



El saber de mis hijos
hará mi grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA**

**SÍNTESIS DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON
NANOPARTÍCULAS DE PLATA MEDIANTE
EXFOLIACION CON ULTRASONIDO EN PRESENCIA
DE REDUCTORES VERDES**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Carlos Daniel Zúñiga Gutiérrez

Hermosillo, Sonora

Diciembre/ 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero dar gracias a Dios por darme la oportunidad y la capacidad para estudiar esta carrera universitaria y terminarla, en la cual tuve muchos momentos difíciles, pero cada uno de ellos fue superado.

También quisiera agradecer a mis padres, Raquel y Jaime, por darme todo su apoyo y amor, el cual me mantuvo en pie en esta etapa de mi vida, que sin su consejo no habría podido llegar tan lejos, que con su ejemplo de fortaleza, dedicación y constancia me impulsaron a llegar a donde me encuentro, de nuevo gracias.

A mis hermanos Alejandra y Max, quienes han hecho todo a su disposición para sacar adelante a su hermano menor adelante, que, con sus consejos, experiencias y apoyo tampoco habría podido lograrlo.

A mis sobrinos Ivanna y Gabriel, que son una luz en mi vida.

A mis amigos Manuel, Jhon, Guillermo, Adali y Gregorio, quienes más que mis amigos son mis hermanos, gracias porque a pesar de todo siempre han confiado en mí.

A mi segunda gran familia, mis compañeros de toda la carrera, con quienes pasé tantos buenos momentos y me enseñaron tantas cosas, que con su compañerismo nunca me sentí solo, y en especial agradezco a Yuliana, Mozy, Alejandra, Adriana, Juan Diego, Noé, Vidal, Raúl, Eduardo, Sarahí, Paola, Danny y Glenda, que fueron las personas más cercanas a mí y siempre se preocuparon por mí.

Un agradecimiento especial a mi compañero y uno de mis primeros amigos Fernando, quien me mostró esta oportunidad y me acompañó en todo este trabajo.

Agradecer al maestro y director de tesis Gerardo Calderón y al Dr. Manuel Cortez y al Dr. Mario Flores por la oportunidad de realizar mi tesis con ellos, por toda la paciencia que me tuvieron y todas las horas que le dedicaron a este trabajo junto conmigo.

CONTENIDO

1. RESUMEN
2. INTRODUCCIÓN
- 2.1 Referencias
3. ANTECEDENTES
- 3.1 Importancia del Grafeno
- 3.2 Propiedades
- 3.3 Métodos de Síntesis del Grafeno
- 3.4 Materiales nanocompuestos grafeno-nanopartículas de plata
- 3.5 Referencias
4. MATERIALES Y MÉTODOS
- 4.1 Materiales
- 4.2 Procedimiento de síntesis
- 4.3 Técnicas de Caracterización
- 4.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo FTIR
- 4.3.2 Absorción Óptica en la región UV-vis
- 4.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión TEM
- 4.4 Referencias
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- 5.1 Micrografías TEM
- 5.2 Espectros de Absorción Óptica en la región UV-vis
- 5.3 Espectros de FTIR
- 5.4 Referencias
6. CONCLUSIONES

Resumen

Este trabajo consistió en sintetizar grafeno y funcionalizarlo mediante la incorporación de nanoestructuras metálicas de plata. La síntesis de estructuras laminares de carbón se realizará en solución acuosa, partiendo de grafito e incorporando extractos vegetales como *Opuntia Ficus Indica* (Ofi), *Torote* (*Bursera microphylla*), *Sangregado* (*Jatropha cuneata*), *gobernadora* (*Larrea tridentata*) y *Tepehuaje* (*Lysiloma acapulcensis*). De la misma manera, la síntesis de las nanopartículas metálicas fue acorde con los lineamientos de la síntesis verde, buscando reducir o evitar el uso de productos químicos potencialmente dañinos al ambiente, sustituyéndolos por otros procedentes de plantas, frutos o semillas de origen regional. Además, se disminuyó el consumo de energía involucrada y con ello los costos en los procesos.

Los nanomateriales obtenidos fueron analizados estructuralmente mediante Microscopia electrónica de Transmisión. Encontrando parámetros morfológicos que los adecuan para diferentes aplicaciones. Las propiedades ópticas de absorción fueron detectadas en el espectro Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y asociadas con la resonancia del plasmón de superficie en las nanopartículas. Cada tipo de extracto de planta empleado generó un comportamiento diferente en las propiedades morfológicas de las nanopartículas, destacando el extracto de Torote que permitió obtener nanopartículas tipo Janus sobre pocas láminas de grafeno y nanopartículas con morfología tipo paralelepípedo con afinidad para estabilizarse sobre el contorno de las láminas.

La investigación científica y tecnológica en torno a grafeno ha encontrado múltiples aplicaciones aprovechando las singulares propiedades, no sólo mejorando tecnologías existentes sino generando nuevos campos de estudio de la ciencia y tecnología.

Este tipo de trabajos repercuten en el costo de obtención de materiales nanoestructurados y su funcionalización al emplear efectivamente la síntesis verde y reemplazar compuestos tóxicos por componentes naturales. Al emplear este tipo de métodos el estudio de propiedades y desarrollo de aplicaciones se encuentran más al alcance de la comunidad científica y tecnológica.

Introducción

El carbono es un elemento que se encuentra presenta en gran cantidad de compuestos en el mundo y de muchas formas, y tan sólo en su estado puro tiene distintas formas alotrópicas como lo son el diamante, el grafito o en formas con escalas nanométricas como los fulerenos, los nanotubos y el grafeno los cuales nos presentan nuevas propiedades fisicoquímicas, así como un gran impacto en la ciencia y la nanotecnología.

[1-3]

El descubrimiento del C_{60} Buckminsterfullerene detonó en los siguientes años la investigación de los nanotubos de carbono, el aislamiento y la caracterización del grafeno y un crecimiento exponencial en la investigación de la nanotecnología que ha durado por décadas, estando vigente en este año y siendo las estructuras de carbono protagonistas de esta búsqueda sirviendo como modelos que inspiran a la síntesis de otros materiales con estructuras similares a éstas.

A pesar de que ya han pasado más de 30 años desde el comienzo de esto, aún falta mucho por descubrir y mucho por sintetizar, ya que una problemática muy grande en nuestros tiempos es la contaminación y en los últimos años hemos sido testigos de cómo el medio ambiente se ha deteriorado, y de cómo esto nos ha afectado a muchos niveles, como lo son el clima, los ecosistemas e incluso a nuestra sociedad, por lo cual, muchas grandes industrias han buscado la manera de seguir elaborando sus productos o servicios, pero de una manera más ecológica, tratando así de no dañar o dañar lo más mínimo posible el medio ambiente, por lo que se piensa que los nuevos materiales a base de carbono pueden ser una solución para la protección del medio ambiente. [4]

Hablando particularmente de uno de estos materiales, el grafeno es uno de los descubrimientos más recientes, y el cual, a pesar de su corto tiempo de descubrimiento, ha llamado bastante la atención a los investigadores debido a sus propiedades, y no sólo en su forma alotrópica, sino también al grafeno funcionalizado, como podría ser el caso del óxido de grafeno funcionalizado con plata, creando un nanocompuesto. [5]

Un ejemplo de lo anterior es la aplicación de este material en la nanotecnología biomédica y la nanomedicina. El interés del óxido de grafeno funcionalizado con plata en esta rama

de la ciencia, es para utilizarlo como biosensor, portador de medicamentos, antibacterial, o como agente anticancerígeno, debido a sus propiedades como su grande área superficial, su alta solubilidad en agua o su gran cantidad de grupos funcionales. El grafeno ha demostrado ser compatible/tóxico con distintos tipos de células, como pueden ser las células de cáncer de mama o las células embrionarias del riñón.

El propósito de esta investigación es encontrar nuevos métodos de síntesis de grafeno utilizando sustancias que sean amables con el medio ambiente, así mismo encontrar maneras de crear este material que sean más rápidas y eficientes.

Desde el descubrimiento de éste primer material bidimensional ha abierto muchas puertas a la ciencia y tecnología, así como el descubrimiento de nuevos materiales bidimensionales como lo son el bisulfuro de molibdeno y el diselenuro de niobio, otros dos materiales que satisfacen las necesidades de la industria por sus propiedades. Debido a todas las cualidades que tiene el grafeno se ha dicho que es el material del futuro, por todo lo que se puede llegar a crear a partir de este material, por lo cual en muchas áreas de investigación es uno de los materiales más investigados. [6]

Por lo tanto, debido a la posible gran explotación de este material en el área de la tecnología sería ideal encontrar un método verde para la síntesis de éste, y así satisfacer a la industria sin dañar el medio ambiente.

Este método de síntesis tiene la ventaja, que, a diferencia de otros, no se requiere sintetizar óxido de grafeno (OG) para llevarla a cabo, [7] si no que se realiza simplemente a partir de grafito.

3. Antecedentes

Importancia del Grafeno

El grafeno es un estado alotrópico del carbono, en el cual, los átomos de carbono se encuentran enlazados hexagonalmente formando anillos [8], y creando así una lámina con pequeñas ondulaciones. Este material es uno de los más innovadores debido a su gran cantidad de propiedades, como su buena conducción eléctrica, su dureza y su elasticidad, sobre todo en el ámbito tecnológico [9], ya que es un material de sólo un átomo de espesor, es decir, es un material de dos dimensiones [10].

Las láminas de grafeno son la base para crear los distintos alótropos del carbono, ya que dándole una forma esférica se puede crear los fullerenos, o enrollándolo sería un nanotubo de carbono e incluso si se superponen muchas capas de grafeno se recrea la estructura del grafito [11-12] Ya a que se obtiene del grafito [13], el grafeno tiene su misma estructura, con la diferencia de que estas se encuentran separadas en monocapas de anillos hexagonales y no como las del grafito que se encuentran superpuestas de forma tridimensional uniendo muchas capas de grafeno debido a fuerzas de Van der Waals [14]. Se considera grafeno de pocas capas a los materiales compuestos de entre 2 y 10 capas de espesor [15].

La formación hexagonal del grafeno permite a cada átomo de grafeno formar una hibridación sp^2 con tres átomos de carbono, formando así un enlace π deslocalizado, donde el par electrónico confiere las propiedades extraordinarias del grafeno. Las hibridaciones sp^2 que se encuentran en estos enlaces de carbono son las que le dan la dureza y rigidez de este material.

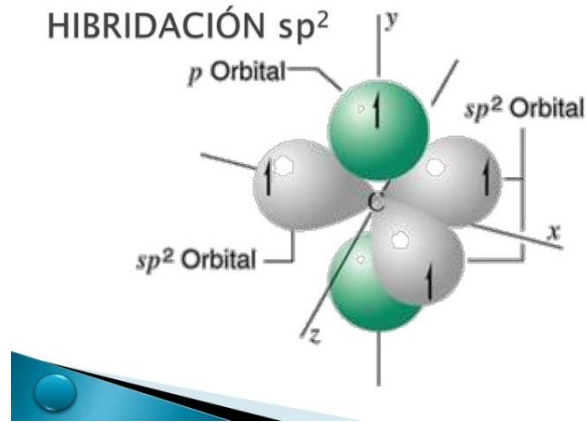


Figura 1. Hibridación SP²

Propiedades del grafeno.

El grafeno tiene muchas propiedades de interés, como puede ser su total impermeabilidad (incluso el helio) con excepción del agua [16], cosa que le da aún más interés, también es un material altamente elástico ya que puede expandir su forma hasta un 10% de manera reversible [17], y a pesar de esto, tiene una dureza impresionante [18], por lo cual lo hace un material difícil de rayar, dicha propiedad es de las más llamativas debido a su espesor, no se creía que este material fuera tan duro. También es un material doscientas veces más fuerte que el acero [19] por lo que sería muy difícil de romper. Otra de sus propiedades es su conductividad eléctrica, la cual conduce la electricidad de manera muy eficiente al igual que el calor, dado esta propiedad muchas empresas de tecnología quieren utilizar este material para construir muchos aparatos electrónicos [20], desde pantallas táctiles hasta microprocesadores [21]

El grafeno es un material muy ecológico, no contamina al medio ambiente debido a que es un material orgánico constituido únicamente por carbono, por lo cual es una opción viable para reemplazar las baterías de hoy en día [22]. También es de mucho interés el hecho de que una lámina de grafeno de un metro cuadrado tan solo pesa 0.77 mg, lo cual lo hace un material excelente para crear aparatos electrónicos eficientes y ligeros [23].

El grafeno ha sido utilizado para muchas aplicaciones y en distintas áreas de la ciencia, así como es posible usarlo como antena de microondas [24] también es posible crear un compuesto de polianilina/grafeno para ser utilizado batería [25] e incluso se puede utilizar en el área de medicina, como para tratar enfermedades oculares [26] o para el control natal y prevención de enfermedades de transmisión sexual. [27]

El uso de este material tiene muchas ventajas sobre otros materiales debido a sus propiedades, como ser 200 veces más resistente que el acero. Su alta conductividad eléctrica y térmica es fácil de sintetizar, tiene bajo costo y no es tóxico [28]. lo que lo hace un material con mucho potencial para aplicaciones tecnológicas.

Existe un futuro prometedor en las aplicaciones de este material por sus ya mencionadas propiedades, y que no sólo se espera que sean en una sola área, si no que tiene gran versatilidad como podría ser electrodos flexibles, compositos de grafeno/polímero para crear partes mecánicas, sensores y electrónica orgánica. [29]

Métodos de síntesis de grafeno.

El grafeno ha sido sintetizado de distintas maneras como son la deposición química de vapor. [30] o microondas [31], método de descarga de arco [32], reducción química [33], exfoliación micromecánica [34] o la reducción térmica [35].

La síntesis de grafeno mediante el método de reducción química a partir de grafito consiste en oxidar las capas del grafito para así agregar grupos funcionales entre cada lámina y aumentar la distancia que hay entre cada lámina, disminuyendo así las fuerzas de Van der Waals que las unen y una vez separadas las láminas se reducen para eliminar los grupos funcionales y así obtener las monocapas de carbono al que le llamamos grafeno.

