UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE

MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"Síntesis y caracterización de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas de bismuto"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A

Selene Rubí Islas Sánchez

MÉXICO, D.F. 2009

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Jesús Gracia Fadrique
Vocal	M. en C. María Asunción Castellanos Román
Secretario	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
1er suplente	Profa. Josefina Adriana Verdejo Coss y León
2do suplente	Dr. Anatoli Konstantinovich Iatsimirski

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

División de Estudios de Postgrado

Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesora

_____
Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustentante

_____
Selene Rubí Islas Sánchez

Dedicatoria

A mis Padres

Carlos Islas Sánchez y María Salome Sánchez Espinoza

Y a mis hermanos

Selim y Silvia

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de estudiar, por brindarme esta oportunidad y la mejor experiencia en todos los sentidos.

A la Dra. Silvia Elena Castillo Blum por su apoyo, su confianza y su cariño, muchas gracias.

A mis sinodales el Dr. Jesús Gracia Fadrique y M. en C. María Castellanos Román, por su tiempo y aportaciones.

A Dr. David Díaz por su asesoría, aportaciones, consejos y tiempo.

A la Dra. Patricia Santiago, al Fís. Luis Rendón y a Iván Puente por su apoyo en microscopía electrónica.

A la Q. Cecilia Salcedo Luna por su apoyo en la caracterización por Difracción

Al proyecto PAPIIT IN101009 a poyo económico para la realización de este trabajo.

A mis amigos del laboratorio 214 Xiomara, Yolia, Hiram, Isadora, Sandra Zepeda, Amalric, Katze y Sandra por todos los momentos tan amenos, por las risas y por brindarme su amistad.

A los compañeros del laboratorio 213, el Dr. Inti Zumeta Dubé, M en C. Maiby Valle Orta, M. en C. Donají Velasco Arias, Dra. Rita Patakfalvi y I.Q. Coraabdi Pérez Luna, por sus comentarios y apoyo.

A Biol. Patricia Fierro por su apoyo técnico para la realización de esta tesis.

A mis mejores amigos de la facultad Georgina, Antonio y Ahmed.

A mis amigos de la facultad Jesús Contreras, Poncho Cruz, Paola Arévalo, Gerardo, Jesica, Kika, Daniel Talancón, Alejandro, Uriel, Edgar, Paulina, Esteban, Rebeca, karla por compartir su tiempo, por todo lo vivido, las fiestas y su amistad

A mis amigos de primer semestre Lety, Rogelio, Edgar y Manuel.

A mis amigas ñoñas Dina, Eve y Reyna, por sincera amistad y buenos consejos.

A Ibett Hernández Rossano gracias por ser mi amiga por tanto tiempo, porque la distancia nunca nos alejó y nuestra amistad perdure por siempre.

A Victor Hugo Ortiz Iturbe gracias por todo.

Índice

1.Introducción 1
2.Antecedentes 3
2.1 Bismuto 3
2.1.1 Propiedades físicas y químicas 4
2.1.2 Aplicaciones 7
2.1.3 Obtención 7
2.1.4 Efectos del bismuto sobre la salud 8
2.1.5 Efectos ambientales del bismuto 8

2.2 Teoría de bandas 9

2.3 Nanopartículas 14
2.3.1 Propiedades 16
2.3.2 Nanopartículas metálicas 18
2.3.3 Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas de bismuto 20

2.4 Coloides 22
2.4.1 Estabilidad de las dispersiones coloidales 26
2.4.2 Agentes modificadores de superficie 27
Referencias 30
3. Planteamiento del problema y objetivos 33
4. Parte experimental 35
Referencias 40
5. Resultados y discusión 41
Referencias 62
6. Conclusiones 63
7. Anexos
Anexo a : Ecuación Debye-Scherrer 64
Referencias 64
Anexo b: Técnicas de caracterización 65
Referencias 70

Abreviaturas

A = absorbancia

Å = angstrom (10^{-10} m)

DMF = N,N´-dimetilformamida ($(CH_3)_2NCHO$)

E^0 = potencial estándar de reducción a 25ºC

ENH = electrodo normal de hidrógeno

en= etilendiamina

h = constante de Planck (6.62618×10^{-34} J·s)

HR-TEM = *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución)

IR = infrarrojo

λ = longitud de onda

ν= frecuencia

nm = nanómetros (10^{-9} m)

OAc= anión acetato ($(CH_3)_2COO^-$)

py= piridina

PDF= *Powder Diffraction File* (Archivo de difracción de polvos)

S/V = relación superficie/volumen

UV-Vis = ultravioleta-visible

1. Introducción

En el presente trabajo se buscaron nuevos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas de bismuto en dispersión coloidal.

México dispone de abundantes recursos minerales, es el segundo productor mundial de bismuto. Sin embargo, los esfuerzos para encontrar aplicaciones tecnológicas de este elemento y sus derivados son pocos, de tal forma que sólo se explota para su venta como materia prima. Las características que deben cumplir las dispersiones coloidales de las nanopartículas son: presentar dimensiones promedio de unos pocos nanómetros y distribuciones de tamaños estrechas, lo que implica que se debe hacer una elección juiciosa de las condiciones de reacción. Es muy importante la obtención de dispersiones con estas características para utilizar estos materiales en diversas aplicaciones.

El estudio de materiales con dimensiones nanométricas se inició a partir de 1850 con los trabajos de M. Faraday. Pero ya se empleaban desde la antigua Roma para dar color a vidrios. Así por ejemplo, el vidrio de color rojo que se fabrica en Jalisco, México, desde el siglo XIX; es un material que contiene nanopartículas de oro metálico cuyas propiedades ópticas le imprimen ese color al vidrio. Pero el verdadero impulso a la investigación de los materiales nanoestructurados, tiene más de tres décadas.

La importancia de las nanopartículas radica en la diferencia en propiedades químicas y físicas con respecto a los macrocristales. Estas diferencias han dado nuevas perspectivas a la investigación de muchos compuestos simples que creíamos conocer. Para poder comprender el mundo de las dimensiones nanométricas, debemos aprender a obtener materiales con tales dimensiones y a pesar de que son muchos y muy variados los métodos de preparación de nanopartículas, ha mostrado ser

más sencillo, reproducible y económico que la aproximación coloidal.

Para lograr los objetivos planteados en este trabajo se utilizaron disolventes orgánicos apróticos, próticos y polares cuyas características químicas y físicas permiten la estabilidad de las dispersiones coloidales. Se utilizaron dos aminas como especies modificadoras de superficie para estabilizar las nanopartículas. Para la caracterización de las dispersiones coloidales se usó básicamente espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible, para caracterizar las nanopartículas precipitadas se utilizó HR-TEM y difracción de rayos X de polvos.

Por todo lo anterior el presente trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera:

En los antecedentes se abordan tópicos relacionados con coloides, teoría de bandas, dedicándosele una sección al tema de las nanopartículas y sus características más importantes, a la respuesta óptica de las nanopartículas metálicas, así como las propiedades de los disolventes usados.

En la parte experimental se han resumido las características comunes a la síntesis de las dispersiones coloidales. Aquí también se mencionan los reactivos de partida, así como las técnicas utilizadas para la caracterización de los coloides preparados.

Con la finalidad de explicar de forma más clara la discusión y resultados se discuten en conjunto, para todas las variables de reacción. Finalmente se exponen las conclusiones de este trabajo y se agregó como anexo un resumen de las técnicas empleadas.

2.1 Bismuto

Elemento de número atómico 83 y peso atómico 208.980, símbolo, Bi. Pertenece al grupo 15 del sistema periódico, que contiene el nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio, con 5 electrones en la capa de valencia, siendo el único de esta familia que carece de formas alotrópicas y la única variedad que posee características metálicas, tanto en propiedades físicas como químicas[1]. Se conocen mucho isótopos de Bi, sólo ($^{209}_{83}\mathrm{Bi}$) es natural, sintéticos se conocen treinta y dos cuyos períodos de semidesintegración van desde menos de 44 microsegundos ($^{185}_{83}\mathrm{Bi}$) a 3,68x10^5 años ($^{208}_{83}\mathrm{Bi}$)[2].

El bismuto es el último elemento estable, es vecino del plomo en la tabla periódica, está en la frontera con los semimetales, por lo que tiene propiedades de ambos.

Exhibe muchas de las características del plomo, salvo que el bismuto es considerado no tóxico a pesar de su estado de metal pesado. Se le ha dado la clasificación de elemento "verde", la cual es otorgada únicamente a aquellos elementos o compuestos no contaminantes o compatibles con el medio ambiente, por ello podría sustituir en casi todas sus aplicaciones masivas a semiconductores hechos a base de elementos tóxicos como el Cd o Se[3].

El bismuto, era ya conocido como metal en la edad media. Su nombre original es el alemán "wismuth" en las montañas metalíferas donde se descubrió. Georgius Agricola latinizó el nombre a "bisemutum" o "bismutum", se refiere al metal como una forma del plomo y describe un método para separarlo de los metales por licuefacción. Claude Geoffrey demostró en 1753 que era diferente del plomo. Karl Scheele y Torbern Bergman descubrieron el bismuto como elemento metálico.

Se estima que la concentración de Bi en la corteza terrestre oscila entre 0,008 a 0,1 ppm. Su abundancia en la corteza terrestre es similar a la de la plata, ocupando el 73° lugar. Existe en la naturaleza en su estado nativo y se presenta con frecuencia en forma de sulfuro, llamado bismutina (Bi_2S_3), de óxido, que es la bismita u ocre de bismuto (Bi_20_3), de carbonato, la bismutita o espato de bismuto, [$3(BiO)CO_3 \cdot 5Bi(OH)_3$], eulinita ($Bi_4(SiO_4)_3$ y de sulfoteluro o tetradimita (Bi_2Te_2S).

Los yacimientos más ricos son los de China, México, Perú y Bélgica[5] (figura 1). El bismuto es un metal menor, es decir, se trata de un subproducto del refinado de metales como plomo, cobre, estaño, wolframio, plata y oro, por tanto, no es extraído por su propio valor intrínseco.

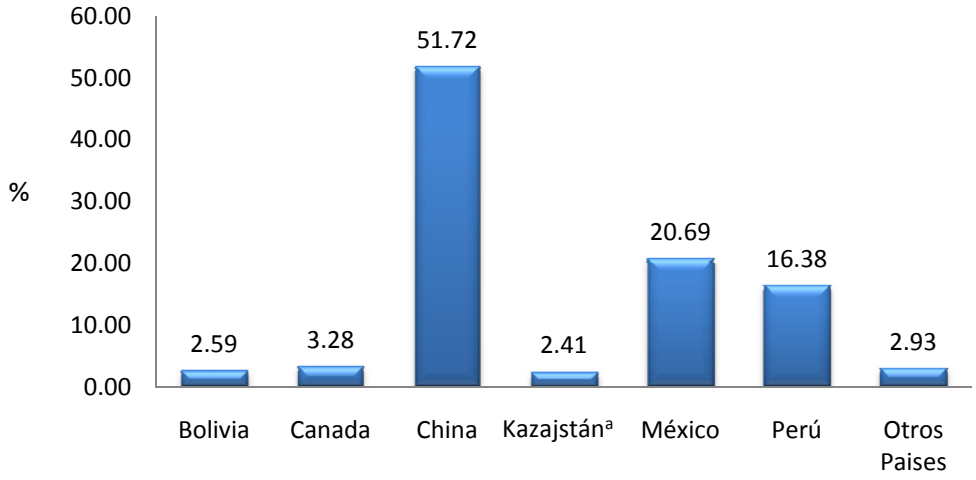


Figura 1 Producción mundial de bismuto 5800 toneladas en el 2008

2.1.1 Propiedades físicas y químicas

El Bi es un metal blanco argentino con reflejos rojizos, de densidad 9,8 g/cm^3 (figura 2). Forma cristales romboédricos grandes. No obstante, sus propiedades metálicas están poco acentuadas; así, es frágil y se

[a] País euroasiático, su territorio se divide entre Asia Central y una pequeña porción de Europa. Formó parte de la Unión Soviética hasta 1991.

puede pulverizar fácilmente. Tiene una conductividad eléctrica menor que la de cualquier metal, excepto el mercurio, y está decrece bajo la acción de un campo magnético.

Figura 2 Bismuto

El metal presenta una alta resistividad térmica y presenta el efecto Hall[b] más alto de todos los metales. Tiene un comportamiento electrónico altamente anisotrópico, masa efectiva pequeña y alta movilidad electrónica. De acuerdo con la teoría de bandas se sabe que existe un pequeño traslape entre la banda de valencia y la banda de conducción del bismuto, propiedad que podemos relacionar con la conductividad.

