%20en%20mexico.pdf>

<http://www.icb.uncu.edu>. Microscopia Electrónica

<http://blogs.creamoselfuturo.com>. (2011). microscopio-electronico-de-transmision-imagenes.

<http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2011/03/23/microscopio-electronico-de-transmision-imagenes-3d-de-la-nanotecnologia/>

<http://www.cancer.gov/espanol/cancer/nanotecnologia-instantaneas.pdf>

<http://www.slideshare.net/Oli303/soluciones-mayo2013>

<http://www.ehu.es/biomoleculas/agua/disoluciones.htm#c2011>

http://www.geocities.ws/ttpmodulo2/07_Dispersiones_Coloidales_Apunte_2006.pdf

<http://www.ecured.cu/Aleaci%C3%B3n>

<http://grpfm.upc.edu/investigacion/cristales-liquidos>

Jesús Arenas Alatorre, Microscopía electrónica analítica de transmisión, 2013

Jesús A, A. A. (2013). Conceptos básicos de cristalografía. Instituto de física UNAM.

- J. Tanori and M. P. Pineli.(1997). Control of shape of copper Metallic particles by using a colloidal system as template, *Langmuir* 13, 639-646
- Juncheng Liu, Z. S., Poovathinthodiyil, y Raveendran, Y. I. (2005). Micellization of sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate in supercritical CO₂ with fluorinated co-surfactant and its solubilización of hydrophilic species. *J. of Supercritical Fluids* 33 121–130
- jean B. Umland, jon M. Bellama, Thomson Learning, (1999), química general, Tercera Edición, p 457
- J.Alan Creighton, Desmond G. Eadon.(1991). Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements, *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.*, 87(24), 3881-3891
- Karen Lizeth Salcedo Rodríguez, F. A. P., y Ph. D.(2009).Propiedades Del Hidrógeno Y El Paladio Y Su Papel En El Desarrollo De Fuentes Alternas De Energía. *Scientia Et Technica*, vol. XV, núm. 43, diciembre, pp. 343-346,
- Margarita Sanchez-Dominguez, K. P., y Magali Boutonnet. (2012). Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach, *current Opinion in Colloid y Interface*. *Current Opinion in Colloid y Interface Science* 17 297–305
- M. de Dios, F. B., C.Tojo, M.C. Blanco,, y M.A. López-Quintela.(2005). Effects of the reaction rate on the size control of nanoparticles synthesized in microemulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 270–271 (2005) 83–87
- Maqsood Ahmad Malika, M. Y. W., Mohd, y Ali Hashim.(2012). microemulsions method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arabian Journal of Chemistry* 5, 397–417
- Marta Muñoz Hernández, José Ramón Ochoa Gómez, y Concepción Fernández Sánchez (2005). formación de microemulsiones inversas de acrilamida. *Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*, 3
- M A Garcia.(2011). nanoparticles: fundamentals and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 283001 (20pp)
- NIH. (2012). instituto Nacional del Cáncer, Instantánea de nanotecnología. Retrieved from <http://www.cancer.gov/espanol/investigacion/progreso/instantaneas/nanotecnologia>

- Nirupam Khanikar, Krishna G Bhattacharyya. (2013) . Cu(II)-kaolinite and Cu(II)-montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol, *Chemical Engineering Journal* 233 (2013) 88–97
- Oscar Edel Contreras López.(2013).Introducción a la cristalografía y difracción de rayos-x de materiales,Centro de Nanociencias y Nanotecnología Universidad Nacional Autónoma de México
- Oscar Torras Guzmán, y Ysabel Reyes Ponce. (2005). Nanotecnología, Reino de lo Infinitesimal. *Revista CENIC*.
- Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, F. Geoffrey Herring. (2003). *química general* ,Prentice Hall, octava edición pg 509
- Raymond chang, y William College. (2010). *Química* (E. M. G. Hill Ed. décima ed.)
- Rebecca J. Green, R. A. F., Kevin M., Shakesheff, M. C. D., y Clive J. Roberts, S. J. B. T. (2000). Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials. *Biomaterials* 21,. 1823 1835
- Sara Eriksson, U. N., Sergio Rojas, Magali, y Boutonnet.(2004). Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General* 265 , 207–219
- S. Van Aert , J. Verbeeck , R. Erni , S. Bals , M. Luysberg , D. Van Dyck , G. Van Tendeloo.(2009).Quantitative atomic resolution mapping using high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy* 109,. 1236–1244
- Saeedeh S, Tafreshi, Alberto Roldan, Nelson Y, Dzade, Nora H. de Leeuw.(2014) .Adsorption of hydrazine on the perfect and defective copper (111) surface: A dispersion-corrected DFT study, *Surface Science* 622 , 1–8
- Y. Kasaka B. Bibouche I. Volovych M. Schwarze R. Schomacker.(2016). Investigation of phase behaviour of selected chemical reaction mixtures in microemulsions for technical applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 494 ,. 49–58
- Eduardo Antonio Larios,Preparacion y casracterizacion estructural de sistemas coloidales autoasociativos para la sintesis de nanoparticulas de cobre, Universidad de Sonora 2001