El óxido de grafito tiene una estructura similar al grafeno, sólo que en ésta, algunas partes contienen oxígeno, lo cual le da una propiedad hidrofílica a este material y les da una mayor distancia entre capas que las que tienen en el grafito [36] y debido a estas propiedades, las láminas de óxido de grafito pueden ser exfoliadas mediante baños

ultrasónicos moderados, obteniendo así láminas de una o pocas capas a la cual se le llama óxido de grafeno (OG) [37]. El óxido de grafeno puede ser reducido para obtener el grafeno, y da puntos de anclaje para poder ser funcionalizados.

El método más utilizado para la síntesis es el método de Hummers y Offeman [38], creado en 1958, aunque también existen otros como el de Brodie [39] y Staudenmaier [40], los cuales utilizan agentes oxidantes como el KClO_3 con HNO_3 , mientras que el de Hummers y Offeman usan una combinación de KMnO_4 y H_2SO_4 .

Para el método de Hummers, aunque ya existen distintos métodos con ciertas modificaciones a las cuales se las llama método de Hummers modificado [41] Lo primero que se realiza es la obtención de OG, para esto se adiciona al grafito una mezcla de permanganato de potasio, ácido sulfúrico y nitrato de sodio, formando óxido de manganeso, el cual es un agente oxidante muy selectivo a compuestos de doble enlace aromáticos. Posterior a esto se puede realizar distintas formas de reducir el OG como pueden ser: Reducción térmica: el OG puede reducirse con tratamiento de calor, este mecanismo de exfoliación se da por la expansión de los gases CO y CO_2 , los cuales se forman a partir de los grupos funcionales que se encuentran entre las capas de OG, esto se da debido al calentamiento rápido del OG, haciendo así que los grupos funcionales se descompongan y comienzan a generar presión entre las capas de OG, la cual a 300°C es de hasta 40MPa , y a 1000°C de 130MPa , aunque se conoce que la presión necesaria para exfoliar las capas de OG es de 2.5MPa .

El método de reducción química está basado en reacciones químicas que se generan entre agentes reductores y el OG, los cuales pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente o también pueden realizarse utilizando un calentamiento moderado, haciendo que este método tenga ventajas al no requerir equipo especial para realizarse [42].

Por otro lado, la investigación sobre síntesis verde para la obtención de nanoestructuras ha despertado el interés ya que es considerado la conexión entre la biotecnología y la nanotecnología, y esto es debido a la creciente necesidad de desarrollar de nuevas técnicas para sintetizar materiales que sean amigables con el medio ambiente [43], de las cuales se quiere obtener distintos tipos de nanoestructuras cómo pueden ser nanopartículas de plata utilizadas en nanomedicina como antibacteriales [44], o también

la obtención de fullerenos, los cuales gracias a sus propiedades tienen diversas aplicaciones como ser un superconductor, catalizador, o tener aplicaciones en la medicina [45].

Una planta típica de la región (Sonora, México) es el Nopal o también conocido como *Opuntia ficus indica* o bien *ofí*, el cual es de interés de estudio por su facilidad de obtención aunado a que se ha comprobado que es una planta con capacidad ser empleada en la síntesis de nanopartículas de una manera amigable al medio ambiente [46-47] Otras plantas típicas de la región son el sangregado, torote, gobernadora, y Tepehuaje, que son plantas utilizadas para usos medicinales tanto para humanos como para animales [48-49], pueden ser de mucho interés para la investigación y diseño de nuevas síntesis verde debido a lo común que son en la naturaleza en la región noroeste de México.

Materiales nanocompuestos grafeno-nanopartículas de plata

Cuando un material que está formado por dos o más estructuras y al menos una de ellas se encuentra en escala nanométrica en alguno de los tres planos se le considera un nanocompuesto [50] En los últimos años el crecimiento de la relevancia de los nanocompuestos ha aumentado debido a todas las áreas de aplicación que tienen.

Estos materiales presentan una gran diversidad de aplicaciones, entre las que destacan la mejora de aparatos ortopédicos, [51], empaqueo de alimentos [52] e incluso para su uso en la arquitectura y la construcción [53]

Algo que hace a estos materiales muy rentables en su aplicación es el bajo costo de muchos de ellos al sintetizarse, su inmensa variedad de estructuras morfológicas disponibles y la diversidad de propiedades que tienen dichos compuestos.

4. Materiales y métodos

Los materiales y equipo de laboratorio empleado para la síntesis de materiales nanoestructurados desarrollados en este trabajo se presentan en las siguientes líneas.

Materiales:

- Vaso de precipitado de 100 ml
- Vaso de precipitado de 10 ml
- Papel filtro
- Navaja
- Placa de calentamiento (con agitación magnética)
- Agitadores magnéticos
- Gotero
- Espátula
- Grafito
- Agua destilada (desionizada)
- Cladodios de nopal
- Hojas frescas de sangregado
- Hojas frescas de gobernadora
- Corteza de torote papelillo
- Corteza de tepehuaje

Para realizar la síntesis verde se optó por utilizar 5 especies de flora comunes en el estado de Sonora, que fueron el nopal (*opuntia ficus-indica*), sangregado (*jatropha cuneata*), torote papelillo (*bursera microphylla*), tepehuaje (*lysiloma acapulcense*) y gobernadora (*larrea tridentata*), de las cuales se preparó un extracto de la siguiente manera:

Nopal: Se quitó cuidadosamente la corteza del nopal para dejar su interior expuesto, luego se cortó en pedazos pequeños y se procedió a hervir 20 gr de nopal en 80 ml de agua destilada. Se colocó papel filtro en forma de cono encima de un vaso de precipitado de 10 ml y se vertió el extracto de nopal en el papel filtro para obtener el extracto líquido sin partículas sólidas.

Sangregado: Se cortaron finamente las hojas recolectadas de plantas de sangregado (*Jatropha cuneata*), luego se tomó 10 gr y se le agregó 80 ml de agua destilada y se procedió a hervir la mezcla. De igual manera que el nopal se colocó papel filtro en forma de cono encima de un vaso de precipitado y se vertió la mezcla en el papel filtro para separar lo sólido del extracto líquido

Gobernadora: Se procedió a cortar las ramas de gobernadora en pedazos muy pequeños y se colocaron 10 gr de gobernadora en 80 ml de agua destilada y se hirvió por 2 horas, luego se colocó el papel filtro en forma de cono en un vaso de precipitado de 10 ml y se separó el extracto de gobernadora de los sólidos de la mezcla.

Torote: Se recolectaron ramas de torote papelillo (*Bursera microphylla*) con un diámetro aproximado de 1 cm, se separó cuidadosamente la corteza exterior de material, para raspar la pulpa verdosa que cubre la parte leñosa de la rama. Se cortaron las hojuelas de pulpa en pedazos pequeños, se pesaron 10 gr y se procedió a hervirlos en 80 ml de agua destilada. Se usó papel filtro en forma de cono para filtrar por gravedad y separar el extracto de torote en un vaso de precipitado de 10 ml.

Tepehuaje: Se recolectaron ramas delgadas de Tepehuaje (*Lysiloma acapulcense*), con diámetro aproximado de 1 cm. Se separó la corteza exterior de las ramas y se cortó en pedazos pequeños, de los cuales fueron pesados 10 gramos. En vaso de precipitado fueron puestos a hervir en 80 ml de agua destilada. Los materiales sólidos fueron separados filtrando por gravedad con ayuda de papel filtro en un vaso de precipitado de 10 ml.

Para realizar la síntesis de grafeno funcionalizado con nanopartículas de plata se realizó la prueba tres veces con cada extracto, variando la cantidad de extracto utilizado, teniendo así 9 pruebas distintas.

Nopal	1	2	3
Grafito	0.005 gr	0.005 gr	0.005 gr
Nitrato	4 gotas	4 gotas	4 gotas
Extracto	2 gotas	4 gotas	6 gotas
Tiempo	9 minutos	10 minutos	14 minutos

Sangregado	1	2	3
Grafito	0.005 gr	0.005 gr	0.005 gr
Nitrato	4 gotas	4 gotas	4 gotas
Extracto	2 gotas	4 gotas	6 gotas
Tiempo	5 minutos	19 minutos	19 minutos

Gobernadora	1	2	3
Grafito	0.005 gr	0.005 gr	0.005 gr
Nitrato	4 gotas	4 gotas	4 gotas
Extracto	2 gotas	4 gotas	6 gotas
Tiempo	33 minutos	13 minutos	13 minutos

Torote	1	2	3
Grafito	0.005 gr	0.005 gr	0.005 gr
Nitrato	4 gotas	4 gotas	4 gotas
Extracto	2 gotas	4 gotas	6 gotas
Tiempo	13 minutos	15 minutos	18 minutos

Tepehuaje	1	2	3
Grafito	0.005 gr	0.005 gr	0.005 gr
Nitrato	4 gotas	4 gotas	4 gotas
Extracto	2 gotas	4 gotas	6 gotas
Tiempo	20 minutos	25 minutos	30 minutos

Tabla 1. Parámetros empleados en el diseño de la síntesis verde para cada tipo de extracto.

Posterior a estas configuraciones se realizó la misma prueba sin agregar rongalita para el Sangregado y la Gobernadora.

	Sangregado	Gobernadora
Grafito	0.005 gr	0.005 gr
Nitrato	4 gotas	4 gotas
Extracto	4 gotas	4 gotas
Tiempo	16 minutos	18 minutos

Tabla 2. Parámetros empleados en el diseño de la síntesis verde para cada tipo de extracto sin rongalita.

Técnicas de caracterización

Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier. Una de las ventajas de esta técnica de caracterización es que no requiere una preparación sofisticada de la muestra, por lo tanto, el instrumento es la base de la prueba, también se ejecuta rápido y es capaz de detectar distintos grupos funcionales.



Figura 2: Equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La base de esta técnica es la espectroscopía molecular, y a su vez, la base de la espectroscopía molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de onda específicas, llamadas frecuencias de resonancia. Esta técnica nos permite obtener un espectro de flexión y tensión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias orgánicas e inorgánicas, las cuales, para cada material, tienen un punto de flexión o tensión característico de cada sustancia.

Los espectrómetros infrarrojos funcionan con una pequeña cantidad de muestra, que se coloca en una celda y se somete a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} . La intensidad de luz que se transmite se mide en cada número de onda, por lo cual, se puede calcular la cantidad de luz absorbida mediante la diferencia de la intensidad de luz antes y después de pasar por la celda de la muestra. A esto se le conoce como espectro infrarrojo de la muestra.

El FTIR prácticamente funciona con 3 componentes, los cuales son:

Fuente de luz infrarroja. Esta genera una radiación de banda al calentar materiales sólidos hasta la incandescencia usando energía eléctrica.

Divisor de haz. Este debe ser hecho por material semitransparente a la luz infrarroja, el divisor de haz debe reflejar la mitad de la luz infrarroja emitida hacia el espejo móvil y la otra mitad hacia el espejo fijo.

Detector Infrarrojo. El detector infrarrojo es un dispositivo que mide la energía de luz infrarroja de la muestra examinada. Funciona como un transductor para convertir señales de luz infrarroja en señales eléctricas.

Utilizando el FTIR podemos saber la presencia de ciertos elementos, por ejemplo, la banda que se encuentra a 1630 cm^{-1} nos indica una vibración del estiramiento de un enlace C=C, la banda 1100 cm^{-1} que nos indica la presencia de grupos éter, la banda de entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ nos indica la vibración del estiramiento del enlace O-H, o la flexión de éste a 1400 cm^{-1} , o finalmente la presencia de enlaces C-H a 2960 cm^{-1} [54]

Un problema de utilizar esta técnica podría ser que al analizar muestras que contengan distintas sustancias, que estas sustancias tengan grupos funcionales similares, lo que podría hacer más difícil la detección en caso de no tener otros grupos funcionales característicos. Esta técnica de caracterización ha servido bastante para la investigación en el área de la nanociencia, nanotecnología y nanocompuestos, ya que son una manera de comprobar la existencia de nanocompuestos en los materiales, ya que no pueden ser vistos a simple vista,

Espectros de Ultravioleta-visible (UV-vis).

La espectroscopía ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) es una espectroscopía de emisión de fotones, la cual utiliza luz (radiación electromagnética) de la región ultravioleta cercana, la visible y la infrarroja cercana para realizar la caracterización.

Al igual que la técnica de FTIR nos ayuda a encontrar los grupos funcionales que se encuentran en cierta muestra, pero utilizando otra técnica y región electromagnética, ya que esta nos permite abarcar el espectro de Ultravioleta cercana, visible e infrarroja cercana.



Figura 3: Equipo de espectroscopía de ultravioleta-visible

Esta técnica es complementaria a la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones del estado de excitación al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide la transición del estado basal al excitado.

El principio de esta espectroscopía es la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la excitación de un electrón que se encuentra en estado basal. La luz ultravioleta o visible es absorbida por electrones de valencia, y estos son los que son promovidos a un estado excitado, y al absorber radiación electromagnética de una frecuencia específica, el electrón se desplaza a un orbital vacío. La diferencia entre energía varía entre la diversidad de orbitales.

Cuando el haz de radiación atraviesa la muestra absorbente la intensidad de luz incidente (I_0) es atenuada (I). A la fracción de radiación que logra traspasar la muestra se le llama transmitancia ($T=I/I_0$). Pero por motivos prácticos, para esta técnica se utiliza la absorbancia ($A=-\log T$) por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la ley de Beer-Lambert.

Al incidir la radiación Uv-visible en una especie absorbente, un electrón se promueve desde su estado fundamental hasta un estado electrónico excitado, el cual tiene distintas transiciones, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ($\lambda < 150$ nm), $n \rightarrow \sigma^*$ (λ entre 150-200nm), $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ (λ entre 200-700 nm).

Existen distintas formas de caracterizar este material, como puede ser el uso del análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) o la espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis).

Microscopia Electrónica de Transmisión.

La Microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que viajan a través de lentes electromagnéticas, estos son proyectados sobre el material de estudio. En el área de la fuente de electrones es necesario generar un vacío de 10^{-7} a 10^{-10} mbar es necesario para evitar la oxidación. Los electrones pueden ser producidos por emisión termoiónica o en un proceso llamado emisión de campo frío. Durante la emisión termoiónica, una punta muy fina de un filamento de tungsteno es calentado por una corriente eléctrica que fluye a través de la fuente de electrones que permite el escape de electrones. Los electrones que salen del filamento tienen poca energía y, por lo tanto, debe acelerarse a la velocidad deseada antes de ingresar a la columna de electrones. Un alto voltaje entre la fuente de electrones (cátodo) y una placa de ánodo se aplica para que los electrones sean guiados y acelerados. Los electrones atraviesan la muestra hasta chocar con un átomo, la información que recibimos de la estructura es según las pérdidas de los electrones del haz, el conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. Los electrones provienen del cañón de electrones emitidos por un filamento instalado en la parte más alta del TEM, los electrones emitidos son acelerados en el tubo de aceleración al aplicar un potencial negativo y luego pasan a través del sistema de lentes condensadores, entonces, se hacen incidir sobre la muestra. Para esto, toda la columna se mantiene a alto vacío, para evitar que los electrones sean desviados por las moléculas de aire en su trayectoria a través de la columna. Después de que el haz de electrones son transmitidos, éstos forman la imagen mediante la apropiada acción del sistema de lentes objetivas.

5. Resultados y Discusiones

Propiedades estructurales de Nanopartículas de plata.

Las propiedades estructurales que a continuación se presentan, corresponden a materiales obtenidos mediante síntesis verde, en suspensiones coloidales.

Al interaccionar la solución precursora de iones de plata con los extractos de Nopal, Sangregado, Gobernadora, Torote y Tepehuaje estos propician la reducción de los iones metálicos. La presencia de almidones, ácido ascórbico, ácido gálico, glucosa, fructosa, celulosa, pectina, quercetina, etc., en los extractos hace responsables a dichos componentes de la reducción y estabilización de las nanopartículas. [55]. Sin embargo, cada extracto presenta una cantidad específica de estos componentes y esto genera efectos y modificaciones principalmente en el tamaño de nanopartículas y algunas propiedades morfológicas.

Las nanopartículas que fueron obtenidas empleando el extracto de la planta de Nopal presentaron un tamaño predominante ubicado en 30 nm. Aunque se observan partículas con tamaños pequeños que oscilan entre los 5-10 nm en regiones específicas de la muestra, así como partículas de mayor tamaño que poseen un diámetro aproximado a 45 nm como se observa en la figura R1. Las nanopartículas presentaron una capacidad de aislamiento. Predomina la morfología esférica como es común al emplear extractos de plantas con alto contenido de ácido ascórbico.

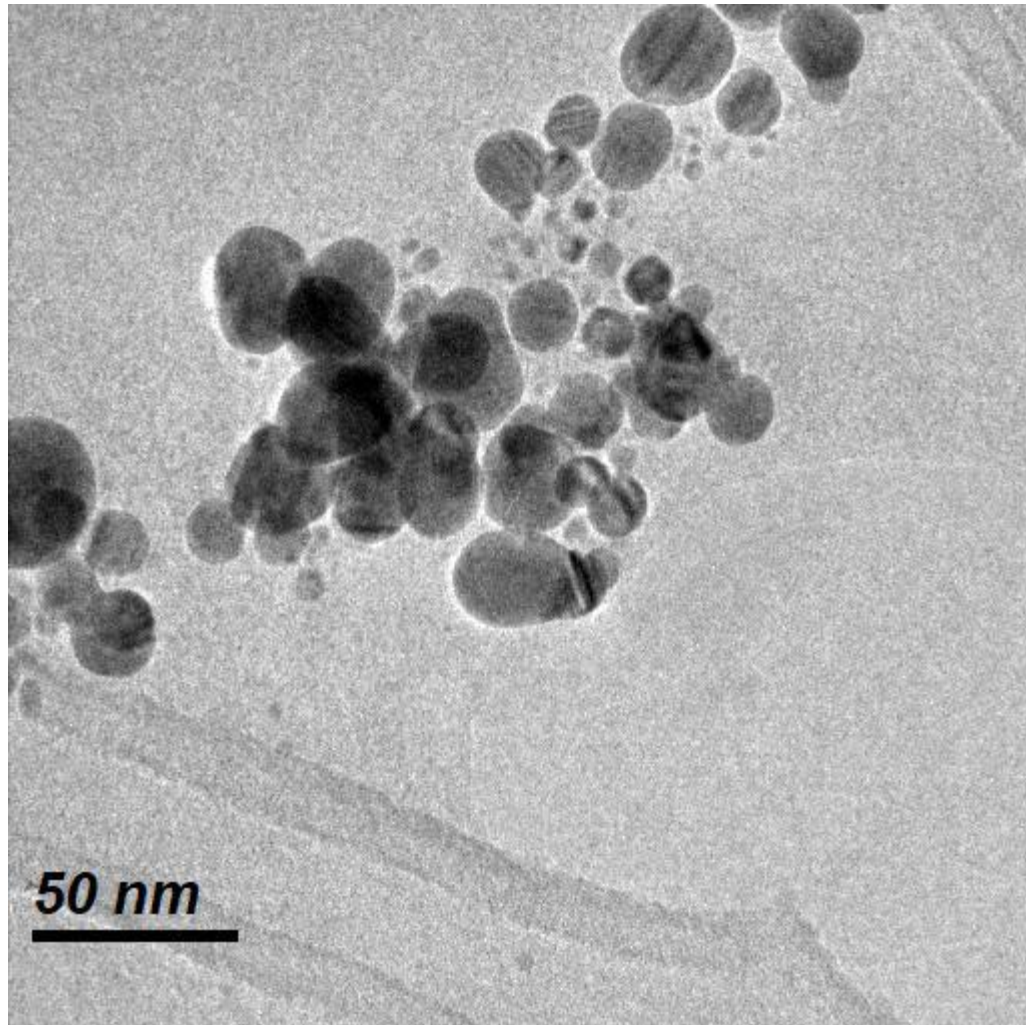


Figura R1. Nanopartículas de plata empleando extracto de Nopal

Algunas partículas presentan una morfología de tipo ovoide complementaria a la morfología esférica predominante en la mayoría de los casos como se observa en la figura R1. Las nanopartículas obtenidas empleando el extracto de ofi presentaron alta capacidad para autoensamblarse y capacidad de aglomeración en pequeños grupos.

El autoensamblaje es una de las propiedades de manipulación más utilizadas en la síntesis y diseño de nanoestructuras con capacidad para diversas aplicaciones en diversas áreas, como: óptica, microelectrónica, catálisis, medicina, y energía. La

capacidad de autoensamblado en materiales nanoestructurados abre una nueva rama en la nanotecnología enfocada a la autoformación y agrupación de componentes desde escalas moleculares hasta componentes microscópicos. Las aplicaciones potenciales cercanas reportadas en los últimos años se centran en el suministro de fármacos, aplicaciones biológicas y farmacéuticas. [56-57].

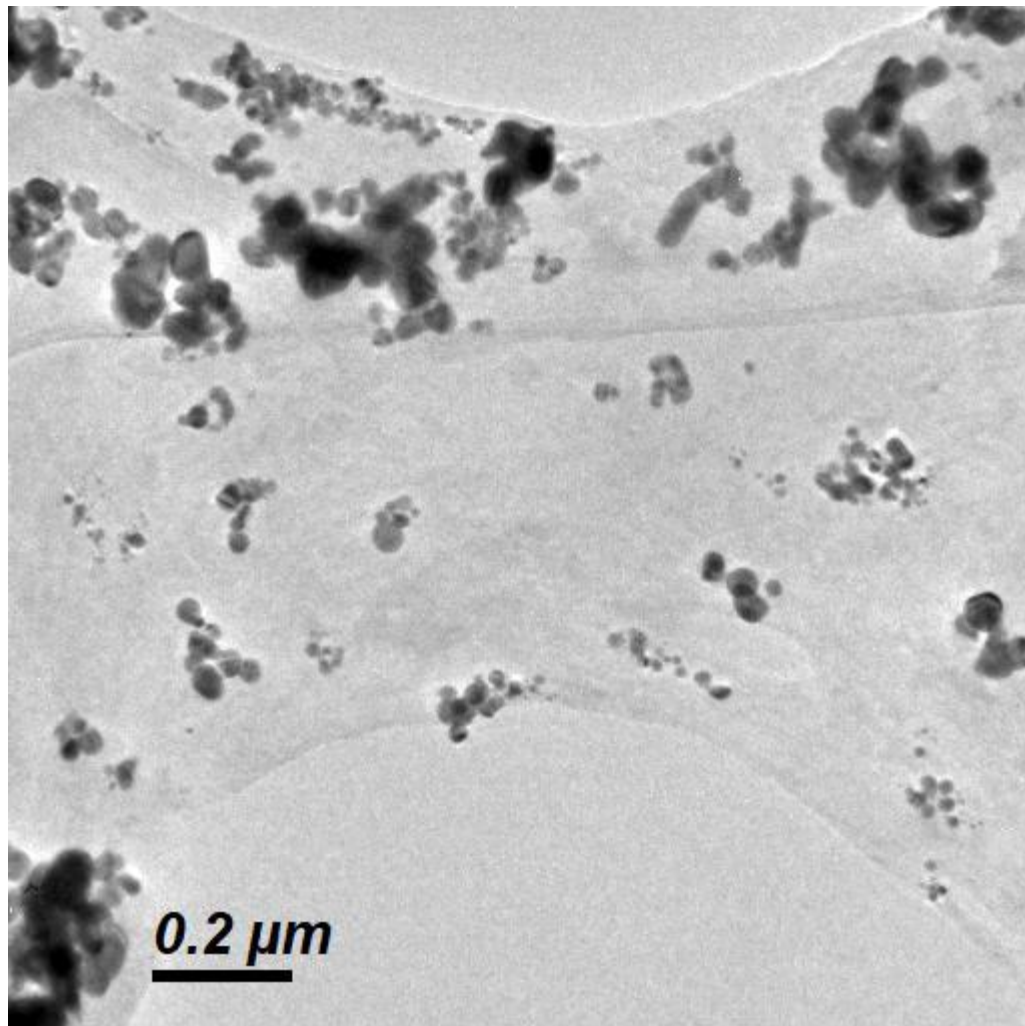


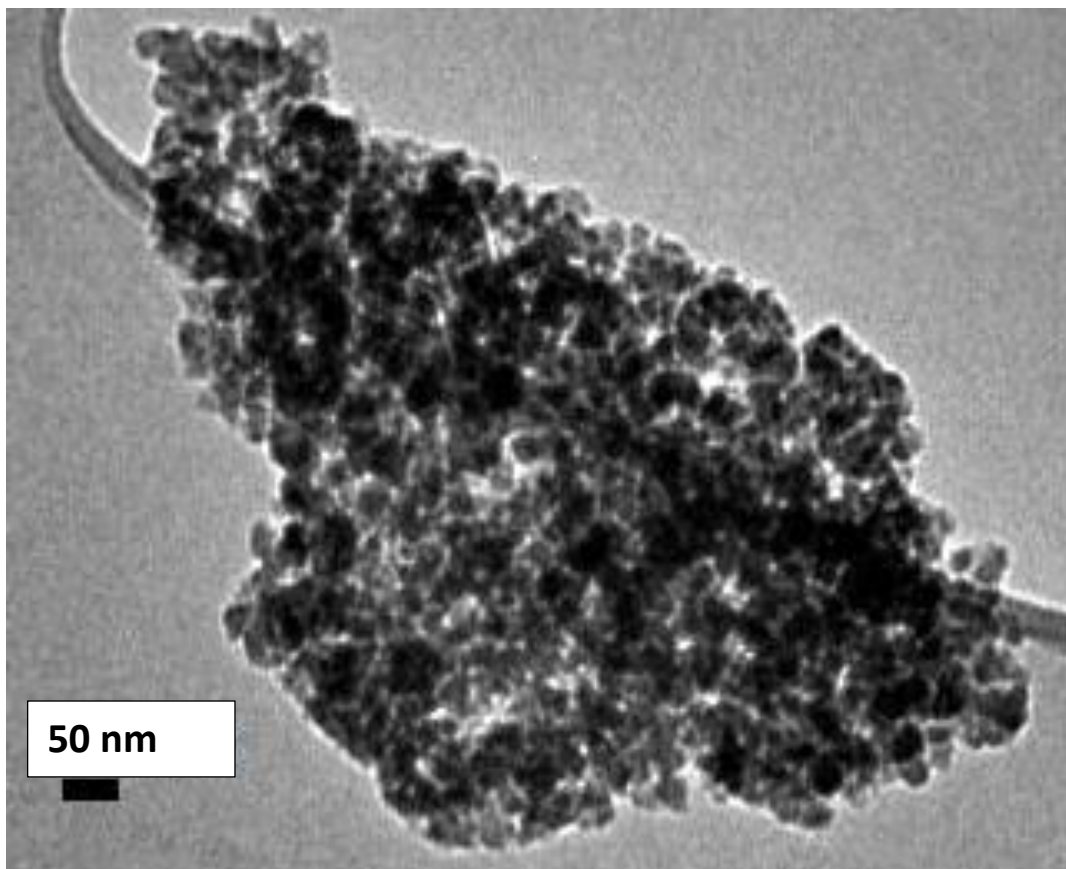
Figura R2. Nanopartículas de plata empleando extracto de Ofi con capacidad de autoensamble

Aunque es bastante común ver reportes y artículos sobre la síntesis y el diseño de nanoestructuras con capacidad de autoensamblaje para aplicaciones en procesos químicos, fotoquímicos y electroquímicos, la literatura presenta un número relativamente limitado de artículos científicos donde se obtienen nanoestructuras autoensamblables

empleando síntesis verde. Las proporciones de los componentes orgánicos del extracto de nopal (almidones, fructosa, sacarosa, ácido gálico) ayudan a propiciar la aglomeración interpartícula favoreciendo el autoensamblado.