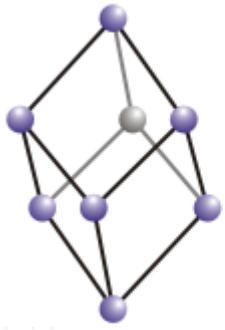
Datos cristalográficos

Celda cristalina: romboédrica

Dimensiones de la celda unidad / pm:

a= 454.950

Grupo espacial: Rm3



Tiene una electronegatividad de 2.02 (Pauling). Es el más diamagnético de los metales (susceptibilidad magnética $-16.6X10^{-5}$). Su punto de fusión es relativamente bajo (271.4 °C). El bismuto, el antimonio y el

[b] Efecto Hall: aumento de la resistencia eléctrica en un campo magnético

galio son los únicos metales que se dilatan al solidificarse (un 3,3% en peso). Las aleaciones del Bi también tienen un comportamiento semejante, con puntos de fusión inusualmente bajos.

En casi todos sus compuestos el bismuto está en forma trivalente. No obstante, en ocasiones puede ser pentavalente o monovalente. El bismutato de sodio y el pentafluoruro de bismuto son quizá los compuestos más importantes de Bi(V). El primero es un agente oxidante poderoso y el último un agente fluorante útil para compuestos orgánicos.

La configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{3}$, presenta la inercia propia del par $6s^2$. El potencial normal correspondiente al par es:

$$Bi^{0}_{(s)} \rightarrow Bi^{3+} + 3e^{-} \quad E = + 0,23\ V$$

Se puede clasificar como un reductor débil. No es atacado por los ácidos no oxidantes. Su disolvente es el HNO_3. Así, forma el $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$.

El catión Bi^{3+} se hidroliza fácilmente, dando BiO^{+} (ion bismutilo), del que derivan muchas sales básicas poco solubles. Con los álcalis da origen al $Bi(OH)_3$, único hidróxido del grupo que no es anfótero: es básico.

El bismuto es inerte al aire seco a temperatura ambiente, pero se oxida ligeramente cuando está húmedo. Forma rápidamente una película de óxido a temperaturas superiores a su punto de fusión, y se inflama al llegar al rojo formando el óxido amarillo, Bi_2O_3. El metal se combina en forma directa con los halógenos y con azufre, selenio y telurio, pero no con nitrógeno ni fósforo. No lo ataca el agua desgasificada a temperaturas comunes, pero se oxida lentamente al rojo por vapor de agua.

El número de coordinación que presenta el Bi^{III}: $(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2$ es variable va de 3 a 10 y presenta una geometría de coordinación irregular, tiene una alta afinidad por ligantes con C y N en solución acuosa[7].

2.1.2 Aplicaciones

El principal uso del bismuto está en la manufactura de aleaciones de bajo punto de fusión, que se emplean en partes fundibles de rociadoras automáticas, soldaduras especiales, sellos de seguridad para cilindros de gas comprimido y en apagadores automáticos de calentadores de agua eléctricos y de gas. Algunas aleaciones de bismuto que se expanden al congelarse se utilizan en fundición. Con manganeso se obtiene el "bismanol" (MnBi) usado para la fabricación de imanes permanentes muy potentes. Otra aplicación importante es la manufactura de compuestos farmacéuticos, como el subsalicilato de bismuto (Pepto-bismol), usado como antidiarréico, el subnitrato y carbonato de bismuto se usan como desinfectantes intestinales suaves y en el tratamiento de algunas enfermedades de la piel. Se utiliza como acarreador de uranio-233 (^{233}U) y uranio-235(^{235}U), en combustibles de reactores nucleares. Además se ha divulgado que podría inducirse la transición de semimetal a semiconductor, estos efectos están relacionados con el confinamiento cuántico y son potencialmente útiles para usos ópticos y en dispositivos electrónicos.

2.1.3 Obtención

Si es nativo se obtiene por licuación (fusión). A partir de los minerales que contienen bismuto, se obtiene el Bi_2O_3, por tratamiento con hierro y, de los óxidos, por reducción con carbón. También se obtiene como subproducto del refinado de metales, en los barros anódicos de la

electrólisis. El bismuto en bruto obtenido, se purifica mediante fusión por zonas.

2.1.4 Efectos del bismuto sobre la salud

El bismuto y sus sales pueden causar daños en el hígado, aunque el grado de dicho daño es normalmente moderado. Grandes dosis pueden ser mortales. Industrialmente es considerado como uno de los metales pesados menos tóxicos. Envenenamiento grave y a veces mortal puede ocurrir por la inyección de grandes dosis en cavidades cerradas y de aplicación extensiva a quemaduras (en forma de compuestos solubles del bismuto). Se ha declarado que la administración de bismuto debe ser detenida cuando aparezca gingivitis, ya que de no hacerlo es probable que resulte en estomatitis ulcerosa. Se pueden desarrollar otros resultados tóxicos, tales como sensación indefinida de malestar corporal, presencia de albúmina u otra sustancia proteica en la orina, diarrea, reacciones cutáneas y a veces exodermatitis grave. El bismuto no se considera un carcinógeno para los humanos.

Recientemente se considera que el bismuto en forma de oligoelemento, es uno de los remedios naturales más eficaz para todas las enfermedades o infecciones otorrinolaringológicas (otitis, sinusitis, faringitis, laringitis, anginas, etc.). En cuanto a las amígdalas su efecto es muy interesante ya que a veces puede conseguir que recuperen su tamaño natural evitando así su extirpación[8].

2.1.5 Efectos ambientales del bismuto

El bismuto metálico no se considera tóxico y presenta una amenaza mínima para el medio ambiente. Los compuestos del bismuto son generalmente muy poco solubles pero deben ser manejados con

cuidado, ya que sólo se dispone de información limitada de sus efectos y destino en el medio ambiente.

2.2. Teoría de bandas

La teoría de orbitales moleculares puede extenderse para explicar las propiedades de los sólidos, que son agregados de un número casi infinito de átomos. Así, podemos explicar el comportamiento de los metales, el brillo y la conductividad eléctrica se basan en la movilidad de los electrones como respuesta a un campo eléctrico oscilante de un rayo de luz incidente o una diferencia de potencial. La alta conductividad térmica también es consecuencia de la movilidad electrónica, ya que un electrón puede colisionar con un átomo que está vibrando, tomar su energía y transferirla a otro átomo en cualquier parte del sólido. La facilidad con la cual los metales pueden deformarse mecánicamente es otro aspecto de la movilidad electrónica, ya que el mar de electrones se reajusta con rapidez a una deformación del sólido y continúa uniendo a los átomos.

La idea central en la que se basa la descripción de la estructura electrónica de los sólidos es que los electrones de valencia proporcionados por los átomos se distribuyen a través de la estructura completa. Este concepto se expresa de manera más formal al hacer una expansión de la teoría de orbitales moleculares, en la cual el sólido es tratado como una molécula infinitamente grande. Podemos imaginarnos la formación de un macrocristal, como el traslape de un gran cantidad de orbitales atómicos en un sólido, que da lugar a una gran número de orbitales moleculares cuya separación en energía es muy pequeña y permite la formación de una banda casi continua de niveles de energía[9]. Se obtienen dos bandas: una de valencia formada por N orbitales moleculares enlazantes y la banda de conducción de N orbitales

moleculares antienlazantes. Así, los orbitales moleculares se convierten en bandas de energías desapareciendo los estados de energía discretos. Estas bandas están separadas por una brecha de energías prohibidas (Eg), que son valores de energía para los cuales no hay orbitales moleculares.

La conducción electrónica también es característica de los semiconductores. El criterio para distinguir entre un metal y un semiconductor es la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura.

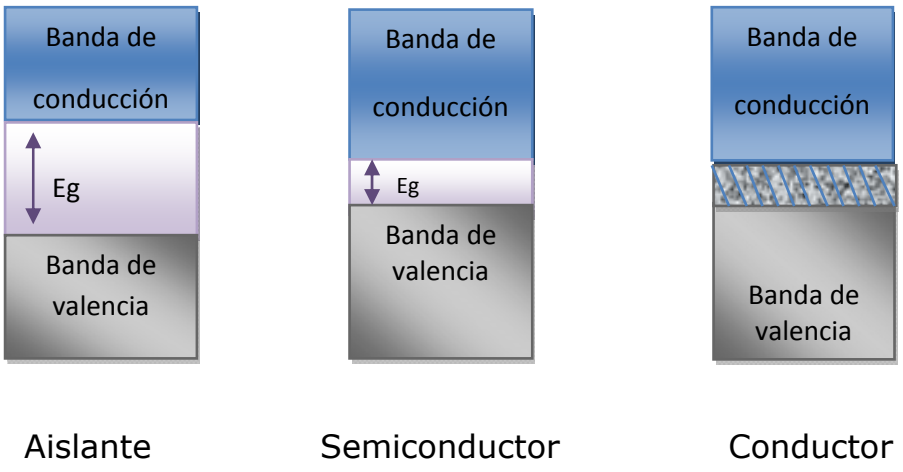


Figura 2 Aislante, semiconductor y conductor según la teoría de bandas

Una representación simple de acuerdo con la teoría de bandas se presenta en la figura 3, donde los metales presentan una superposición entre la banda de valencia (B.V.) y la banda de conducción (B.C.), por lo que presentan una buena conducción a temperatura ambiente. Mientras que los semiconductores y los aislantes presentan una brecha de energías prohibidas entre la B.V. y la B.C. conocida como *band-gap* (Eg), para los aislantes ésta es mayor que para los semiconductores, requiriéndose en éstos cierta energía para promover electrones a la banda de conducción, es por eso que en los semiconductores la

conductividad aumenta con la temperatura[10]. Los valores de *band-gap* para algunos aislantes y semiconductores se presentan en la tabla 1.

Tabla 1 Valores de *band-gap* de aislantes y semiconductores

Aislantes	eV	Semiconductores	eV
Diamante	5.33	Silicio	1.14
Óxido de zinc	3.2	Germanio	0.67
Cloruro de plata	3.2	Telurio	0.33
Carburo de silicio	3.00	Antimoniuro de indio	0.23
Sulfuro de cadmio	2.42	Bismuto[11]	0.015

El número de niveles energéticos en un intervalo de energía dividido entre el ancho de ese intervalo se denomina densidad de estados. La densidad de estados no es uniforme a través de una banda porque los niveles energéticos se aglutinan más estrechamente en ciertos valores que en otros, esto es evidente en la forma de la banda. Hay una sola forma de construir un orbital completamente enlazante y una sola forma también para construir un orbital completamente antienlazante (extremos de la banda). Sin embargo, hay muchas formas para construir un orbital molecular con una energía correspondiente al interior de la banda.

La densidad de estados es cero en la propia brecha entre bandas, en ciertos casos una banda llena y una banda vacía pueden coincidir en energía pero con una densidad de estados de cero sitios de convergencia. Los sólidos con este tipo de banda se les denominan semimetales (figura 4). Es por eso que al bismuto se le llega a llamar semimetal porque existe un pequeño translape entre la banda de conducción y la de valencia.

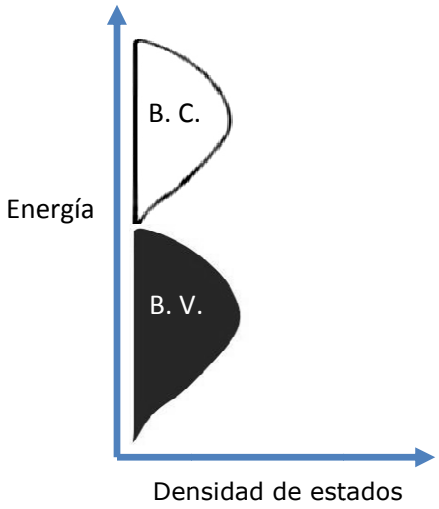


Figura 4 Densidad de estados de un semimetal

Cuando se reducen las dimensiones de un material, el número de estados que participan se reduce según la cantidad de átomos que participen en la formación de la nanopartícula. Por lo que no es posible llegar a la formación de una banda continua, que es un estado intermedio entre el estado discreto de los átomos y moléculas, con el continuo en los sólidos macrocristalinos. La brecha de energías prohibidas se ensancha a medida que disminuye el número de estados en cada sistema, lo que nos lleva a comprender por qué los máximos de absorción electrónica se mueven a mayor energía. Cuando se reduce el número de estados, aumenta la energía necesaria para la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción y la formación de estados discretos dentro de las bandas reduciendo el número de estados posibles para la transición, esto se ilustra en la figura (5).