Al emplear el extracto de Tepehuaje se observa una aglomeración de nanopartículas de tonalidad muy oscura que concuerda con el tono asociado a nanopartículas de plata. En estas se observa un rango de tamaños con mayor variedad, logrando identificar partículas que poseen un diámetro aproximado a 10 nm en el menor de los casos y hasta 40 nm en el caso de mayor tamaño. El tamaño de partícula predominante oscila entre los 35 nm. El aglomerado se encuentra constituido por cientos de nanopartículas un tamaño aproximado a 1 μm .

a)



b)

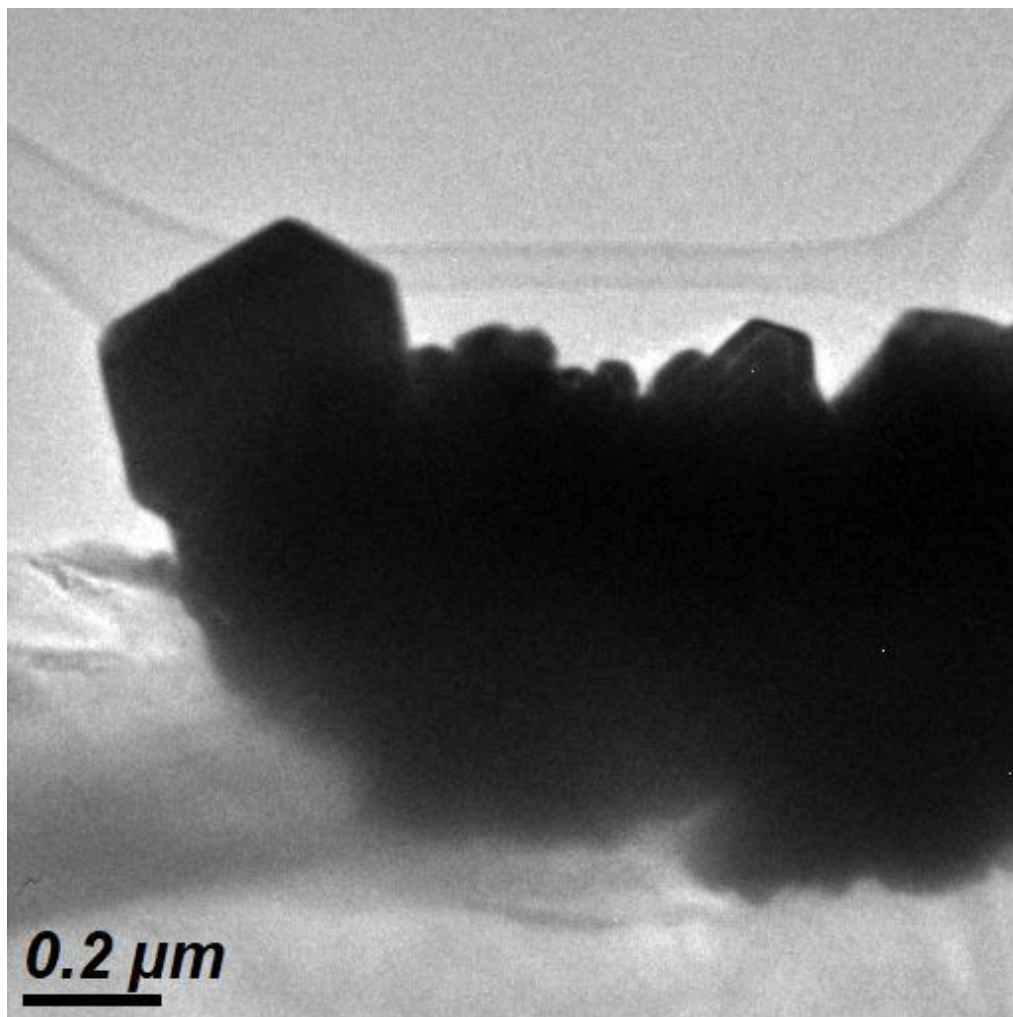


Figura R3. Nanopartículas de plata empleando extracto de Tepehuaje: a) Aglomerados de nanopartículas de plata y b) Micropartículas con geometría definidas.

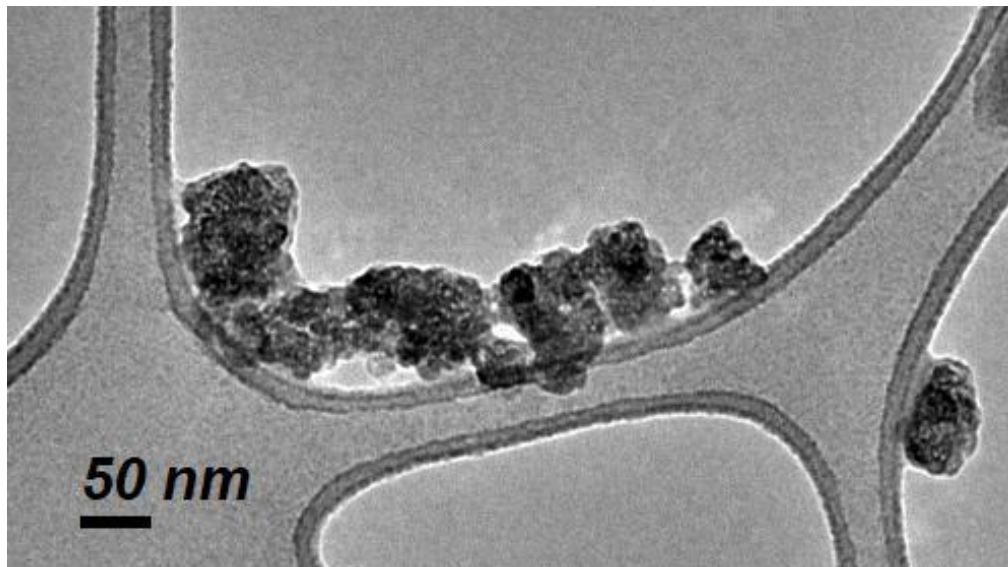
En ciertas regiones de la muestra se observaron aglomerados que contenían partículas de mayor tamaño oscilando en centenas de nanómetros. Estas presentan una geometría bien definida posiblemente hexágonos. Debido al contraste y tonalidad estas indican la presencia de plata. Un alto contenido de almidón puede favorecer la aglomeración de nanopartículas de plata llegando a la saturación y formar micro-aglomerados. [58] El alto contenido de almidón en el extracto de Tepehuaje es el posible responsable de la

aglomeración de las nanopartículas. Existen estudios recientes que analizan la capacidad de aglomeración de nanopartículas. Estos indican que las nanopartículas pequeñas presentan un tiempo medio de aglomeración rápido. Mientras que partículas superiores a 50 nm manifiestan un tiempo de aglomeración lento. [59] El aumento en la aglomeración de las nanopartículas ha favorecido la captación celular y generado ligeras modificaciones en la absorción de moléculas o partículas en la membrana celular. [60]

Al emplear el extracto de la planta de Sangregado se obtuvieron nanoestructuras porosas al observar puntualidades blanquizcas en los cúmulos como se observa en las figuras R4a y R4b. El tamaño de los cúmulos oscila entre los 50-100 nm. Estos presentan una tendencia de morfología esférica. Los cúmulos fueron observados en regiones aisladas de la muestra y adheridos con gran facilidad a las rejillas de carbono para medición en el equipo de microscopia electrónica. Estos podrían presentar capacidad para ser funcionalizados con otros polímeros sintéticos o naturales y con esto poder mejorar sus aplicaciones en diversas áreas como: electrónica, medicina, sensores, óptica, etc.

Por otro lado, nanopartículas porosas de plata han sido evaluadas frente a la bacteria *E. Coli* en pruebas líquidas, logrando una alta actividad bactericida. [61]

a)



b)

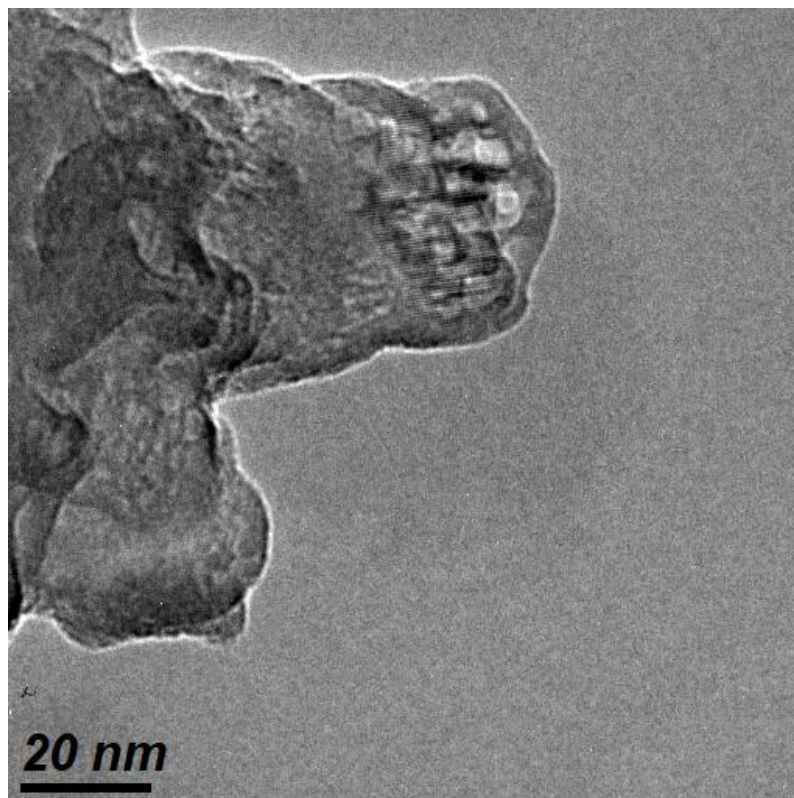


Figura R4. Nanoestructuras porosas de plata empleando extracto de Sangregado: a) Adheridas a la rejilla de carbono y b) vista en acercamiento.

La obtención de nanoestructuras porosas de plata por síntesis verde repercute en la diversificación de aplicaciones nanotecnológicas usando plantas regionales. Diversos nanomateriales porosos han sido empleados eficazmente como catalizadores verdes para la conversión de biomasa a bioenergía, repercutiendo directamente en la producción de combustibles en los próximos años [62]. Otros investigadores han empleado nanoestructuras porosas para el desarrollo de sistemas de suministro de fármacos con reconocimiento específico y liberación controlada, eliminando la liberación prematura de fármacos y mostrando una excelente biocompatibilidad. Complementariamente, nanopartículas han sido funcionalizadas con polímeros como el quitosano y procesadas en esponjas, geles, nanofibras y una gran variedad de compuestos biológicos o sintéticos para el diagnóstico de cáncer. [63]. Adicionalmente, Ryckman y colaboradores han utilizado un sello aplicando presión para controlar las propiedades morfológicas

superficiales de materiales porosos. Con esto adaptan las propiedades físicas de los nanomateriales incluyendo la porosidad, la constante dieléctrica, etc., repercutiendo en la adecuación de aplicaciones como censado, radiología e imagen. [64]

Por otro lado, la existencia de moléculas, proteínas, etc., pueden influir en las etapas tempranas de crecimiento de nanoestructuras y generar poros en el interior y exterior de las estructuras. Para determinar específicamente el componente del extracto de sangregado que influye en la presencia de huecos, requerimos hacer un estudio más sofisticado el cual queda fuera de los alcances de la presente tesis. Sin embargo, los resultados obtenidos en esta área representan los cimientos para poder desarrollar un trabajo más elaborado relacionado con las propiedades y aplicaciones de nanomateriales porosos a mediano plazo.

El extracto de torote sin duda ha mostrado una gran ventaja sobre el resto de los extractos empleados en este trabajo en relación a la síntesis de nanopartículas. Los componentes de este, así como el bajo contenido de almidón, niveles bajos de glucosa y fructosa, complementario al alto contenido de ácido ascórbico ha generado que las nanopartículas presenten formas únicas y comportamientos destacables. Los reportes de nanopartículas cúbicas o rectangulares de plata empleando síntesis verde son realmente muy limitados. Existen reportes donde se utilizan acomplejantes inorgánicos, así como estabilizadores con ciertos grados de toxicidad para manipular la morfología de las nanoestructuras. Las nanopartículas de plata obtenidas al emplear el extracto de torote presentaron una morfología regular y exhibieron buena capacidad de dispersión como se observa en la figura R5. La mayoría de las nanopartículas presenta regularmente 4 lados en la imagen TEM, lo que puede indicar que las nanopartículas obtenidas presenten una morfología similar a un paralelepípedo. El tamaño oscila predominantemente entre los 25 nm, aunque se observan escasas partículas con tamaños superiores.

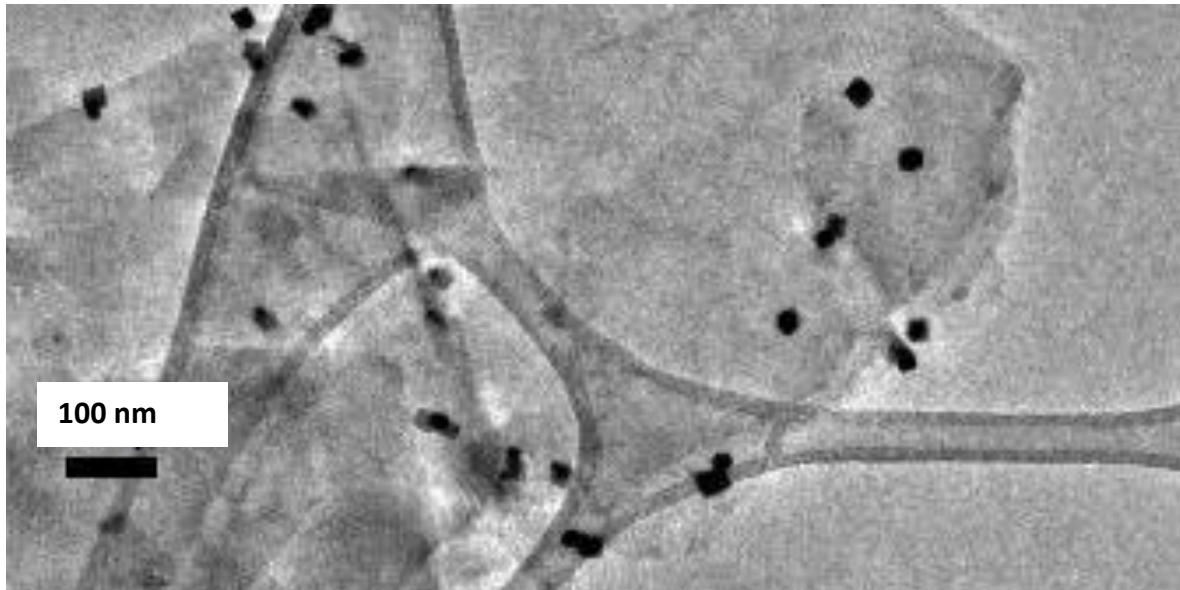


Figura R5. Nanopartículas de plata con morfología tipo paralelepípedo empleando extracto de torote

En diversas regiones de la muestra se han encontrado nanopartículas indicando dos tonalidades diferentes. Las dos tonalidades pueden indicar regularmente dos tipos de compuestos formados en la síntesis. En este caso este comportamiento se asocia a la formación de nanopartículas de plata. Las nanopartículas presentaron tamaño inferior a los 50 nm. Las tonalidades más claras son asociadas al óxido de plata, en este caso este componente presenta un mayor diámetro relativo (30 nm aproximadamente) respecto a la tonalidad más oscura asociada a la presencia de nanopartículas de plata (15-20 nm aproximadamente).