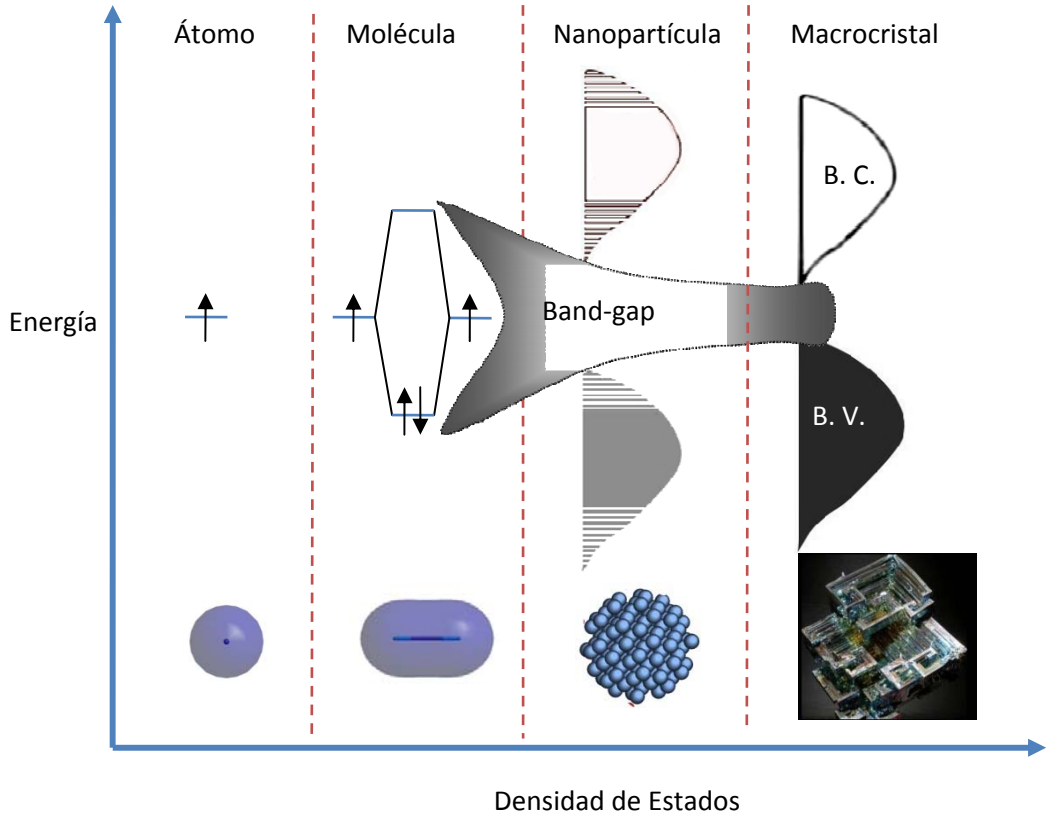


Figura 3 Representación de un átomo, una molécula, una nanopartícula y un macrocristal de acuerdo con la teoría de bandas.

Este comportamiento en materiales con dimensiones pequeñas, constituye uno de los fenómenos más atractivos en cuanto a posibles aplicaciones ya que presupone el control de muchas propiedades mediante la modificación del tamaño. Se ha informado que una consecuencia del confinamiento cuántico en bismuto es la posible transición de semimetal a semiconductor. La transición puede ocurrir cuando el cambio de energía debido al confinamiento llega a ser suficientemente grande para excitar a los electrones más altos de la banda de valencia y transferirlos a la banda de conducción[12].

2.3 Nanopartículas

A los cúmulos o agregados de átomos cuyo diámetro oscila entre 1 y 100 nm se les denomina nanopartículas, ya que sus propiedades físicas y químicas se ven drásticamente modificadas por el confinamiento electrónico, es necesario distinguirlas con respecto a otros sistemas. Son también conocidas como nanomateriales, nanoestructuras, partículas de tamaño cuántico, partículas-Q, puntos cuánticos, nanoclúster o partículas ultrafinas.

La importancia de estos materiales y su tamaño, radica en que exhiben propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y químicas diferentes a las del material macrocristalino que tiene la misma composición química, debido al confinamiento de los electrones, en un volumen limitado.

Un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro (10^{-9} metros), para darnos una idea de su tamaño, un cabello mide alrededor de 100,000 nanómetros de espesor. Comúnmente esta unidad es utilizada para medir la longitud de onda de la luz.

2.3.1 Propiedades

Las propiedades físicas y químicas de los materiales con tamaños nanométricos, son diferentes, ya que presentan un comportamiento intermedio entre los sistemas con estados electrónicos discretos (átomos o moléculas) y los sistemas con estados electrónicos continuos (macrocristales). El efecto de la disminución de tamaño se manifiesta en:

- Desplazamiento de los máximos de las bandas en los espectros electrónicos de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía

- Incremento de las propiedades catalíticas
- Aumento de los potenciales de reducción con respecto al material en su forma macrocristalina
- Aumento de la capacidad calorífica (Cp) en comparación con el material en su forma macrocristalina
- Incremento de la solubilidad

La relación superficie - volumen (S/V) se incrementa con la disminución del tamaño de partícula, causando que un gran número de átomos se encuentre en la superficie haciendo que los fenómenos o propiedades de superficie se vuelvan muy significativos.

Los átomos que se encuentran en la superficie exhiben valencias insaturadas, éstas son sitios extremadamente reactivos capaces de interaccionar con diversas especies químicas que modifican las propiedades del material. Esta gran superficie expuesta potencializa las propiedades catalíticas de las nanopartículas en comparación con los materiales macrocristalinos.

La energía libre superficial (ΔG), depende directamente del área superficial (A), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G = 2\sigma^0 A$$

En donde, el factor de proporcionalidad σ^0 es conocido como tensión superficial. Esto explica la tendencia natural de los coloides a aumentar su tamaño.

La relación S/V tan grande también explica el fenómeno de disminución de los puntos de fusión de diversos materiales. Al presentar valencias insaturadas, los átomos en la superficie están sometidos a fuerzas de interacción menores a las de los átomos en el seno de los

nanomateriales y por lo tanto, aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos en la superficie.

2.3.2 Nanopartículas metálicas

Sin saberlo, las antiguas civilizaciones ya utilizaban nanopartículas, por ejemplo, en el siglo IV D.C. los vidrieros romanos forjaron la copa de Licurgo, ésta se ve de color verde cuando se ilumina con luz reflejada y roja con luz transmitida, esto se debe a que contiene nanopartículas de Au y Ag. Las culturas europeas medievales también empleaban nanopartículas metálicas, en los vitrales góticos.

Pero fue hasta 1856 cuando Michael Faraday comenzó un estudio sistemático de la síntesis y propiedades de coloides metálicos de oro. Descubrió que los diversos colores de los soles de oro dependían del tamaño de partícula en la dispersión[13].

Un siglo después en 1959 Richard Feynman plantea: ¿Qué sucedería si fuera posible ensamblar átomo por átomo toda clase de materiales, dispositivos y máquinas, qué propiedades tendrían y cuáles podrían ser sus usos? La visión que tuvo al plantear estas interrogantes, permitió que muchos científicos pusieran los ojos en un campo de investigación que ha revolucionado en múltiples avances, esto también gracias al desarrollo de técnicas de microscopia electrónica de transmisión y a la aparición de los primeros microscopios basados en el efecto túnel entre otras, que han permitido la observación y manipulación de estos materiales.

La investigación de las nanopartículas metálicas es importante tanto desde el punto de vista fundamental como del aplicado. Tiene aplicaciones en áreas como la microelectrónica, óptica no lineal,

catálisis, fotografía, medicina y en la captación de energía solar a fotoceldas, entre otras.

A medida que el tamaño de las nanopartículas disminuye, sobre todo en el intervalo de de 1 a 10 nm, los efectos sobre el tamaño y la superficie son cada vez más notables. Estos efectos en el tamaño de nanopartículas metálicas y semiconductoras tienen interesantes aplicaciones como la manifestación de efectos cuánticos en el material y pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y de conducción electrónica, así como algunas propiedades termodinámicas como la capacidad calorífica. Es por esto que las partículas se han conocido también como puntos cuánticos.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas surgen de un efecto electrodinámico complejo que es influido fuertemente por el medio dieléctrico circundante, a su vez, la luz que choca con las partículas metálicas causa excitaciones ópticas en sus electrones. El principal tipo de excitación óptica que ocurre es la oscilación colectiva de electrones en la banda de valencia del metal. Tales oscilaciones coherentes ocurren en la interfaz de un metal con un medio dieléctrico y se llama plasmones superficiales[14]. Así, las características de la absorción de plasmones dependen en gran medida del metal, de los alrededores dieléctricos, como del tamaño y la forma de la nanopartícula.

La investigación de sus propiedades y características hace posible utilizar nanopartículas en diversas áreas como la electrónica, medicina y catálisis; existen muchos ejemplos donde han sido empleadas, para crear dispositivos sofisticados y de alta precisión; se ha marcado como línea prioritaria la aplicación de nanopartículas metálicas y semiconductoras en áreas de almacenamiento, producción y conversión

de energía. En la actualidad se encuentran formando parte de muchos productos, equipos y sistemas de uso común para la humanidad, aunque no sea tan evidente. Por citar algunos ejemplos en medicina se utilizan nanopartículas de plata, como bactericida por su eficiencia contra 150 tipos de microbios y se hacen gasas para quemaduras serias o heridas crónicas como pie diabético; nanopartículas de silicio en adhesivos dentales para formar uniones más fuertes entre el esmalte y los dientes, recubrimientos superhidrofóbicos para la industria textil y automotriz, por citar algunos ejemplos[15].

2.3.3 Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas de bismuto

Existen diferentes métodos de síntesis los cuales se clasifican por el tipo de proceso que las genera:

Síntesis a partir de una fase gaseosa: se incluyen técnicas de plasma, ablación láser, pirólisis por llama y electroexplosión. La técnica más utilizada de éstas es la de plasma mediante radiofrecuencia y corriente continua. Se pueden obtener una amplia gama de nanomateriales y las temperaturas que se alcanzan durante estos procesos son muy altas, no sólo se sintetizan materiales cerámicos sino también refractarios. Si bien la ablación láser permite obtener prácticamente cualquier nanomaterial, como se trata de una técnica mezcla de erosión física y de evaporación resulta muy lenta y se le reserva para trabajos de investigación. Además se requiere de una especialización en el manejo del equipo (figura 6) y su adquisición es costosa. En el caso de nanopartículas de bismuto metálico Onari y colaboradores informan la síntesis por ablación láser bajo atmósfera de Ar, obteniendo partículas con un tamaño de 3 a 10 nm, al reducir la presión de Ar el diámetro de las partículas decrece[16].

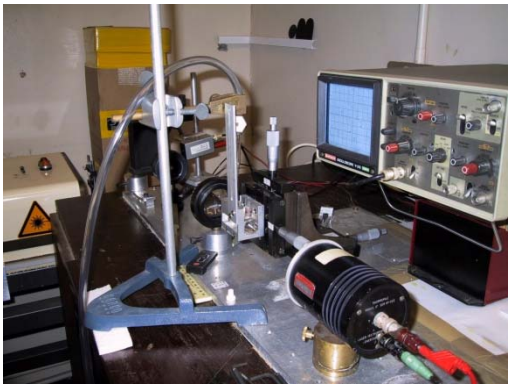


Figura 4 Equipo de ablación láser

Métodos químicos en fase líquida. Este implica a menudo la reducción de sales del metal (tales como $BiCl_3$, BiCit (Cit = $(OOC)_3(CH_2)_2OH$), $BiNO_3 \bullet 5H_20$); en presencia de algún agente modificador de la superficie, el cual es útil para estabilizar las valencias insatisfechas de la superficie; el más utilizado es poli(N-vinilpirrolidona), también se ha utilizado terbutilato de sodio, tritón X-100, entre otros. Se utilizan agentes reductores fuertes como $NaBH_4$, NaH, KBH_4, $N_2H_4 \bullet H_20$; el medio a elección depende de la sal que se utiliza. Existe la posibilidad de que se formen el ion bismutilo (BiO^+) u oxosales de bismuto, ya que el Bi^{3+} se hidroliza fácilmente. También se han utilizado micelas inversas o polímeros de gran tamaño y disolventes como aceite mineral, éter de petróleo para estabilizar las partículas metálicas.

Se han obtenido nanopartículas de Bi cuyo diámetro está en el intervalo entre 6 y 100 nanómetros, dependiendo del método de síntesis empleado. El espectro de absorción de bismuto coloidal tiene una banda débil en 253 nm y la absorción de la resonancia plasmónica fue observada en diversas longitudes de onda (268 y 280 nanómetros). No hay método eficaz para controlar el tamaño y la dispersabilidad de las nanopartículas del bismuto. Por lo tanto, no se ha observado la

dependencia de las bandas de resonancia plasmónica con el tamaño de las nanopartículas del bismuto[17].

En este trabajo se discuten los resultados obtenidos al emplear el método de síntesis en dispersión coloidal para generar las nanopartículas metálicas. Éste tiene múltiples ventajas, no se requieren procedimientos o instrumentos sofisticados y caros, se puede controlar la distribución de tamaños de las partículas coloidales mediante la selección juiciosa de medios de reacción y agentes estabilizadores, además de que se obtienen dispersiones coloidales nanocristalinas que pueden caracterizarse mediante espectroscopia electrónica de absorción en el UV-Visible y al precipitar mediante difracción de rayos-X en polvos y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM).