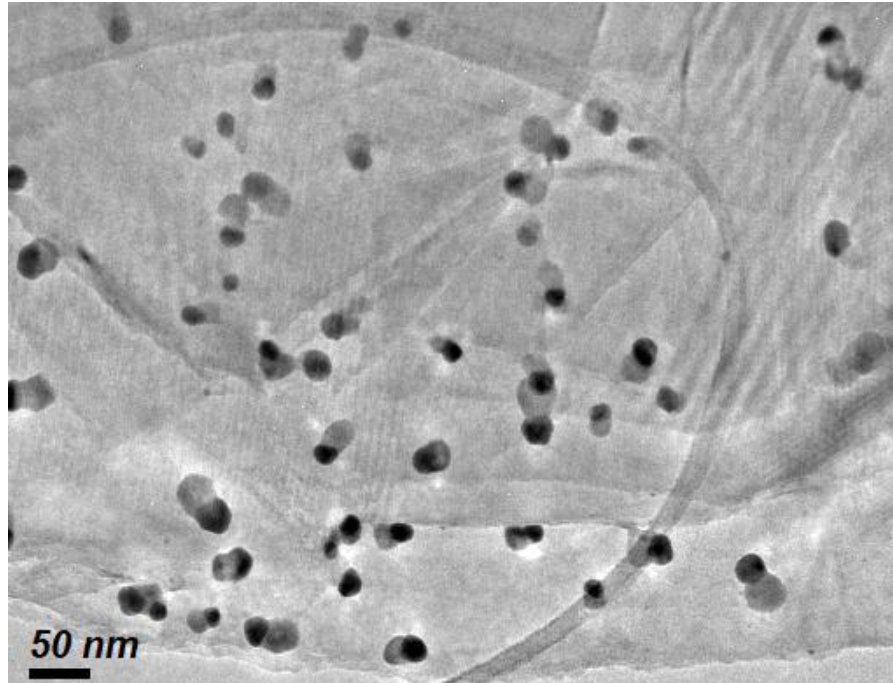


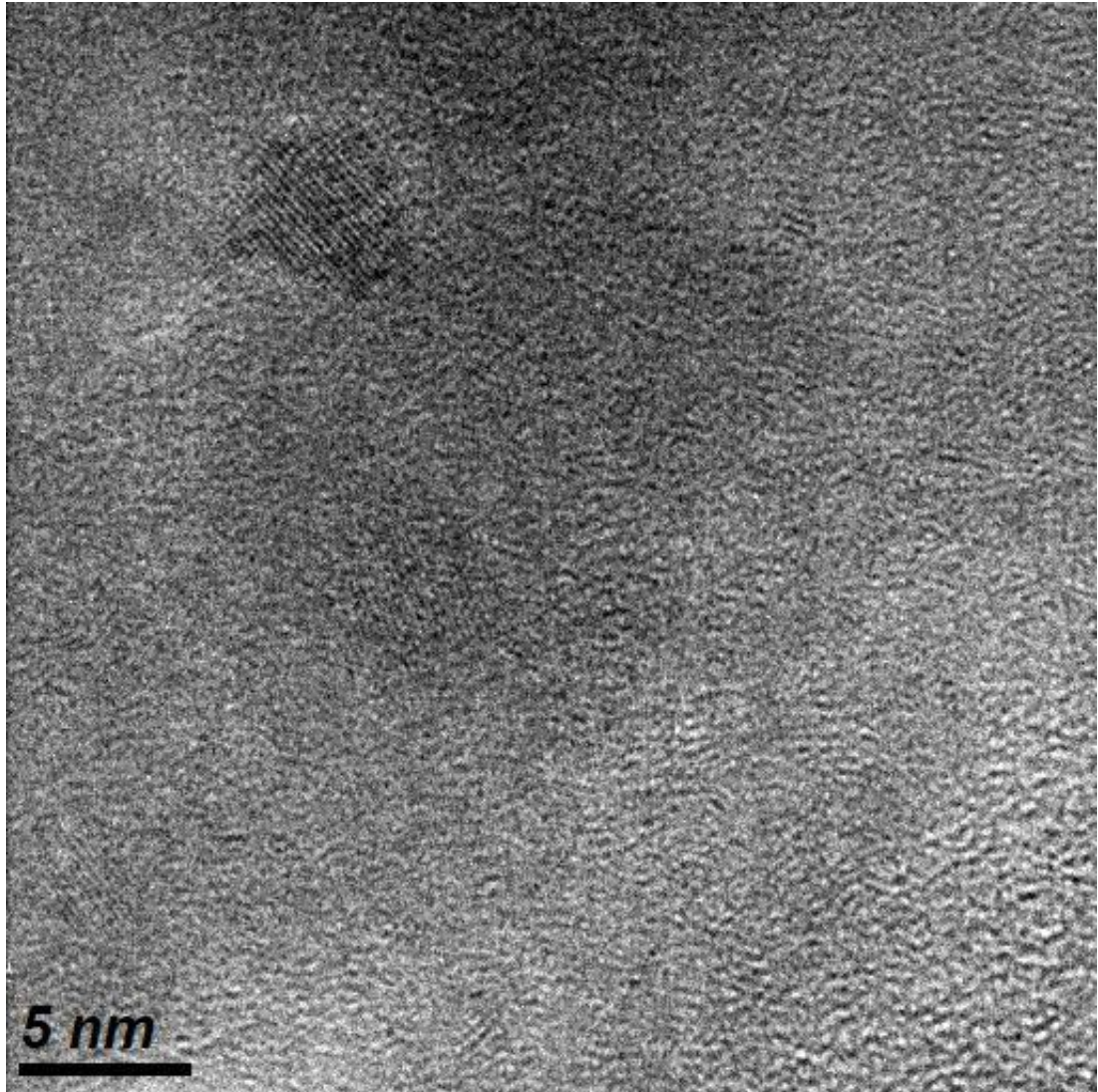
Figura R6. Nanopartículas tipo Janus (Plata/óxido de plata) obtenidas empleando el extracto de Torote

Al estar interaccionado las dos nanoestructuras regularmente una a una, a este tipo de bipartícula comúnmente se le llama nanopartícula “Janus” o “tipo Janus”. Las nanopartículas Janus tienen un gran número de aplicaciones y vienen en la mayoría de los casos a complementar las aplicaciones comúnmente conocidas de los nanocompuestos por separado. Es decir, al tener dos nanoestructuras conformadas por diferentes metales o en este caso metal/óxido-metal se tienen propiedades físicas de ambos compuestos en una región dimensional delimitada por pocos nanómetros. Esto es, las propiedades bactericidas de la plata nanoestructurada, así como las propiedades termoquímicas del óxido de plata se encuentran en una sola partícula. La unión de dos materiales en una misma partícula presenta capacidad para ser funcionalizada en una de las dos fases por diferentes moléculas, polímeros, compuestos orgánicos e inorgánicos. En algunos casos la presencia simultánea de los dos materiales en las nanopartículas Janus pueden ser diseñadas con capacidades hidrofóbicas diferentes y generar tensoactivos de alta eficiencia.

Por otro lado, este tipo de nanopartículas pueden fabricarse logrando obtener dos componentes con propiedades bactericidas sobre un amplio rango de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas. En el caso de nanopartículas Janus conformadas por oro/plata, se obtendría un nanocompuesto con alta capacidad bactericida y capacidad de detección de células cancerígenas simultáneamente. Otras aplicaciones destacables de las nanopartículas Janus son su desarrollo en micromotores. En los últimos años micromotores han sido desarrollados basándose en partículas cuya simetría estructural puede considerarse con dos o más fases. Las nanopartículas Janus al ser partículas anisotrópicas (es decir presentan diferentes propiedades y comportamiento dependiendo la dirección con que se analice) pueden presentar un gradiente local o campo asociado, que suspendidas en una solución adecuada como ciertos tipos de combustible pueden generar movimiento propio. El mecanismo del motor Janus consiste regularmente en una reacción química que se efectúa solo en una de las fases o regiones de un tipo de compuesto. Esta reacción de descomposición produce la fuerza para generación de movimiento de los nanomotores. Metales como el platino son ampliamente usados en estos tipos de nanomotores.

Al emplear el extracto de la planta de gobernadora, observamos muy poca formación de nanopartículas. Sin embargo, planos cristalinos bien definidos fueron encontrados en partículas que poseen un tamaño a 5 nm como se observa en la figura R7. La distancia interplanar corresponde a valores cercanos a 2.35 Å que pueden ser asociadas a nanopartículas de plata. Respecto a los otros extractos empleados en este trabajo podríamos decir que tiene menor capacidad de reducción el extracto de gobernadora.

a)



b)

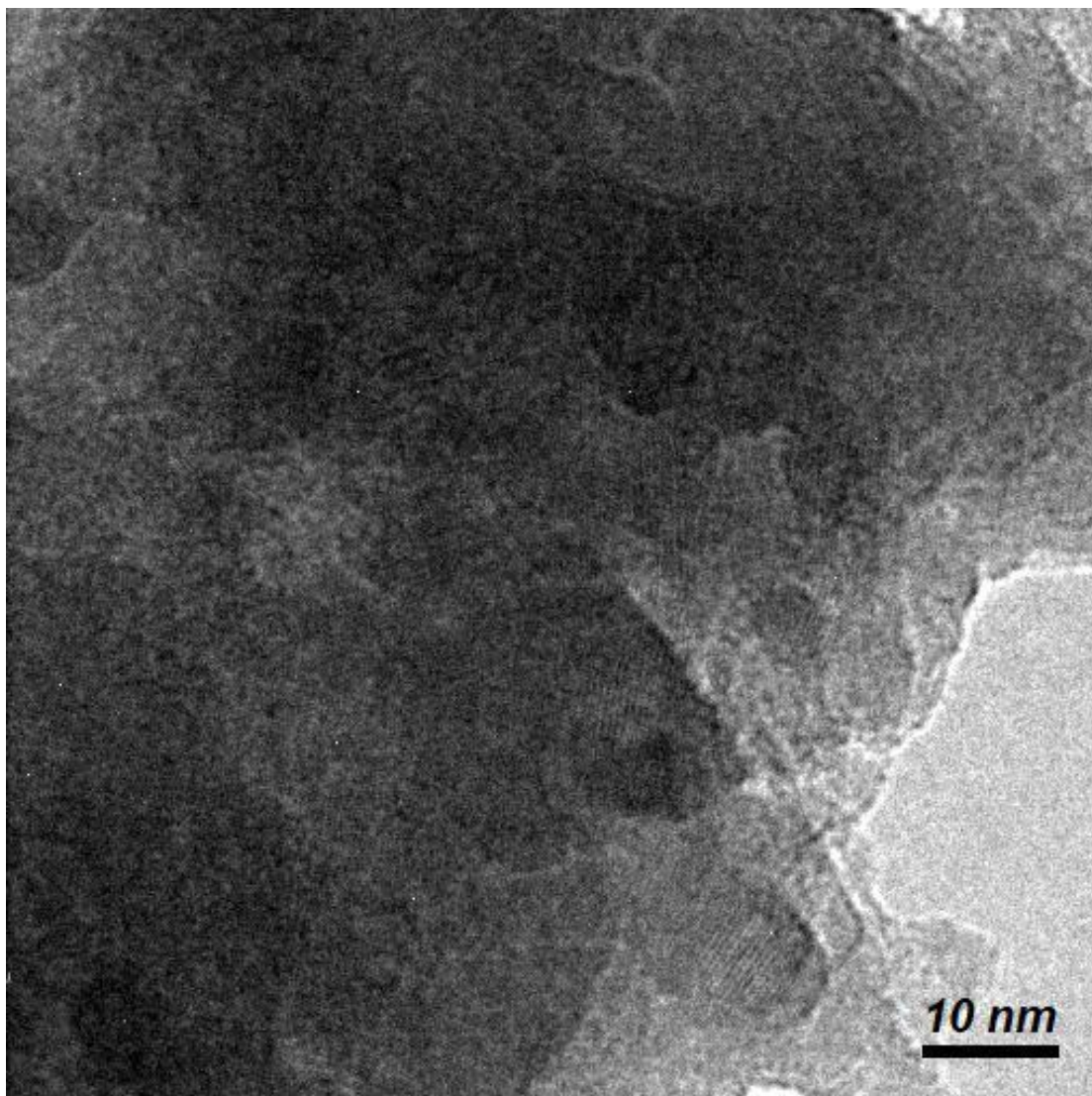


Figura R7. Nanopartículas de plata obtenidas empleando el extracto de gobernadora: a) Región 1 y b) Región 2.

El bajo contenido de almidones y ácido ascórbico, suponemos son los responsables de la poca actividad reductora, que se manifiesta en la poca población de nanopartículas obtenidas sobre el extracto de la planta. Sin embargo, estas presentaron buena estabilidad y poca aglomeración. Posiblemente al modificar algunos parámetros macroscópicos del proceso de síntesis puedan obtenerse mejores resultados.

Grafeno-nanopartículas de plata

El objetivo principal de incorporar el grafito al proceso de síntesis de nanopartículas es para propiciar la exfoliación de láminas de grafeno y la funcionalización entre nanoestructuras metal/semiconductor. Cabe resaltar que no todos los extractos presentaron una funcionalización adecuada. En el caso del extracto de torote la funcionalización fue efectuada de manera favorable. Las láminas de grafeno fueron exfoliadas en pocas unidades mostrando una leve tonalidad gris. La exfoliación de las láminas de carbono se lleva a cabo cuando algunos componentes moleculares del extracto se adhieren a la superficie y a los lados de las láminas, favoreciendo en una primera etapa el incremento en la distancia interlaminar. Posteriormente empieza el desprendimiento grupal de varias laminas hasta quedar grupos de pocas unidades, constituyendo lo que conocemos como pocas láminas de grafeno. Teóricamente se ha demostrado que pequeñas impurezas en láminas de grafeno propician la capacidad de funcionalización. [65] Aunque diversos componentes moleculares o grupos funcionales de los extractos pueden interactuar como ligandos en la superficie del grafeno y permitir la funcionalización con las nanopartículas (Figura R8).

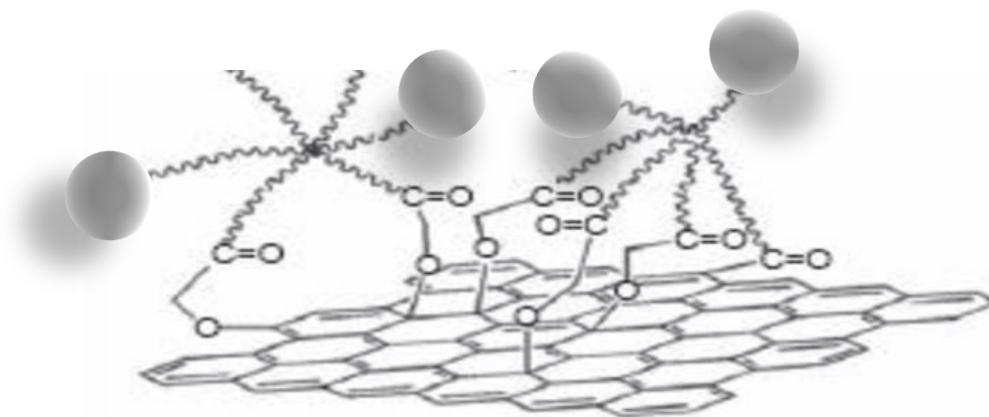
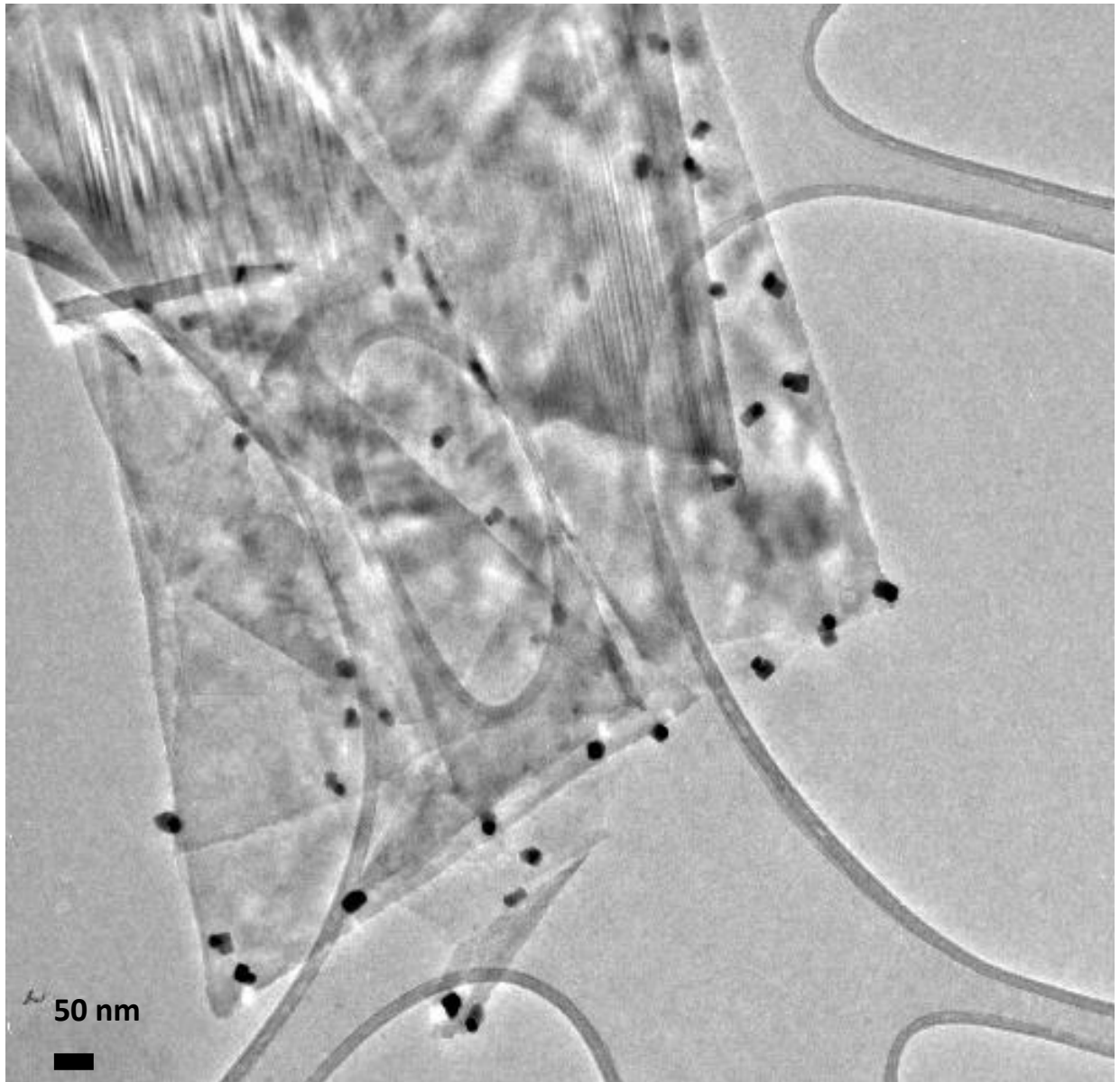


Figura R8. Esquematación de la interacción grafeno-ligandos-nanopartículas.

Al emplear el extracto de torote papelillo observamos nanopartículas de forma rectangular adheridas en la superficie de grafeno. Algunas nanopartículas presentaron propiedades de adhesión en los contornos de las láminas. Las nanopartículas de plata exhibieron muy buena dispersión y un tamaño aproximado a 30 nm como se observa en la figura R9. Se

observan láminas sobrepuestas con tamaños que oscilan entre cientos de nanómetros y pocas unidades de micras.

a)



b)

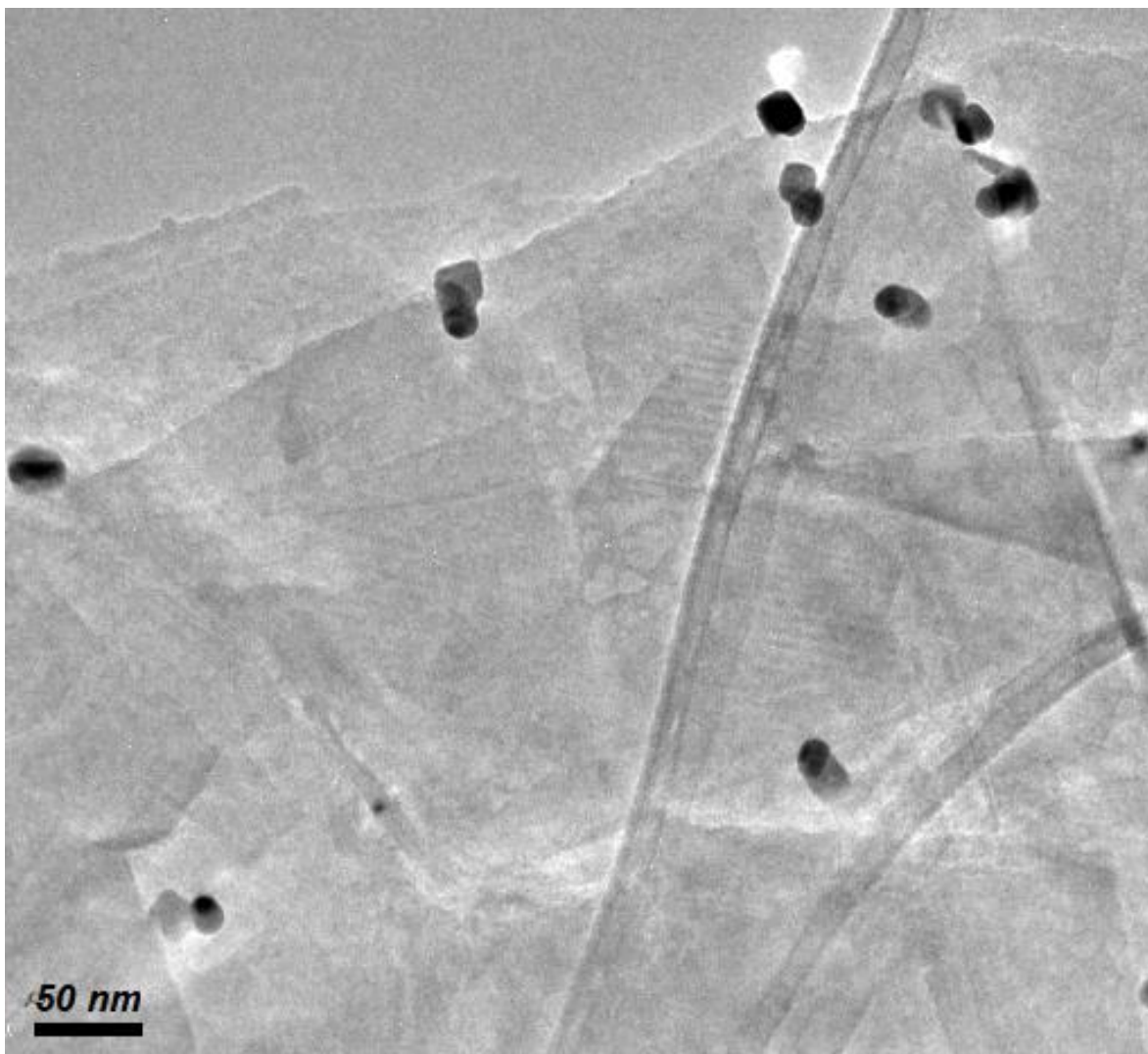


Figura R9. Láminas de grafeno funcionalizadas en la orilla con Nanopartículas de plata empleando el extracto de Torote: a) Región 1 y b) Región 2.

La funcionalización de láminas de grafeno con nanopartículas de plata viene a unificar dos tipos de aplicaciones totalmente diferentes (solo por mencionar algunas) en un solo nanocompuesto. El grafeno por un lado un material altamente resistente con capacidad de conductividad eléctrica al nivel de superconductor y por otro lado las nanopartículas de plata con propiedad bactericida altamente estudiada y comprobada. Por otro lado, este

nanocompuesto ha sido probado por otros autores como amplificador del espectro Raman, logrando aumentar la intensidad de las bandas vibracionales asociadas a diferentes moléculas de prueba en un orden de magnitud de hasta 10^{12} . [66]

Complementariamente, Raghava y colaboradores han desarrollado supercapacitor electroquímico y sensor a base oxido de grafeno recubierto con nanopartículas de plata. Dichas películas presentaron propiedades de conductividad con la cualidad de ser transparentes. Este tipo de resultados son muy prometedores en la fabricación y desarrollo de dispositivos electrónicos. Por otro lado, Luechinger y colaboradores recubrieron nanopartículas de cobre con capas protectoras de grafeno para diseñar un nanopolvo metálico con capacidad para funcionar en solución acuosa como tinta en impresoras para inyección. [67] Con esto se logra obtener patrones impresos con alta conductividad para diseño de circuitos electrónicos, aplicable para baja intensidad de corriente. Este resultado logra reemplazar a nanopartículas de alto costo como nanopartículas de oro potencializando su uso con fines industrializables. Si para este tipo de resultados adicionalmente consideramos que pueden ser obtenidos por síntesis verde, los resultados serían más impactantes al prescindir el uso de reactivos altamente contaminantes. Se reducirían los altos costos de obtención y se reemplazarían los reactivos por productos orgánicos disponibles en nuestra localidad.

Propiedades ópticas de grafeno funcionalizado con nanopartículas de plata.

Espectros de Ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros de absorción mostrados a continuación corroboran la existencia de nanopartículas de plata y grafeno en la mayoría de los casos. Las nanopartículas metálicas presentan bandas de absorción asociadas con oscilaciones colectivas de electrones en la superficie. A esta banda se le conoce como resonancia del plasmon de superficie. Dichas bandas se posicionan regularmente entre 200nm-800nm en el espectro UV-Vis. Cada metal tiene una posición relativamente específica, el corrimiento de dicha banda o el cambio de posición de izquierda o derecha está relacionado con el tamaño y morfología de las nanopartículas.

Analizamos el espectro de absorción del extracto de torote antes y después de incorporar las soluciones precursoras de nanopartículas y el grafito. En el espectro de absorción que incluye únicamente el extracto, este se observan bandas de absorción asociadas a los componentes naturales que constituyen el extracto, como: azufre, magnesio, trazas diversas, hierro, silicio, aluminio, etc. Regularmente todas estas contribuciones para cada extracto se unifican en una o dos bandas. Como se observa en la figura R10 para el caso del Torote se observan dos bandas en 267 y 320 nm (línea roja). Después de la incorporación del grafito, nitrato de plata o precursor de nanopartículas de plata las bandas mencionadas anteriormente desaparecieron y dan lugar a la aparición de dos bandas una centrada aproximadamente en 264 nm y otra en 412 nm (línea negra). La banda centrada en 264 nm es asociada al grafeno [68]. La banda centrada en 412 nm se atribuye a la resonancia del plasmon de superficie en nanopertículas de plata.