2.4 Coloides

Los coloides son suspensiones de partículas pequeñas de un material en otro, en las que la fase dispersa es tan pequeña que la gravedad resulta despreciable. Por lo general, se considera que tienen partículas cuyas dimensiones están entre 10^{-6} y 10^{-9} m.

La característica general de los coloides es la gran área superficial de la fase dispersada en comparación con la misma cantidad de material ordinario. El aumento de área hace que los fenómenos superficiales se vuelvan muy significativos y de gran importancia en la química de los coloides.

Los sistemas coloidales se pueden agrupar en tres clasificaciones generales:

1. Dispersiones coloidales: son termodinámicamente inestables debido a su alta energía libre superficial y son sistemas

irreversibles en el sentido de que no son fácilmente reconstituidos después de la separación de las fases.

2. Soluciones reales de material macromolecular (natural o sintético) son termodinámicamente estables y reversibles en el sentido de que se pueden reconstituir fácilmente después de la separación soluto y disolvente.
3. Asociación de coloides que son termodinámicamente estables.

El primer grupo es el que nos interesa, en este caso, hay un área de contacto muy grande entre las partículas dispersas y el medio de dispersión. Las dispersiones coloidales simples son, por tanto, sistemas de dos fases. En la tabla 1 se muestran algunos sistemas coloidales formados por dos fases.

Tabla 2 Sistemas coloidales y sus nombres comunes

Fase continua	**Fase dispersa**	**Nombre**
Gas	Líquido	Aerosol, niebla
Gas	Sólido	Humo, aerosol
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	**Sólido**	**Sol, suspensión**
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Gel, emulsión sólida
Sólido	Sólido	Ciertas aleaciones

Las suspensiones o también llamados soles son los sistemas que nos interesan, ya que las nanopartículas son sólidos cuyas dimensiones se encuentran por debajo de 100 nm y están dispersas en medio líquido como fase continua.

Otra clasificación dada por Ostwald, se basa en la interacción entre la fase dispersa y el medio de dispersión, refiriéndose a sistemas de una fase sólida en una líquida, como dos categorías de coloides: liófobos y liófilos. Cuando existe una interacción fuerte entre la fase dispersa y el medio de dispersión el coloide es liofílico (afín al disolvente). Esa fuerte interacción, partícula-disolvente, ocurre en la superficie, permitiendo disminuir parte del exceso de energía libre superficial (producto de las dimensiones reducidas del sólido), como resultado de la solvatación de la partícula.

En el caso en que las interacciones partícula-medio sean débiles, la dispersión se clasifica como liofóbica (rechaza el disolvente). Estas dispersiones son termodinámicamente poco estables.

2.4.1Estabilidad de las Dispersiones Coloidales

Los factores que determinan la estabilidad de una dispersión coloidal, son en principio el tamaño de partícula, además, debemos pensar en el equilibrio de fuerzas que actúan sobre las partículas en una suspensión. Al igual que las moléculas en una disolución, las partículas se encuentran sometidas a interacciones entre ellas[18], de tipo atractiva y repulsiva. De esta forma la energía potencial total de interacción entre dos partículas se puede resumir en:

$$V_{total} = \sum V_A + \sum V_R$$

donde V_A y V_R, corresponden a las energías potenciales de tipo atractivas y repulsivas, respectivamente; la primera disminuye aproximadamente con el cuadrado de la distancia que separa las partículas mientras que el segundo tiene una dependencia tal que disminuye exponencialmente con la distancia. Del equilibrio que exista entre las fuerzas debido a V_A y V_R, dependerá la estabilidad del coloide.

Una teoría que explica cuantitativamente la interacción entre partículas fue desarrollada de forma independiente por Derjaguin y Landau en la URSS y por Verwey y Overbeek en Holanda[19], en 1940. Conocida como teoría DLVO en honor a sus autores, permite predecir en muchos casos, las condiciones en las que un coloide es estable. Las fuerzas atractivas dependen básicamente de la naturaleza química, el tamaño y forma del material suspendido. Las fuerzas repulsivas entre las partículas tienen una naturaleza electrostática y dependen de la densidad de carga en la superficie de la partícula y del espesor de la doble capa eléctrica; ambos factores gobiernan el potencial zeta ξ, el cual a su vez mide la carga o diferencia de potencial a lo largo de la doble capa eléctrica.

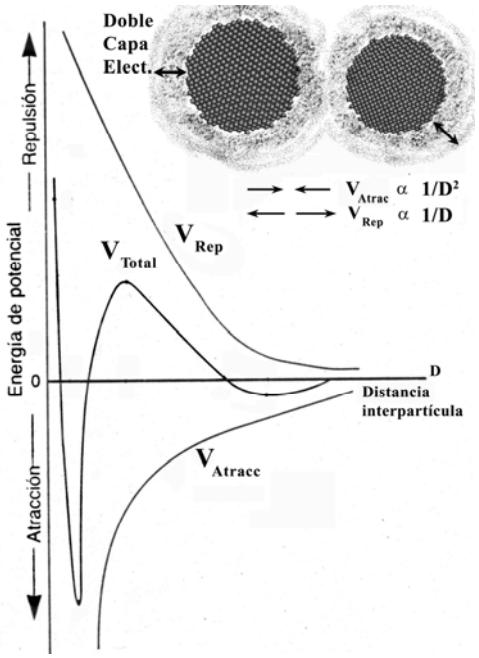


Figura 5 Gráfica de las energías de atracción, repulsión y la energía neta de interacción entre dos partículas según la teoría DLVO.

En la figura 8, puede observarse que si V_{Total} es positiva predominan las fuerzas repulsivas, mientras que si es negativa predominan las fuerzas atractivas, de tal forma que si queremos estabilizar un coloide debemos

tratar de hacer disminuir las fuerzas repulsivas, esto se puede lograr mediante varios mecanismos:

- Al agregar sustancias capaces de absorberse en la superficie de la partícula, modificando la densidad de carga de la doble capa eléctrica. Para esto se utilizan sales iónicas figura 8a.
- Mediante impedimentos estéricos por absorción de moléculas suficientemente largas para reducir la aproximación entre partículas. Generalmente se usan polímeros de mediano y alto peso molecular figura 8b.
- Por medio de impedimentos electro-estéricos, que es básicamente un mecanismo combinado y en el que se utilizan compuestos poliméricos funcionalizados con grupos capaces de disociarse generando cargas figura 8c.

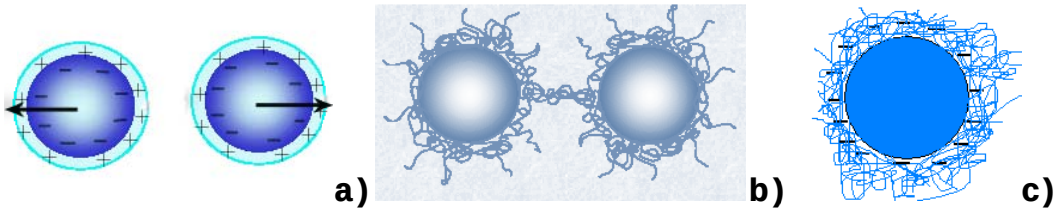


Figura 8 Esquema ilustrativo de los diferentes casos de estabilización de coloides. Estabilización por a) modificación de carga en la superficie del coloide (repulsión eléctrica), b) por impedimentos estéricos, c) impedimentos electro-estéricos.

Las partículas no crecen únicamente mediante procesos de agregación, también su tamaño puede aumentar mediante un mecanismo conocido como maduración o envejecimiento tipo Ostwald, el cual está relacionado con los equilibrios químicos de los componentes del material que lo forman. Por este proceso las partículas más grandes crecen a costa de la mayor solubilidad que presentan las partículas pequeñas, de acuerdo con la ecuación de *Ostwald-Freundlich*, la relación que existe entre la solubilidad y el tamaño de partícula está dada por:

$$\ln \frac{S_r}{S_{r\infty}} = \frac{2\gamma M}{rdRT}$$

donde S_r y $S_{r\infty}$ son las solubilidades de las partículas de radio r y de radio más grande, γ es la energía libre de la interfaz sólido /disolvente, M es la masa molar, d es la densidad del material, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Esta relación muestra la dependencia entre la solubilidad de las partículas más chicas y el inverso de su radio.

Si se desea obtener dispersiones con tamaños de partículas de unos pocos nanómetros que presenten distribuciones de tamaños de partícula estrechas, es importante reducir este proceso de crecimiento de las nanopartículas. De acuerdo a los estudios realizados por La Mer, la formación de un coloide pasa por diferentes etapas[20] (figura 9).

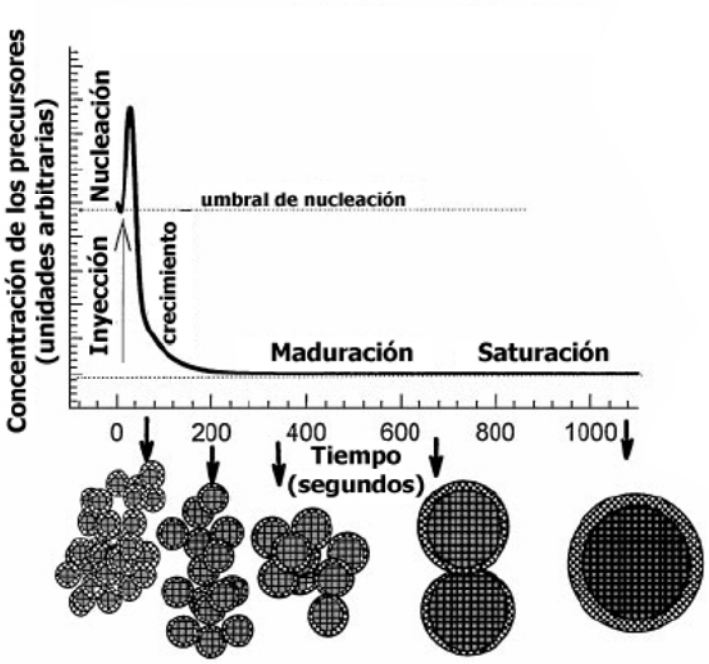


Figura 9 Esquema del crecimiento en el tiempo de partícula basado en los estudios de La Mer, en una dispersión coloidal

En los primeros segundos de reacción los núcleos más pequeños, inicialmente formados, continúan creciendo a expensas del material que no reaccionó, hasta llegar a un equilibrio. El crecimiento posterior continúa como un proceso de maduración tipo *Otswald*[21].

La estabilización de las dispersiones coloidales como se mencionó anteriormente, se puede realizar por la estabilización de carga manipulando los sistemas coloidales a través de cambios en el ambiente químico como la concentración de sales iónicas, tipo de ión y pH, también al preparar disoluciones a bajas concentraciones de las sales precursoras de las nanopartículas en un intervalo de $5X10^{-4}$ y $2X10^{-3}$ M.

Existe otro mecanismo por el cual estos sistemas se vuelven inestables llamado coalescencia, proceso por el cual dos o más partículas pequeñas se fusionan para formar una sola partícula más grande, así el área superficial total disminuye.

2.4.2 Agentes modificadores de superficie

El uso de agentes modificadores de superficie es muy común, su función es la de interactuar con la valencias insatisfechas de átomos en la superficie de la partícula formando especies más estables. Se han utilizado una amplia gama de compuestos como agentes modificadores de superficie que muchas veces no sólo cumplen la función de estabilizador, sino que también se utilizan como moduladores del comportamiento físico y químico del material. Así por ejemplo, las dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas de Ag, Au, Bi y Pd, se estabilizan generalmente utilizando carboxilatos de cadena larga, policarboxilatos como el citrato de sodio, polímeros como el PVP (poli(N-vinilpirrolidona) ó utilizando tioles de cadena variable; también se ha utilizado terbutilato de sodio, tritón X-100[22], entre otros.

2.4.3 Medios de dispersión

Como ya se mencionó el medio de dispersión es muy importante para la formación de coloides porque afecta directamente su estabilidad, el tamaño y forma de las partículas, por esto, es importante realizar una selección juiciosa de los disolventes utilizados para la síntesis de nanopartículas.

En esta tesis se empleó agua, etanol, etilenglicol, DMF y etilendiamina, algunas de sus propiedades físicas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3 Comparación de las propiedades más importantes de los disolventes empleados

Propiedad	H_2O	EtOH	EG	DMF	EN
Peso molecular g/mol	18.02	46.07	62.07	73.1	60.10
Punto de fusión °C	0	-117	-12	-60	10
Punto de ebullición °C	100	78	198	153	116
Densidad (d_4^{20})	1	0.79	1.11	0.95	0.9
Índice de refracción	1.325	1.3611	1.4318	1.4305	1.4540
Momento dipolar (Debye)	1.85	1.7	2.2	3.8	
Viscosidad (cp)	0.95	1.2	21	0.8	1.54
Constante dieléctrica	80.2	24.3	37.7	36.7	16
Presión de vapor (hPa)	23	59	0.06	4	12

Agua: es una molécula polar, el oxígeno tiene una ligera carga negativa, mientras que los átomos de hidrógenos tienen una carga ligeramente positiva de lo que resulta un fuerte momento dipolar eléctrico. La interacción entre los diferentes dipolos eléctricos de una molécula causa una atracción en red que explica el elevado índice de tensión superficial

del agua. El agua se ha catalogado como el disolvente universal, y afecta a muchos tipos de sustancias distintas.

El agua es miscible con muchos líquidos, como el etanol, y en cualquier proporción, formando un líquido homogéneo. Por otra parte, los aceites son inmiscibles con el agua, y forman capas de variable densidad sobre la superficie del agua. Como cualquier gas, el vapor de agua es miscible completamente con el aire.

DMF: es líquida a temperatura ambiente, incolora, aprótica y dipolar. Es tóxica y debe manejarse con cuidado, posee propiedades químicas similares a las del DMSO. Una de las propiedades más importantes en comparación con el agua, es el hecho de que su momento dipolar es mayor que el del agua, lo que habla de su gran capacidad de solvatación dada la facilidad con la que puede interactuar fuertemente con muchas moléculas o iones mediante interacciones tipo ion-dipolo o dipolo-dipolo inducido[23]. Es un buen disolvente para diferentes materias plásticas, tales como el cloruro de polivinilo, las poliamidas y los uretanos, y para resinas naturales y derivados de la celulosa, y por otra parte, para una serie de sales inorgánicas. Forma complejos con algunos ácidos de Lewis[24]. El valor de la constante dieléctrica del DMF es la mitad de la del agua, siendo capaz de estabilizar las cargas tal y como lo hace el agua.
Se descompone un poco a su punto de ebullición normal dando una pequeña cantidad de dimetilamina y monóxido de carbono. La descomposición es catalizada por ácidos o bases, por lo regular a temperatura ambiente su descomposición es apreciable si está en contacto por varias horas con KOH, NaOH o CaH_2[25].

Etanol: es un líquido incoloro, higroscópico, prótico y inflamable. Se mezcla con agua en cualquier proporción y da una mezcla azeotrópica con H_2O con un contenido de aproximadamente el 96 % de etanol.

Disuelve una serie de disolventes orgánicos, como por ejemplo, éter dietílico, cloroformo, benceno e hidrocarburos saturados.

La elevada electronegatividad del oxígeno hace que el etanol sea un ácido débil (pKa 15.9). Aunque es demasiado débil, su fuerza ácida es suficiente para reaccionar con metales electropositivos, con la liberación de hidrógeno y formación de alcóxidos.

Etilenglicol: es un líquido transparente, incoloro, viscoso, tiene un sabor dulce y es tóxico (dosis letal para un adulto de 70 Kg es de 100 mL). Es poco volátil, combustible, si es mezclado en proporciones equivalentes con ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico en solución o anhidro se libera calor, si se almacena en un recipiente puede aumentar la presión y temperatura lo cual es peligroso. Puede ser utilizado como un grupo protector de grupos carbonilo en síntesis orgánica. Se utiliza como anticongelante en los circuitos de refrigeración de motores combustión interna, como difusor de calor, para fabricar compuestos de poliéster y como disolvente en la industria de pinturas y plásticos.

Etilendiamina: es un líquido incoloro con olor a amoníaco que se disuelve en el agua formando una disolución de pH básico. Sus vapores son más pesados que el aire, son inflamables y pueden producir mezclas explosivas con el aire. Se utiliza como ligante quelante y en la síntesis de EDTA. Es irritante en contacto con la piel, al inhalar los vapores o en contacto con las mucosas, al ingerirse daña riñones e hígado.

Podemos considerar la etilendiamina como una sustancia fuertemente básica, como representante de los disolventes que son débilmente ácidos comparados con el agua. La etilendiamina es, por tanto, útil como disolvente para la valoración de sustancias débilmente ácidas. La

constante de autoprotólisis de etilendiamina es de $5X10^{-16}$ para el equilibrio:

$$2NH_2C_2H_4NH_2 \leftrightarrows NH_2C_2H_4NH_3^+ + NH_2C_2H_4NH^-$$

Su valor de constante dieléctrica es de 16, implica que la formación de pares iónicos es extensa, aunque menor que para el ácido acético. Aunque la etilendiamina, al igual que el ácido acético, no tiene ningún electrolito completamente disociado, como consecuencia de su mayor constante dieléctrica las constantes de disociación de los pares iónicos son mayores, típicamente del orden de 10^{-3} para los electrolitos más fuertes.

Referencias

[1] Kirk, Raymond Eller; Othmer, Donald Frederick; Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., New York, J. Wiley & Sons, pp. 1978-1984

[2] http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/bi.html página visitada 29 de julio del 2009

[3] Rohr, Otto; Bismuth- the ecologically green metal for modern lubricating engineering, Industrial Lubrication On Triboly, (2000)54(4): 153-164

[4] http://concurso.cnice.mec.es/cnice2005/93_iniciacion_interactiva_materia/curso/materiales/tabla_period/bi.htm página visitada 3 de agosto del 2009

[5] http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/ Mineral Commodity Summaries, página visitada 3 de agosto del 2009

[6] Fang, J.; Stokes, K. L.; Zhou, W. L.; Wang, W; Lin, W., Self-assembled bismuth nanocrystallites, Chemical Communications (2001): 1872-1873

[7] Salder, J. P.; Li, H.; Sun, H.; Coordination Chemistry of Metals in Medicine: Target Sites Bismuth, Coordination Chemistry Reviews, (1999) 185-186: 689-709

[8] http://www.enbuenasmanos.com/articulos/muestra.asp?art=920 página visitada 3 de agosto del 2009

[9] Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; "Química Inorgánica", 4ta. Edición; editorial. Mac GrawHill, China 2008; pág. 102-107

[10] Kittel, Ch., "Introducción a la Física del Estado Sólido", tercera edición, editorial Reverté, 1998, Cap 8, p. 242

[11] Gutiérrez, M.; Henglein, A.; Nanometer-Sized Bi Particles in Aqueous Solution Absorption Spectrum and some Chemical Properties, Journal of Physical Chemistry, 100 (1996): 7656-7661

[12] Lu, M.; Zieve, R.; Van Hulst, A., et al, Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure, Physical Review B, (1996) 53 ,3: 1609-1615

[13] Walker, G., Small but perfectly formed, New Scientist.(1995) 9,28

[14] Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.;Weller, M.;Armstrong, F.; "Química inorgánica" , 4ta. Edición; editorial. Mac GrawHill, China 2008; pág. 643-677

[15] Vicuña Gómez, Daniel M.; "Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc", México, D. F.: Tesis de licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, 2006

[16] Onari, S.; Miura, M.; Matsuishi, K.; Raman Spectroscopic Studies on Bismuth Nanoparticles Prepared by Laser Ablation Technique, Applied Surface Science 197-198 (2002):615-618

[17] Wang, Y. W.; Hee Hong, B.; Kim, K. S.; Size Control of Semimetal Bismuth Nanoparticles and the UV-Visible and IR Absorption Spectra, Journal Physical Chemistry B. (2005) 109: 7067-7072

[18] Israeachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces. With Applications to Colloidal and Biological Systems. Academic Press, Inc; San Diego, CA 92101. **1985**. Cap. 9, p. 111.

[19] Hunter, R. H. Introduction to Modern Colloid Science. Oxford University Press Inc, Oxford, OX2 6DP, **1996**. p. 262.

[20] La Mer, V. K.; Dinegar, R. H.; Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *J. Am. Chem. Soc*. (1950), *72*, 4847.

[21] Rodriguez Gattorno, Geonel; "Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanocristales de materiales semiconductores y metálicos, obtenidos a partir de dispersiones coloidales", México, D. F.: Tesis de Doctorado, División de estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM, 2004

[22] Yuanhao, G.; Helin, N.; Chuan, Z.; Qianwang, C.; "Preparation and characterization of single-crystalline bismuth nanowires by a low-temperature solvothermal process" Chem. Phys. Letters. 2003, 367, 141.

[23] Reichchardt, C.; "Solvents Effects in organic Chemistry". VCH; New York, USA (1997), p. 137

[24] Jensen, W.B. *The Lewis Acid-Base Concepts. An overview*. Wiley, New York, (1980); p.214.

[25] Antelman, M. S. Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials. Plenum Press, New York. (1982), p 250.

3.- Planteamiento del problema y objetivos

Las nanopartículas metálicas tienen propiedades físicas y químicas diferentes a los metales macrocristalinos que tienen la misma composición química, debido a su tamaño tan pequeño (1-100 nm) y su relación superficie/volumen extremadamente grande. Además, estas nanopartículas tienen aplicaciones en diversas áreas que incluyen la conversión de energía solar, catálisis, electroquímica, óptica, magnetismo entre otros.

México es el segundo productor mundial de bismuto, lo que constituye una motivación importante para la búsqueda de nuevas aplicaciones dado que este tipo de investigación puede generar un valor agregado, ya que la explotación de este elemento prácticamente se reduce a su venta como materia prima.

El bismuto es un material interesante por su comportamiento electrónico altamente anisotrópico, masa efectiva pequeña y alta movilidad electrónica, se puede inducir la transición de semimetal a semiconductor con la disminución del tamaño de macrocristal a nanocristal. Cada una de sus propiedades como macrocristal pueden ser modificadas al disminuir su tamaño, además de ser un elemento pesado no tóxico y el último estable de la tabla periódica; puede sustituir al Pb y Se, en algunas de sus aplicaciones.

El método de síntesis en dispersión coloidal para generar nanopartículas, tiene múltiples ventajas, no se requieren procedimientos o instrumentos sofisticados y caros. Se puede controlar la distribución de tamaños de las partículas coloidales mediante la selección juiciosa de medios de reacción y agentes estabilizadores.

El diseño de materiales con características específicas permite sintetizarlos tomando en cuenta los principios básicos de la química, termodinámica, equilibrio de fases y cinética de la reacción.

Además que los coloides obtenidos se que pueden caracterizar mediante espectroscopia electrónica de absorción en el UV-Visible y al precipitar las nanopartículas, mediante difracción de rayos-X en polvos y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Objetivos:

Sintetizar nanopartículas metálicas de bismuto por el método de dispersión coloidal.

Realizar su caracterización mediante:

-Espectroscopia electrónica de absorción en el UV-visible.

-Difracción de rayos X en polvos.

-Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

4. Parte experimental

Metodología general para la síntesis de las dispersiones coloidales.

Todas las síntesis realizadas, tienen una serie de pasos en común, los cuales son característicos del método de dispersión coloidal para la obtención de nanopartículas, éstos son:

- La preparación de dispersiones coloidales exige que todo el material de vidrio tenga una limpieza excepcional, por lo que todo es lavado cuidadosamente con una mezcla de H_2SO_4 y nachromix (sustituto de dicromatos libre de metales), detergente especial Alconox y agua desionizada.
- Los disolventes orgánicos utilizados siempre fueron precalentados a una temperatura menor a su punto de ebullición para eliminar el oxígeno disuelto y en algunos casos fueron destilados previamente para aseverar su pureza.
- Los disolventes fueron secados, con zeolita de 4Å, previamente activada a 500° C durante 16 horas, la cual se pone en contacto con el disolvente durante un tiempo no menor a 24 horas.
- Todas las síntesis, se repitieron al menos tres veces para garantizar su reproducibilidad.

4.1 Reactivos e instrumentos

Sustancia utilizadas en la síntesis:

Acetato de bismuto, $Bi(CH_3COO)_3$ (Strem chemicals, 99%)

Borohidruro de sodio, $NaBH_4$ (Aldrich, 99%)

Etilendiamina, $C_2H_8N_2$ (Sigma-Aldrich, 98%)

Piridina, C_5H_5N (Merck >99%)

DMF, C_3H_7NO (J.T. Baker, 99.98%)

Etanol, C_2H_5OH (J.T. Baker, 99.7%)

Metanol, CH_3OH (Aldrich, 99.8%)

Acetonitrilo, C_2H_3N (MercK 99.8%)

Etilenglicol, $C_2H_6O_2$ (Sigma-Aldrich ≥99%)

Malla molecular zeolita 4Å (Linde)

Argón, Ar (Praxair inc. 99.998%)

Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (J. T. Barker, 99.7%)

Acetona, $(CH_3)_2CO$ (Aldrich, 99.5%)

Los espectros de absorción electrónica fueron obtenidos en el espectrómetro Hewelett Packard 8452 UV-visible.