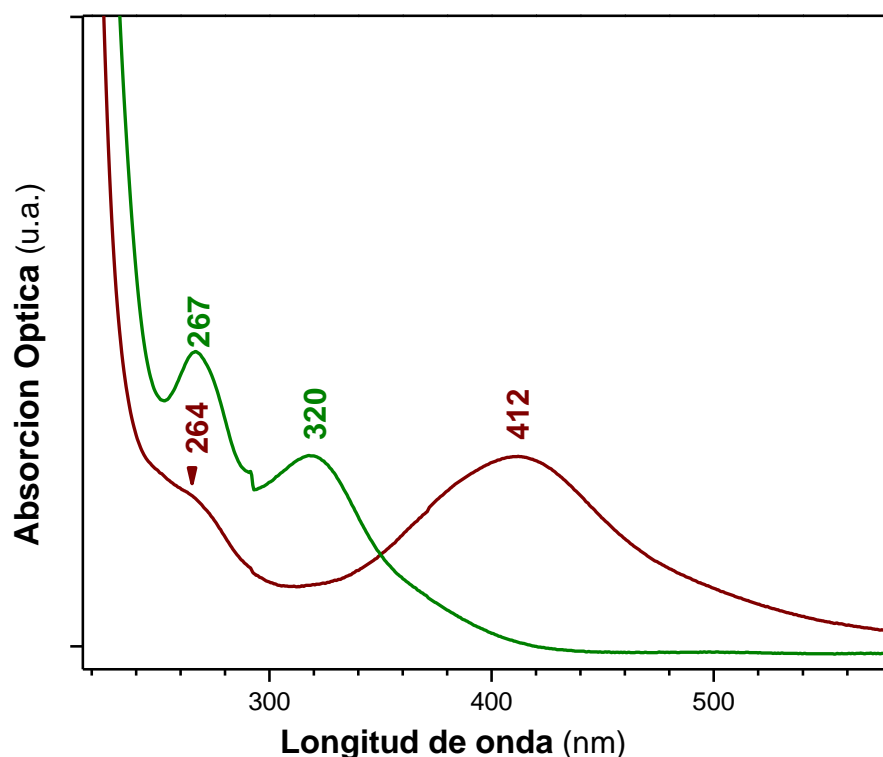


Figura R10. Espectro de absorción del extracto de Torote (línea negra) y extracto después sintetizar el grafeno y nanopartículas de plata (línea roja).

Al emplear el extracto de gobernadora solo se observa la banda asociada con los componentes orgánicos de dicho extracto ubicada en 268 nm. No se observa la banda asociada con la resonancia del plasmón de superficie ni alguna banda asociada con la obtención de nanomateriales gráfiticos. Como se mencionó anteriormente en los resultados estructurales obtenidos por microscopía electrónica de transmisión, las nanopartículas detectadas representaban un número muy limitado. Este repercutió en la aparición de la banda asociada a la resonancia del plasmón. En la figura R11 se observa el extracto de gobernadora (línea negra) y el extracto después de efectuar el proceso de síntesis con los precursores de nanopartículas de plata y grafeno.

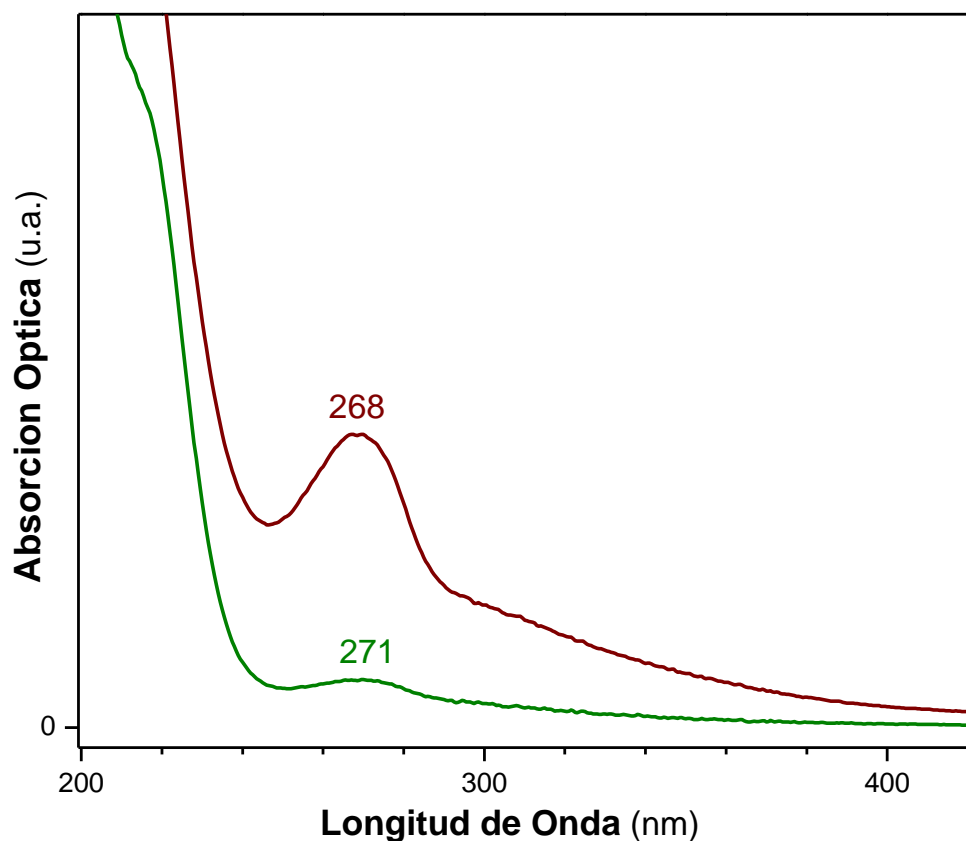


Figura R11. Espectro de absorción del extracto de Gobernadora (línea negra) y extracto después sintetizar el grafeno y nanopartículas de plata (línea roja).

Al emplear el extracto de Sangregado obtuvimos nanopartículas de plata con porosidades según lo mostrado por microscopía electrónica de transmisión. Al analizar las propiedades ópticas de absorción de dichas partículas encontramos una banda de absorción asociado a la resonancia del plasmón de superficie ubicado en 390 nm. Adicionalmente, se observa un hombro ubicado en 214 nm. En otros reportes este tipo de bandas es asociada a puntos cuánticos de carbono, es decir nanopartículas de carbono. Este tipo de resultados dan pie a enfocarse para un esclarecimiento más profundo y detallado de dichas propiedades estructurales y ópticas

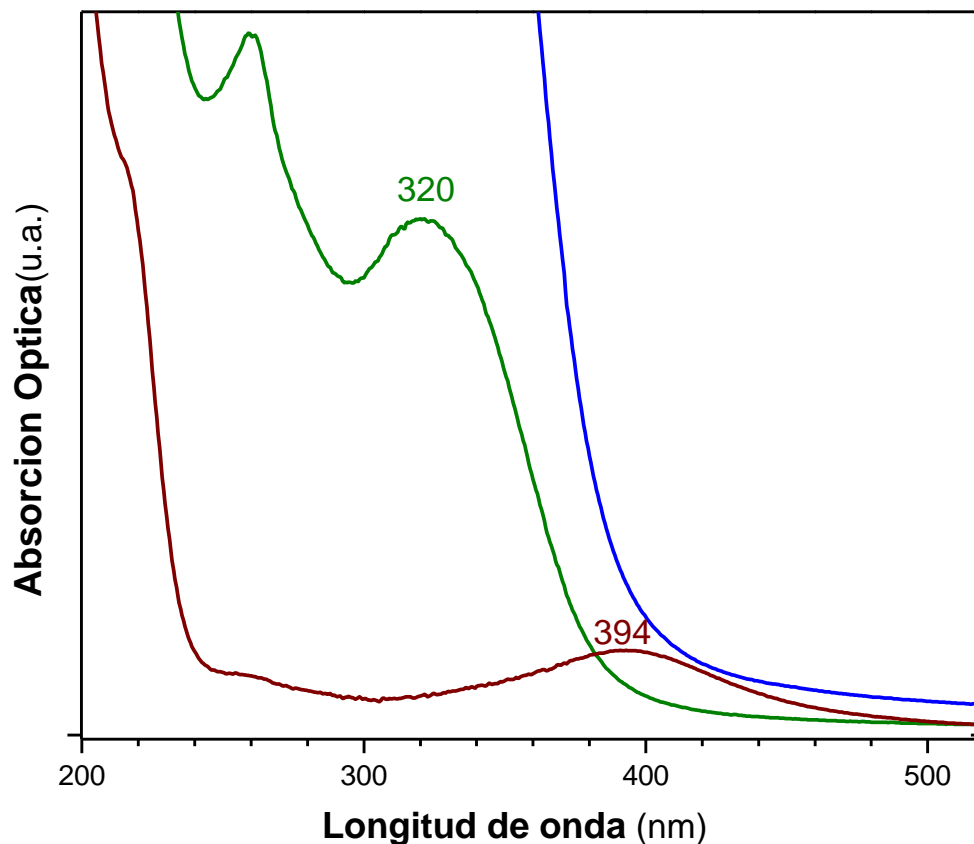
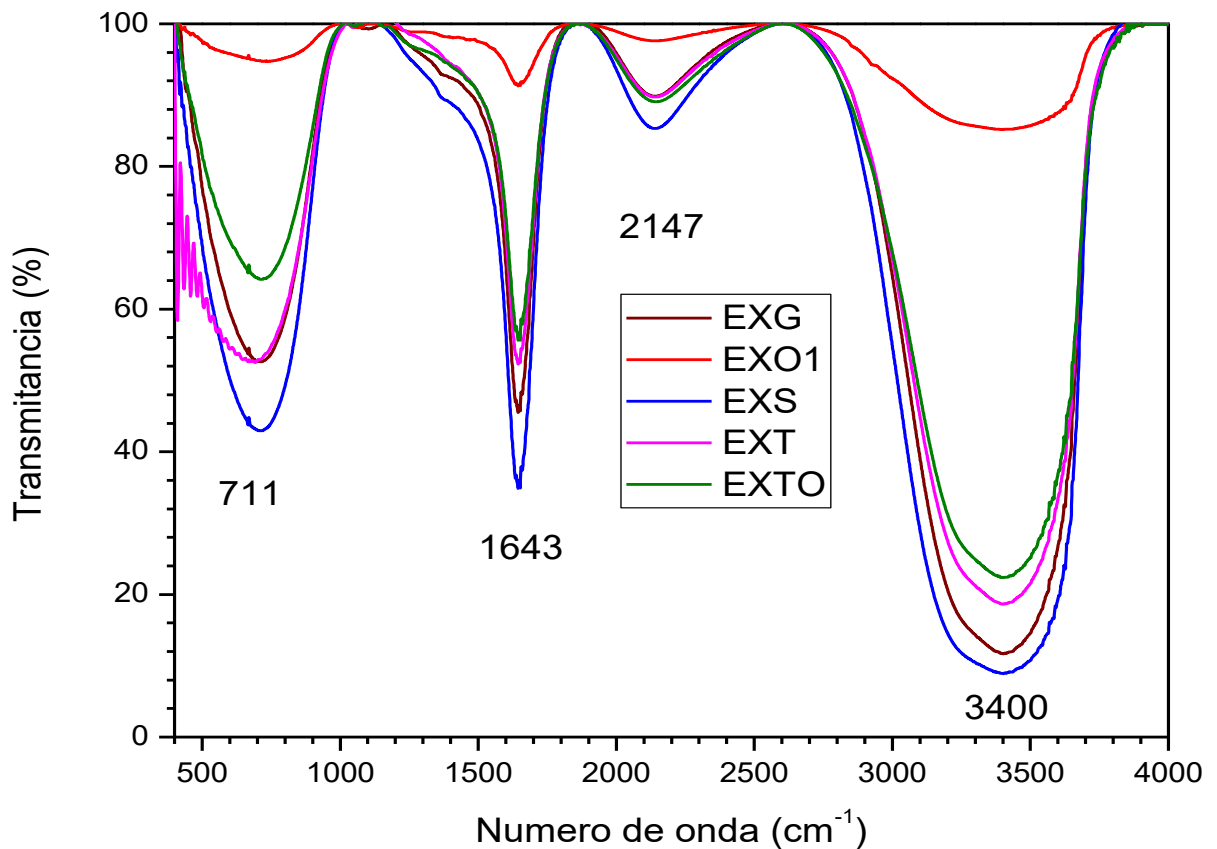


Figura R12. Espectro de absorción del extracto de Sangregado (línea negra), Espectro de absorción del extracto de Sangregado disuelto (línea roja) y extracto después sintetizar el grafeno y nanopartículas de plata (línea verde).

Espectros de FTIR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier)

Las propiedades vibracionales de los extractos antes y después de la incorporación de los precursores de nanoestructuras. Fueron analizados por FTIR, como es bien sabido bandas vibracionales asociadas con nanopartículas metálicas no son detectables en esta región del espectro vibracional. Sin embargo, no se observan nuevas bandas vibracionales solo ligeros incrementos o decrementos para cada extracto. Las bandas detectadas en 711, 1643, 2147 y 3400 cm^{-1} , son asociadas a los componentes orgánicos de los extractos.

a)



b)

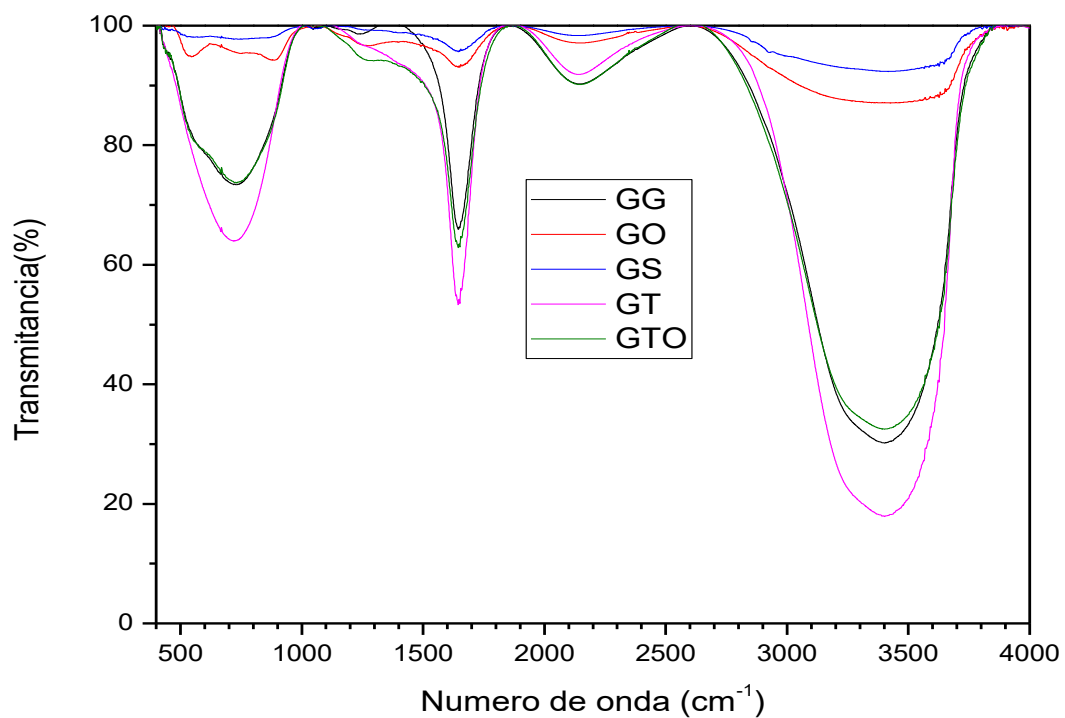


Figura R13. Espectro FTIR de los extractos empleados: a) antes de incorporar los precursores y b) después de incorporar los precursores de nanoestructuras.