El agua desionizada (18 MΩ) obtenida en un sistema de desionizador Barnstead Easy-Pure.

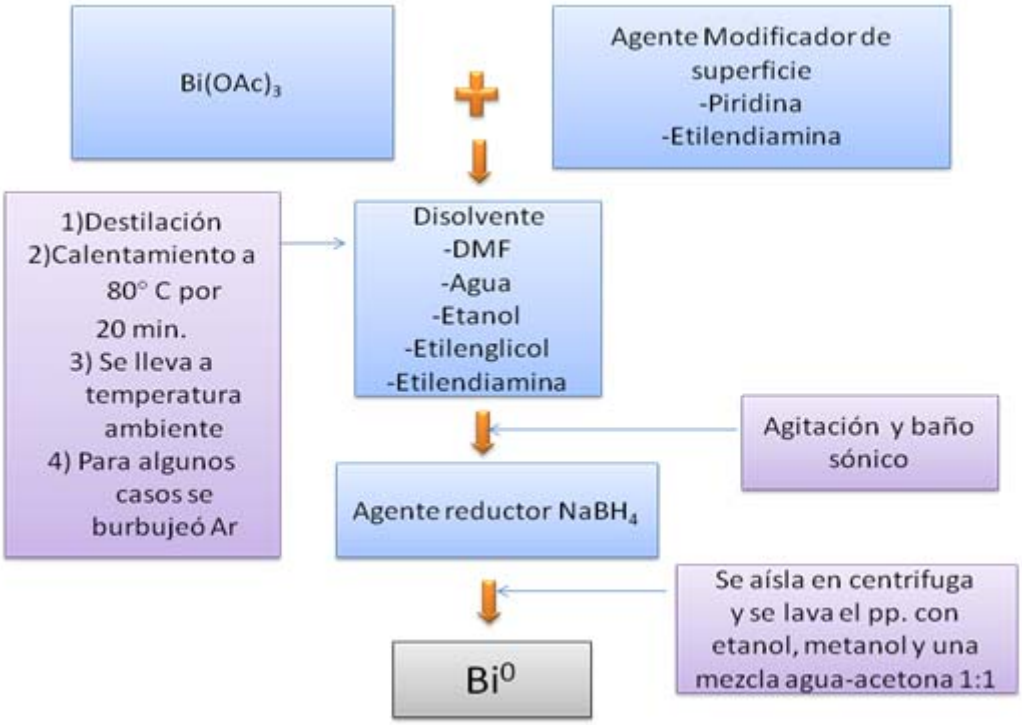
La observación de las nanopartículas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se realizan utilizando un microscopio de tipo JEOL 4000EX operando a 400KV con una resolución de 0.17Å, la preparación de las muestras se realizó mediante el depósito de una gota de la muestra sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón y colodión. El procesamiento de las imágenes de HR-TEM, se realizó con el *software Digital Micrograph 1.*

Los difractogramas fueron tomados en un difractómetro Siemens-D5000, equipado con un tubo de cobre con la K_α del cobre λ= 1.5406 Å.

La carga de las partículas en dispersión coloidal fue medida utilizando un equipo MUTEK PCD 03.

4.2 Método de Síntesis

Las dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas de bismuto se sintetizan de la siguiente manera en general:



Se modificaron las condiciones de reacción a fin de encontrar un mejor método de síntesis. Variables:

- Concentración de acetato de bismuto

Concentración (M) de $Bi(OAc)_3$	Peso (g) de $Bi(OAc)_3$
$\approx 2X10^{-4}$	0.0019
$\approx 2X10^{-3}$	0.0193

Las disoluciones de $2X10^{-4}$ M se utilizaron para obtener los espectros de absorción de UV-visible y aquellas de concentración

$2X10^{-3}$ M para aislar las nanopartículas y así caracterizarlos por difracción de rayos X de polvos y microscopia de transmisión electrónica.

- Agente modificador de superficie
  -piridina
  -etilendiamina

- Concentración de agente modificador de superficie
  Ésta se varía con respecto a la concentración de acetato de bismuto.

Concentración [M] $Bi(OAc)_3$	Concentración [M] de *py*	Volumen (mL)
$\approx 2X10^{-4}$	≈ 0.05	0.08
	≈0.1	0.0160

Concentración [M] $Bi(OAc)_3$	Concentración [M] de *en*	Volumen (mL)
$\approx 2X10^{-4}$	≈0.05	0.067
	≈ 0.01	0.134

- Agente reductor
  La reducción mediante el uso de borohidruro de sodio es un procedimiento popular y común para síntesis de nanopartículas metálicas. Este reactivo tiene la ventaja de ser un reductor fuerte y una desventaja es su poca estabilidad en condiciones normales, es un compuesto muy higroscópico y se hidroliza parcialmente con

la humedad del medio ambiente, por lo que no es posible realizar una pesada que garantice la concentración deseada, por esta razón, el agente reductor se agregó en exceso.

El borohidruro reacciona con etilenglicol, etanol y agua, generando hidrógeno que incrementa el carácter reductor del sistema, por lo que se agrega directamente, la cantidad de borohidruro pesada al disolvente.

Concentración de $Bi(OAc)_3$ [M]	Peso (g) $NaBH_4$	Concentración de $NaBH_4$ [M]
$\approx 2X10^{-4}$ M	0.004	$4X10^{-3}$ M
$\approx 2X10^{-3}$ M	0.0378	$4X10^{-2}$ M

Cuando se utilizan etilendiamina y DMF como disolvente se agregan 0.6 mL de una disolución acuosa de $NaBH_4$ 1M.

Se pesa 0.1891g de $NaBH_4$ se colocan en un matraz de 5 mL y se lleva al aforo con agua desionizada.

- Medio de dispersión

  -DMF

  -Etanol

  -Agua

  -Etilenglicol

  -Etilendiamina

Se destilaron los disolventes previamente para asegurar su pureza a excepción del etilenglicol que se empleó sin previa purificación y todos se almacenaron sobre malla molecular. El agua empleada durante la síntesis es desionizada.

El disolvente se burbujea con Ar durante 15 minutos y se agrega a la mezcla de reacción la cantidad suficiente para que el volumen

final sea 25 mL, tomando en cuenta el volumen de agente modificador de superficie y agente reductor.

En general, el método empleado para la síntesis de nanopartículas de bismuto consiste en preparar una dispersión coloidal de acetato de bismuto con agente modificador de superficie, utilizando alguno de los disolventes ya mencionados, colocando la mezcla en agitación y baño sónico. Una vez que se ha formado una dispersión coloidal se agrega $NaBH_4$, el cual actúa como agente reductor fuerte y en cuestión de segundos la dispersión blanca se vuelve negra. Posteriormente el precipitado se aísla centrifugando y se lava con metanol, etanol y una mezcla acetona:agua 1:1, por último acetona, para eliminar el exceso de $NaBH_4$, disolvente, agente modificador de superficie y residuos de acetato de bismuto. Finalmente el polvo negro es secado al vació.

La ecuación química que representa la reacción de reducción de Bi^{3+} con borohidruro en medio acuoso a un pH>7 es la siguiente:

$$8Bi^{3+} + 3BH_4^- + 9H_2O \rightarrow 3H_2\,BO_3^- + 12H_2 + 8Bi^0$$

Los potenciales de las semirreacciones[i] redox involucradas son las siguientes:

Semirreacción	E^o / V
$Bi^{3+} + 3e^- \leftrightarrows Bi^0(s)$	+ 0.308
$BH_4^- + 80H^- \leftrightarrows H_2BO_3^- + 5H_2O + 8e^-$	+ 1.24

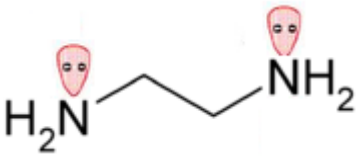
Referencias

[i] Lide, David R.; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, USA, CRC Press, pp 1913-1995

5. Resultados y Discusión

El principal objetivo es encontrar las condiciones de síntesis que nos permitieran obtener nanopartículas con una dispersión de tamaños estrecha.

Se emplearon dos agentes modificadores de superficie, etilendiamina y piridina (figura 10), éstas son dos aminas con pares de electrones libres. La etilendiamina es monodentada y la piridina bidentada. En la piridina la hibridación de los C y N es sp^2. Se esperaba que se adicionaran a la superficie de las nanopartículas para estabilizarlas controlando así, su tamaño y forma.

a) 

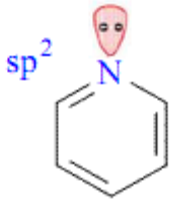
b) 

Figura10 agentes modificadores de superficie a) etilendiamina y b) piridina

En un principio se reprodujo el procedimiento experimental reportado por Wang y colaboradores, el cual consiste en usar DMF como medio de dispersión, $NaBH_4$ como agente reductor y $BiCl_3$ como sal de partida. Además ellos emplean poli(vinilpirroldona) como agente modificador de superficie y durante la síntesis emplean burbujeo de N_2. Siguiendo esta metodología se empleó DMF como medio de dispersión.

El acetato de bismuto se mezcla con el agente modificador de superficie como primer paso, ya que esto ayuda a dispersar la sal cuando se agrega el disolvente. En el experimento es evidente ya que en ausencia del agente modificador la disolución permanece translúcida y en el fondo del matraz se observa la sal sin dispersar. Para asegurar la dispersión, la mezcla se coloca en agitación por 20 minutos y en baño ultrasónico durante 15 minutos.

Se prepararon dispersiones coloidales variando la concentración de agente modificador de superficie, su concentración está en función de la concentración de acetato de bismuto. Los precipitados fueron caracterizados por difracción de rayos X de polvos y se esperaba las reflexiones para bismuto cerovalente (figura 12) y la desaparición de la sal de partida acetato de bismuto (figura 11), las tarjetas PDF (por sus siglas en inglés *powder diffraction file*) 44-1246 y 14-0726 tomados de la base de datos del programa PCPDFWIN 2003, para las especies antes mencionadas se presentan a continuación.

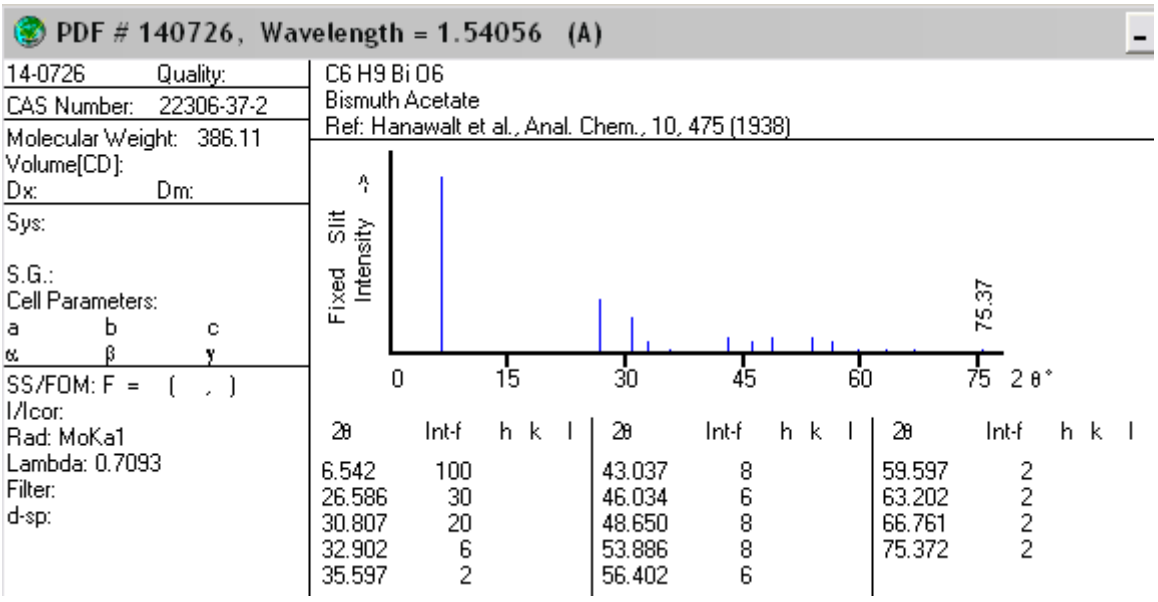
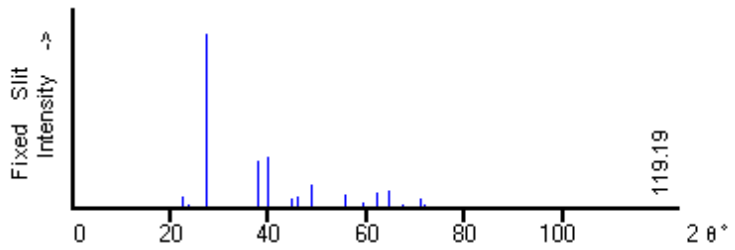


Figura 11 Tarjeta de difracción de rayos X de polvos para acetato de bismuto JCPDF# 14-0726

44-1246 Quality: I
CAS Number: 7440-69-9
Molecular Weight: 208.98
Volume[CD]: 212.38
Dx: 9.803 Dm:
Sys: Rhombohedral
Lattice: Rhomb-centered
S.G.: R3m (166)
Cell Parameters:
a 4.547 b c 11.861
α β γ
SS/FOM: F30=60(.0166, 30)
I/Icor: 2.57
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54056
Filter: Graph
d-sp: diffractometer

Bi
Bismuth
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1992)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
22.467	6	0	0	3	67.443	2	0	1	8	95.562	<1	0	1	11
23.790	2	1	0	1	70.764	5	2	1	4	97.465	1	1	3	4
27.165	100	0	1	2	71.532	1	0	0	9	98.577	<1	0	2	10
37.949	27	1	0	4	71.866	2	3	0	0	101.91	<1	3	1	5
39.618	29	1	1	0	73.706	1	0	2	7	102.38	<1	0	0	12
44.553	5	0	1	5	75.316	<1	1	2	5	102.82	<1	2	2	6
45.872	6	0	0	6	76.399	<1	3	0	3	104.96	<1	0	4	2
46.007	6	1	1	3	81.145	<1	2	0	8	109.06	<1	2	0	11
46.729	<1	0	2	1	84.978	1	1	1	9	111.06	<1	4	0	4
48.689	13	2	0	2	85.320	1	2	2	0	111.83	<1	3	0	9
55.640	7	0	2	4	85.404	1	1	0	10	112.26	<1	2	1	10
59.324	3	1	0	7	87.079	<1	2	1	7	114.08	<1	1	3	7
61.119	1	2	0	5	89.565	1	3	0	6	115.80	<1	0	4	5
62.175	8	1	1	6	89.669	<1	2	2	3	116.36	<1	1	1	12
62.887	1	2	1	1	91.638	1	3	1	2	119.19	<1	2	3	2
64.496	10	1	2	2	94.331	<1	1	2	8					

Figura 12 Tarjeta de difracción de rayos X de polvos para bismuto cerovalenete JCPDF# 44-1246

En la Figura 13 se ilustran los difractogramas de las muestra que contienen piridina como agente modificador de superficie, en el se observa que al aumentar la concentración de agente modificador de superficie, la muestra presenta la fase de bismuto romboédrica y acetato de bismuto. Sin embargo cuando la piridina se encuentra en menor concentración presenta mayor cantidad de residuos de acetato. Para la síntesis donde se utiliza piridina como agente modificador de superficie (figura 13).

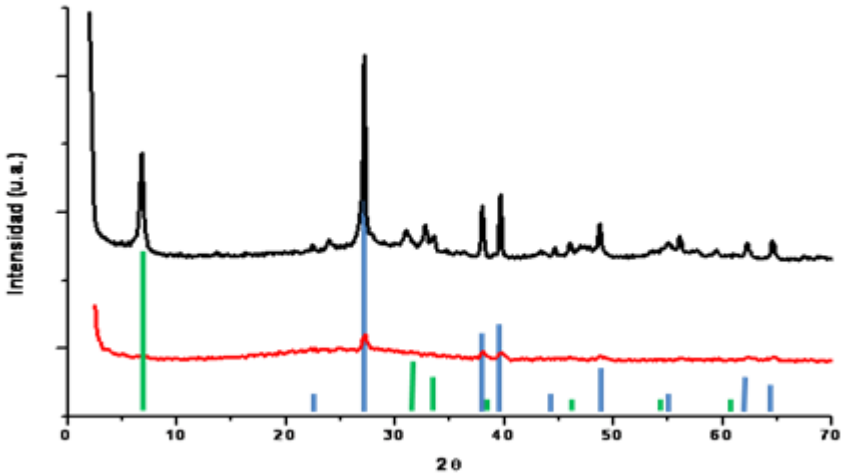


Figura 13 Difractograma de nanopartículas de Bi^0, sintetizadas a partir de $Bi(OAc)_3$ 0.002M; piridina 0.05 M (negro) y piridina 0.01 M (rojo) a temperatura ambiente, bajo atmósfera de Ar; aislados por centrifugación. Las reflexiones marcadas en azul pertenecen a Bi romboédrico (JCPDF # 44-1246), reflexiones marcadas en verde pertenecen al $Bi(OAc)_3$ (JCPDF# 14-0726) .

Cuando se emplea etilendiamina como agente modificador de superficie, los difractogramas de las muestras presentan sólo las reflexiones de bismuto romboédrico figura 14. Observamos que los picos se ensanchan y su intensidad relativa disminuye, lo cual es un efecto de a la disminución del tamaño.

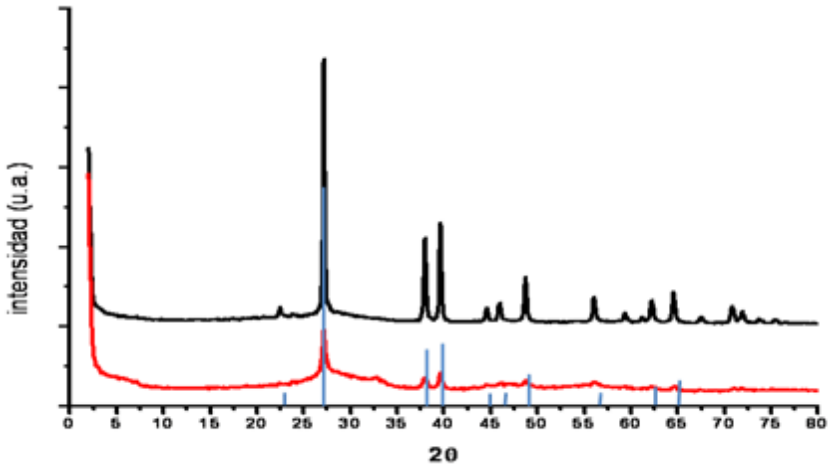


Figura 14 Difractogramas de nanopartículas de Bi^0, sintetizadas a partir de $Bi(OAc)_3$ 0.002 M; etilendiamina 0.05 M (negro) y etilendiamina (0.1M) (rojo) a temperatura ambiente, bajo atmósfera de Ar; aislados por centrifugación. Las líneas azules pertenecen a las reflexiones de Bi romboédrico (JCPDF # 44-1246).

Se burbujeó Ar durante la síntesis para eliminar oxígeno, pero se observó que no tenía efecto ni sobre el tamaño de las partículas ni los subproductos como se puede observar en los difractogramas para piridina presentan trazas de $Bi(OAc)_3$ (figura 15).

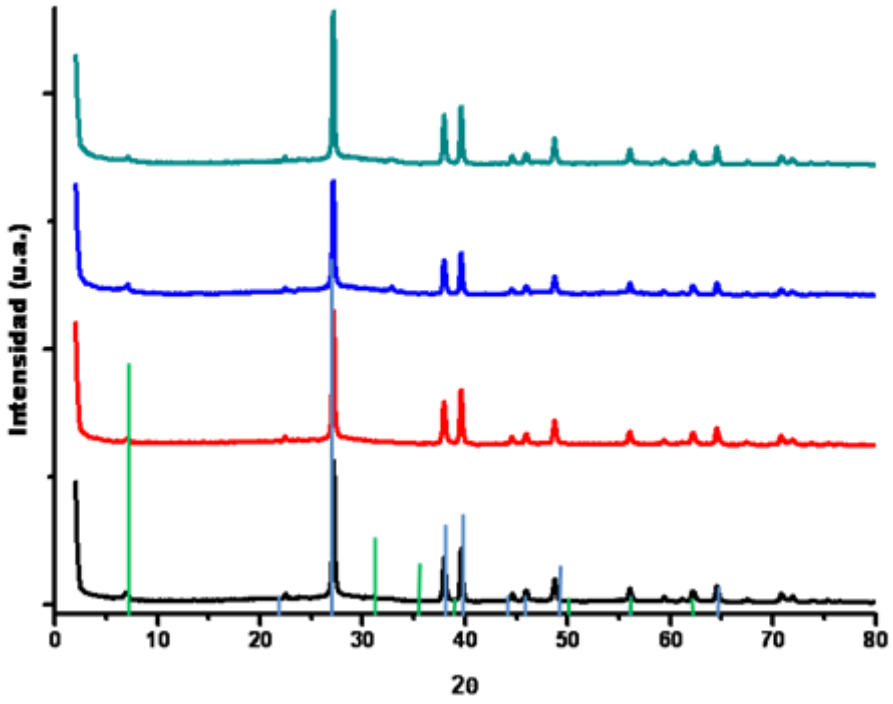


Figura 15 Difractogramas de nanopartículas Bi^0 sintetizados a partir de $Bi(OAc)_3$ 0.002 M, piridina 0.1 M a temperatura ambiente, verde-azul bajo atmósfera de Ar y rojo-negro no se utilizó Ar, las líneas de color azul son las reflexiones esperadas para Bi romboédrico (JCPDF # 44-1246) y las líneas verdes muestran la presencia de trazas de acetato de bismuto.

En las tablas 4 y 5 se presentan los diámetros de partícula calculados a partir de los difractogramas anteriores y empleando la ecuación de Debye-Scherrer (anexo a):

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta cos\theta}$$

Tabla 4 Diámetro calculado para las nanopartículas de bismuto preparadas con $Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, piridina 0.1M en DMF, bajo atmósfera de Ar y sin Ar, con la ecuación de Debye- Scherrer.

Muestra	Diámetro de partícula (nm)
$Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, piridina 0.1M, $NaBH_4$, DMF	54.45
$Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, piridina 0.1M, $NaBH_4$, DMF	57.23
$Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, piridina 0.1M, $NaBH_4$, DMF, atmósfera de Ar	59.65
$Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, piridina 0.1M, $NaBH_4$, DMF, atmósfera de Ar	57.59

Tabla 5 Diámetro calculado para las muestras de nanopartículas de bismuto con *py* y *en* en DMF.

Muestra	Diámetro de partícula (nm)
$Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, piridina 0.05M, $NaBH_4$, DMF	50.64
$Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, piridina 0.1M, $NaBH_4$, DMF	25.78
$Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, etilendiamina 0.05M, $NaBH_4$, DMF	53.96
$Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, etilendiamina 0.1M, $NaBH_4$, DMF	25.58

La ecuación de Debye-Scherrer nos proporciona un promedio del tamaño de partícula presente en la muestra, los parámetros de la ecuación se determinan en el difractograma, por tanto es un método gráfico, fácil de emplear y que proporciona resultados aproximados. Éstos nos confirman que el tamaño de partícula disminuye al aumentar la concentración de agente estabilizador, tanto para la piridina, como para la etilendiamina y que este último agente modificador resulta ser más eficiente, pues nos permite controlar mejor el tamaño de partícula.

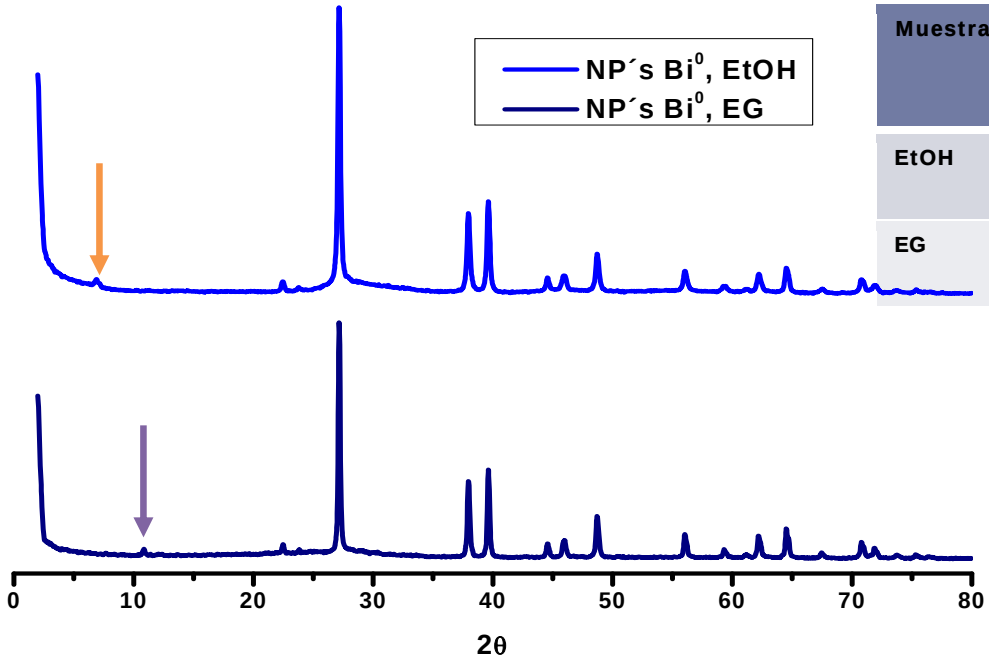
Además, las muestras con etilendiamina presentan menos residuos de acetato de bismuto y subproductos, que en las que se empleó piridina como agente modificador de superficie, aunque debe tener cuidado que la etilendiamina no esté oxidada, porque de ser así, se forman subproductos. Para evitar esto la etilendiamina debía destilarse cada semana, la forma en que se puede identificar que está oxidada la etilendiamina es porque presenta una coloración amarilla. El Ar ayuda a que la reacción con piridina sea más limpia, pero no a que el tamaño de partícula sea más pequeño y el no emplearlo durante la síntesis reduce su costo. Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió efectuar las síntesis de nanopartículas de Bi^0 en ausencia de atmósfera de Ar y se utilizó como agente modificador de superficie la etilendiamina.