Conclusiones:

Con los métodos de síntesis verde planteados se lograron obtener materiales nanoestructurados. Nanopartículas de plata fueron obtenidas con tamaños que oscilan entre los 30 nm-300nm aproximadamente. Estructuras de grafeno constituidas por pocas láminas fueron obtenidas con dimensiones del orden de 1 μ m. Al emplear el extracto de la planta de nopal se obtuvieron aglomerados constituidos por partículas de plata inferiores a 50 nm. Los aglomerados presentaron buena distribución y capacidad de autoensamblaje, estos se encontraron integrados por un número de unidades de decenas de partículas de plata. Al emplear el extracto de Tepehuaje se obtuvieron nanopartículas de tamaño predominante que supera los 200 nm. En este caso se observaron aglomerados del orden de micras con alta estabilidad, estos se encontraban formados por cientos de nanopartículas de plata. El extracto de Sangregado mostro cualidades especiales al obtener partículas porosas con tamaños que alcanzan los 50 nm. Resultado altamente competitivo con métodos de síntesis convencionales, incluso competitivo con otros métodos de síntesis verde. En contraparte el extracto de gobernadora no mostró buena capacidad de reducción de iones de plata, así como tampoco no mostro capacidad alguna para exfoliar grafito. Por otra parte, el extracto de torote papelillo mostró gran capacidad de reducción, estabilización y exfoliación. Este extracto mostro capacidad no solo para reducir iones de plata sino capacidad para formar nanopartículas bimetálicas tipo Janus de plata/óxido de plata, así como nanopartículas tipo cubicas. Todas estas fueron estabilizadas sobre láminas de grafeno. Dichas partículas presentaron afinidad sobre el contorno de las láminas de grafeno, ya que en la mayoría de los casos se encuentran adheridas al contorno de las láminas. Para las nanopartículas de plata estudiadas se encontró evidencia de la resonancia del plasmón de superficie ubicado entre 390-420 nm en el espectro de absorción UV-Vis. Complementariamente se detectaron bandas de absorción centradas en 214 y 264 nm asociadas con la presencia de grafeno, reafirma lo obtenido en TEM.

Los resultados obtenidos en este trabajo son altamente competitivos con cualquier método de síntesis reportado en la actualidad. Este método puede ser generalizado

para otros tipos de metales. Los nanomateriales sintetizados pueden ser aplicados en áreas de estudio como: electrónica, óptica, medicina, biotecnología, etc.

Referencias.

1. The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 , H. W. Kroto, *Nature* 329 (1987) 529–531
2. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Sumio Iijima & Toshinari Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603–605
3. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401
4. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future, Yoram Oren, *Desalination* 228 (2008) 10-29
5. Antimicrobial Electrospun Biopolymer Nanofiber Mats Functionalized with Graphene Oxide–Silver Nanocomposites, Andreia F. de Faria, François Perreault, Evyatar Shaulsky, Laura H. Arias Chavez, and Menachem Elimelech *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (23), pp 12751–12759
6. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. Wonbong Choi, Indranil Lahiri, Raghunandan Seelaboyina & Yong Soo Kang, *Journal Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35 (2010) 1
7. Castro-Beltrán A., et. al. Obtención de grafeno mediante la reducción de óxido de grafito. *Ingenierías* 24, (pp34-42) (2011)
8. L. Farias Cepeda, J. D. Flores Oyervides, L. Rosales Marines, A. Sánchez Galindo, L. I. López Pópez, *Grafeno, el material del futuro*, *Ciencia cierta*, #50 (2017) 1-7
9. C. J. Saldivar Larré, *El grafeno. Propiedades y aplicaciones.*, Nombre de revista, # Volumen (Año) 8-16
10. A. Castro Beltran, S. Sepúlveda Guzmán, W. J. De la Cruz Hernández, R. Cruz Silva, *Ingenierías*, Vol. XIV #52 (2011), 34-42
11. Méndez Medrano, Ma., y H. C. Rosu, y L. A. Torres González. "Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono". *Acta Universitaria*, vol. 22, no. 3, 2012, pp. 20-23. Editorial Universidad de Guanajuato.
12. J. M. D. Tascón, *Materiales de carbono: estructuras y formas*, *Óptica pura*, 40 (2007) 149-159

13. Pei, S. & Cheng, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* N. Y. Vol. 50 (2012), 3210–3228
14. Torres-Silva, H., y J.L. López-Bonilla. 2011. "Aspectos quirales del grafeno". *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería* 19 (1): 67-75
15. C. Bautista Flores, R. Y. Sato Berrú, D. Mendoza López, Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman, *Mundo nano*, Vol. 6 #11 (2011) 29-39
16. Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva IV, & Geim AK, *Science*, Vol. 335 #6067 (2012) 442-444
17. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, Vol 321(5887) (2008) 385-388
18. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, Vol 306(2004) 666–669
19. K. GEIM, A.; KIM, P. (2008). "Grafeno". *Investigación y ciencia*, núm. 381: pág. 54-61.] [13 Kuila T, Bose S, Mishra A, Khanra P, Kim N, Lee J. Chemical functionalization of gra- phene and its applications. *Progress in Materials Science* (2012) 1061–1105
20. Bozzi Maurizio, et Al. Applications of Graphene at Microwave Frequencies, *Radioengineering*, Vol. 24 (2015) 661-669
21. Shih Chih-Jen et Al. Bi- and trilayer graphene solutions, *Nature Nanotechnology*, Vol. 6 (2011) (439-445)
22. Kumar Anurag, et Al. Synthesis and Applications of Graphene for Energy Devices *Journal of Energy and power reserch*, Vol. 1 (2011) 1-17
23. Chen Wufeng, Yan Lifeng, Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure, *Nanoscale*, Vol. 2 (2010), 559–563
24. Bozzi Maurizio, et Al., Applications of Graphene at Microwave Frequencies, *Radioengineering*, Vol. 24 (2015) 661-669
25. Solonaru A. M., et Al., Water-soluble polyaniline/graphene composites as materials for energy storage applications, *Express Polymer Letters* Vol.11 (2017) 127–139
26. Famm K, Litt B, Tracey KJ, et al. Drug discovery: A jump-start for electroceuticals. *Nature*, Vol. 496 (2013) 159–161

27. Reátegui E, van der Vos KE, Lai CP, et al. Engineered nanointerfaces for microfluidic isolation and molecular profiling of tumor-specific extracellular vesicles. *Nature Communications* Vol. 9 (2018) 175.
28. Shao Y, Wang J, et Al., Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Electroanalysis* Vol. 22 (2010) 1027–1036.
29. Singh Virendra, et Al., Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, Vol. 56 (2011) 1178–1271
30. Vlassiuk Ivan et Al. Large-scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene, *Carbon*, Vol. 54 (2013) 58-67
31. Janowska Izabela et Al. Microwave Synthesis of Large Few-Layer Graphene Sheets in Aqueous Solution of Ammonia, *Nano Research*, Vol. 3 (2010) 126-137
32. Xiuqi Fang, et Al, Role of substrate temperature at graphene synthesis in an arc discharge, *Journal of Applied Physics*, Vol. 118(2015), 103304
33. Stankovich Sasha, et Al., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, Vol. 45 (2007) 1558–1565
34. Bernal M. Mar, Pérez Emilio M. One-Pot Exfoliation of Graphite and Synthesis of Nanographene/Dimesitylporphyrin Hybrids, *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 16 (2015) 10704-10714
35. Sakthipandi k, Selvam M, Synthesis and characterization of electrochemically-reduced graphene, *Bulletin of materials science*, Vol. 36 (2013) 1315–1321
36. Structural and electronic properties of graphene oxide for different degree of oxidation, C. Vacacela Gomez, E. Robalino, D. Haro, T. Tene, P. Escudero, A. Haro, J. Orbe, *Materials Today: Proceedings* 3 (2016) 796 – 802
37. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, Yanwu Zhu Shanthi Murali Weiwei Cai Xuesong Li Ji Won Suk Jeffrey R. Potts Rodney S. Ruoff, *Advanced Materials* Volume 22, Issue 35
38. Lu, Z.; Hou, D.; Meng, L.; Sun, G.; Lu C.; Li, Z. Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/ carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties. *RSC Advances*, Vol. 5 (2015), 100598–100605
39. Ji Chen, et Al, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon*, Vol. 64 (2013) 225 – 229

40. Staudenmaier, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1898, 31, 1481–1487.
41. Alam Syed Nasimul, et Al, Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO), Graphene Vol. 6 (2017) 1-18
42. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants, K.K.H. De Silva, H.-H. Huang, R.K. Joshib, M. Yoshimura, Carbon 119 (2017) 190-199
43. Rajabi Hamid Reza, Deris Hoda and Faraji Hame Sadat, A Facile and Green Biosynthesis of Silver Nanostructures by Aqueous Extract of Suaeda Acuminata after Microwave Assisted Extraction, Nanochem Res, Vol. 2 (2016) 177-182
44. Zhang Tong, et Al. Synthesis of Silver Nanostructures by Multistep Methods, Sensors, Vol. 14 (2014) 5860-5889
45. Buntar V, Weber HW, Magnetic properties of fullerene superconductors, Superconductors Science and Technology, Vol. 9 (1996) 599–615] [39 Yang Xinlin, et Al. Fullerene–biomolecule conjugates and their biomedical applications, International Journal of Nanomedicine, Vol 9 (2014) 77–92
46. Roy Swarup, Das Kumar Tapan, Plant Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles-A Review, International Journal of Plant Biology & Research, Vol 3 (2015) 1044-1055
47. Silva-de-Hoyos L. E. et Al, Silver nanoparticles biosynthesized using Opuntia ficus aqueous extract, Superficies y Vacío, Vol. 25 (2012) 31-35
48. Acevedo, et al., Cytotoxic and Anti-inflammatory Activities of Bursera species from Mexico, Journal of Clinical Toxicology, Vol. 5 (2015) Issue 1
49. Olmedo-Juárez et al., Extractos de Lysiloma acapulcensis en la digestividad y fermentación ruminal de una dieta para ovinos, Ecosistemas y recursos agropecuarios, Vol. 5 (2015) 73-182
50. Covarrubias Gordillo Carlos A., et Al., Nanocompuestos a base de polímeros y dispersos y nanofibras de carbono, Revista Iberoamericana de Polímero, Vol. 14 (2013) 108-116

51. Aldo R. Boccaccini, Melek Erol, et al. Polymer/bioactive glass nanocomposites for biomedical applications, *Composites Science and Technology*, Vol. 70(2010) 1764-1811
52. Henriette M.C. de Azeredo, et Al., Nanocomposites for food packaging applications, *Food Research International*, Vol 42 (2009), 1240–1253
53. Silverio Hernández Moreno, et Al., Applications of Nanocomposites in Architecture and Construction, *Contexto*. Vol. 11(2017), 63-75
54. Surface and interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes. IX. The effect of homopolymer and copolymer structures on surfactant mobility in Sty/BA lattices, B.-J. Niu, Marek W. Urban, *Journal of Applied Polymer Science* Volume 56, Issue 3
55. Poovathinthodiyil Raveendran, Jie Fu, and Scott L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125 (46), 13940–13941
56. Auto-associative amphiphilic polysaccharides as drug delivery systems, Leila N. Hassani, Frédéric Hendra, Kawthar Bouchemal, *Drug Discovery Today* 17 (2012) 608-614
57. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications, Hidenori Otsukaa, Yukio Nagasaki, Kazunori Kataoka, *Advanced Drug Delivery Reviews* 64 (2012) 246-255
58. A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch, N. Vigneshwaran, R. P. Nachane, R. H. Balasubramanya and P. V. Varadarajan, *Carbohydrate Research* 341 (2006) 2012-2018
59. Ludwig K. Limbach, Yuchun Li, Robert N. Grass, Tobias J. Brunner, Marcel A. Hintermann, Martin Muller, Detlef Gunther, Wendelin J. Stark, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 9370-9376
60. Halamoda-Kenzaoui et al. *J Nanobiotechnol* 48 (2017) 15
61. Ho Yeon Son, Dong Jae Lee, Jun Bae Lee, Chun Ho Park, Mintae Seo, Jihui Jang, Su Ji Kim, Moungh Seok Yoon and Yoon Sung Nam, *RSC Adv.*, 4 (2014) 55604
62. Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy, Piyali Bhanja Asim Bhaumik, *Fuel* 185 (2016) 432-441
63. Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials—A short review R. Jayakumar, Deepthy Menon, K. Manzoor, S. V. Nair, H. Tamura, *Carbohydrate Polymers* 82 (2010) 227-232
64. Three-dimensional patterning and morphological control of porous nanomaterials by gray-scale direct imprinting, Judson D. Ryckman, Yang Jiao & Sharon M. Weiss, *Scientific Reports* volume 3, Article number: 1502 (2013)
65. Chemical Functionalization of Graphene with Defects, D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *Nano Lett.*, 2008, 8 (12), pp 4373–4379

66. Graphene Dendrimer-stabilized silver nanoparticles for detection of methimazole using Surface-enhanced Raman scattering with computational assignment Tawfik A. Saleh, Mutasem M. Al-Shalalfeh and Abdulaziz A. Al-Saadi, *Sci Rep.* 2016; 6: 32185
67. Graphene-stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low-cost ink-jet printable electronics, Norman A Luechinger, Evagelos K Athanassiou and Wendelin J Stark, *Nanotechnology* 19 (2008) 445201
68. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid, Zhang Jiali, et al, *The Royal Society of Chemistry*, (2010) Vol. 46 (1112-1114)