Los disolventes seleccionados como medio de dispersión poseen características particulares que ayudan a estabilizar las nanopartículas; también en algunos casos hacen que el medio sea más reductor, los resultados de la síntesis se analizan a continuación.

El etilenglicol y el etanol son disolventes polares próticos. El etilenglicol tiene una alta constante dieléctrica casi la mitad del valor de la del agua y su momento dipolar es más alto que el del agua, estas propiedades permiten que tenga una capacidad de solvatación mayor a la del agua, ya que a nivel molecular existen interacciones ión-dipolo o dipolo-dipolo inducido.

Se ha informado que las sales de bismuto suelen ser insolubles, lo que hace difícil la caracterización en disolución, pero se sabe que el acetato es soluble en medios ácidos[1]. La alta viscosidad y densidad del etilenglicol, contribuyen a la formación de dispersiones coloidales más estables, favoreciendo que los procesos de difusión sean más lentos, y de esta manera previene la agregación de las nanopartículas.

Los difractogramas de las nanopartículas de bismuto (figura 13), muestran remanentes de acetato de bismuto en el caso de las sintetizadas en etanol. Cuando el medio de dispersión es etilenglicol se observa una reflexión en 10° ***2θ*** la cual no fue identificada; las reflexiones por debajo de 20° ***2θ*** pueden pertenecen a fases orgánicas. En estos se observan las reflexiones correspondientes al bismuto metálico de acuerdo a la tarjeta de polvos JCPDF No. 44-1246.



Muestra	Diámetro Promedio (nm)
EtOH	48.71
EG	33.59

Figura16 Difractogramas de nanopartículas de Bi^0 obtenidas a partir de $Bi(OAc)_3$ 0.02 M, etilendiamina 0.1 M y 1 mL de disolución de $NaBH_4$ 1 M; en azul rey EtOH y azul marino EG, a temperatura ambiente. Separadas por centrifugación. Las reflexiones pertenecen a Bi^0 romboédrico (JCPDF # 44-1246) la flecha naranja muestra residuos de acetato de bismuto y la fecha morada un residuo no identificado. A la derecha se presenta una tabla de los diámetros calculados para las muestras con la ecuación de Debye-Scherrer.

El tamaño de partícula obtenido por la ecuación de Debye-Scherrer, es pequeño, para etilenglicol y etanol como de dispersión, estos reaccionan con el $NaBH_4$ formando alcóxidos que son especies reductoras, además se libera H_2, lo que hace posible que se agregue directamente el agente reductor, la reacción no es completa ya que se observaron residuos en los difractogramas. Para evitar la presencia de acetato de bismuto, el

precipitado se aísla por centrifuga, primero se retira el disolvente, después se realizan dos lavados con etanol, dos con metanol, dos con una mezcla agua-acetona 1:1 y por último con acetona, el precipitado se seca en una estufa al vacio a una temperatura de 40 °C. Al obtener los difractogramas de los precipitados, es claro que son puros.

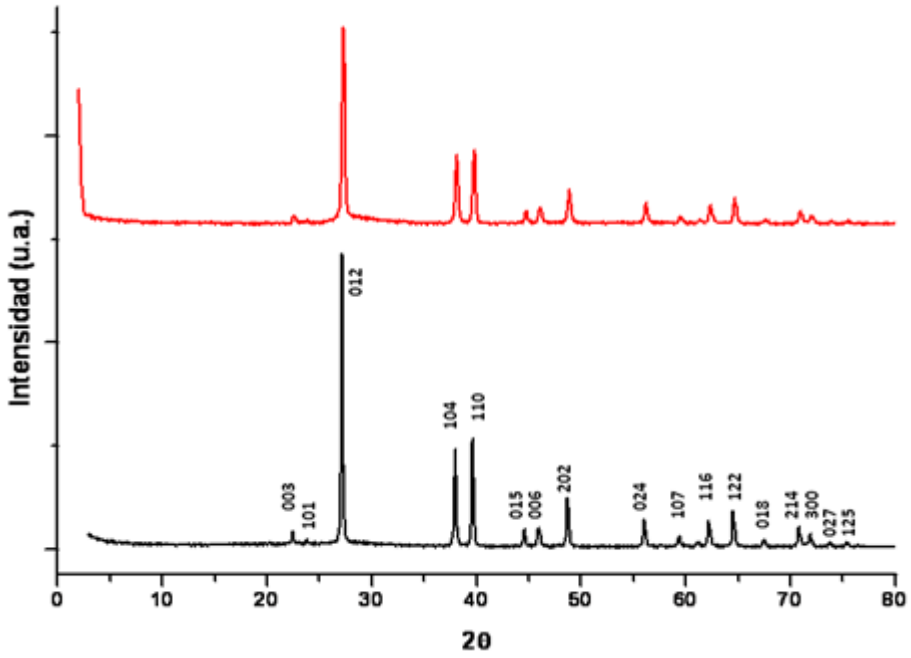


Figura 17 Difractogramas de nanopartículas de Bi^0 obtenidas a partir de $Bi(OAc)_3$ 0.02 M, etilendiamina 0.1 M y 1 mL de disolución de $NaBH_4$ 1 M; en rojo EtOH y negro EG, a temperatura ambiente. Aisladas por centrifugación. Las reflexiones pertenecen a Bi^0 romboédrico (JCPDF # 44-1246) las muestras estan puras. El diámetros calculados con la ecuación de Debye-Scherrer para la muestra síntetizada en etilenglicol es de 43.84 nm y para etanol 38.78 nm.

La reacción se realizó en H_2O con objeto de determinar la influencia del agua en la reacción de reducción de Bi^{+3}. Se sabe que este catión tiende a formar en agua el ion bismutilo (BiO^+), que es una especie muy estable y tiene un potencial de reducción bajo muy cercano al del par Bi^{+3}/ Bi^0 de 0.32 eV. El acetato de bismuto es muy poco soluble en agua por lo que se mantiene en agitación 3 horas y posteriormente 30 minutos en baño ultrasónico para lograr dispersalo. Al agregar $NaBH_4$ en exceso, se genera H_2 por la reacción con agua, teniendo como

consecuencia condiciones reductoras fuertes. El difractograma de la figura 18 presenta sólo las reflexiones de bismuto romboédrico (JCPDF No. 44-1246). Por tanto se trata de una reacción limpia y el precipitado es fácilmente aislado dada la baja solubilidad del bismuto en agua.

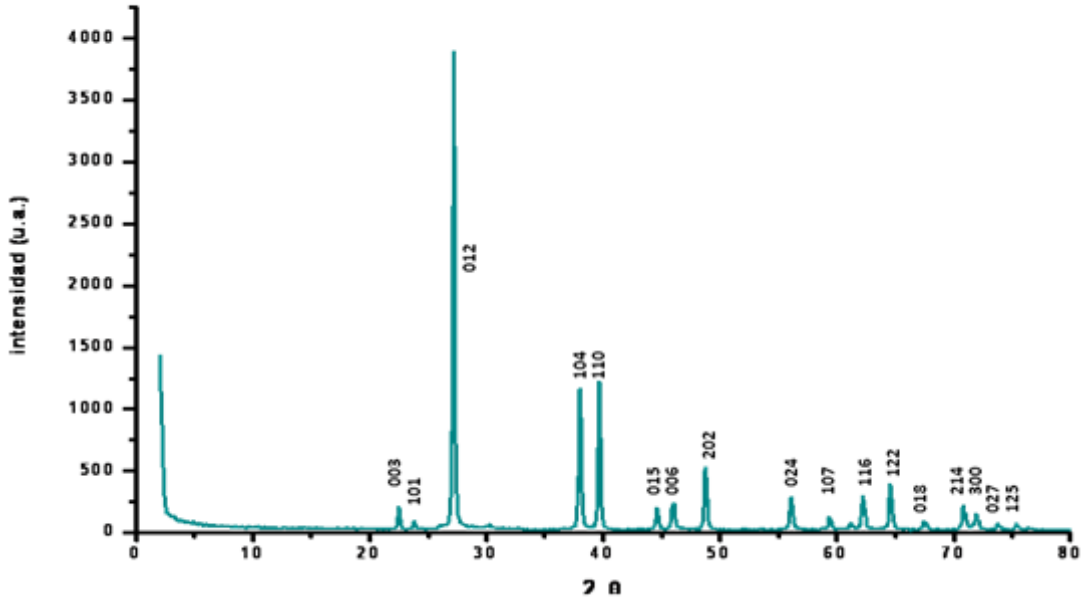


Figura 18 Difractograma de nanopartículas de Bi^0 puro preparadas a partir de $Bi(OAc)_3$, con etilendiamina como agente modificador de superficie y como disolvente agua. La reflexiones son las esperadas apara Bi^0 romboédrico (JCPDF # 44-1246). Diámetro de partícula promedio 41.25 nm.

El difractograma de la muestra de nanopartículas de bismuto sintetizadas en etilendiamina (figura 19), presenta las reflexiones correspondientes a las de bismuto metálico de acuerdo a la tarjeta de polvos JCPDF No. 44-1246. El diámetro de partícula determinado es el más pequeño para todas la muestra sintetizadas anteriormente, el pico más intenso del difractograma muestra un ensanchamiento. Esto se debe al confinamiento electrónico en las partículas, cuando el haz de rayos X penetra en la nanopartícula se encuentra con un número de planos menor que un macrocristal y en una nanopartícula el mayor

número de electrones se encuentra en la superficie, por lo que el valor de 2θ es diferente para varios planos, haciendo así que el pico se ensanche. El propósito de utilizar etilendiamina como medio de dispersión es tener el agente modificador de superficie a la más alta concentración posible, se obtienen el tamaño de partícula más pequeño para todas las síntesis.

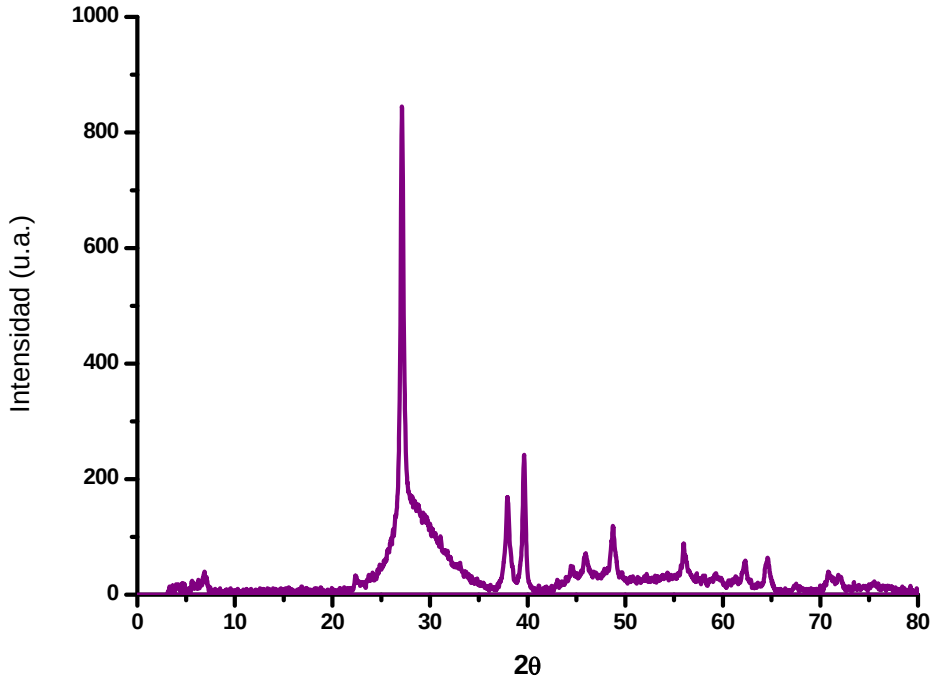


Figura 19 Difractograma de nanopartículas de Bi^0 preparadas a partir de $Bi(OAc)_3$ 0.002 M y 1 mL de etanol con 0.01182 g $NaBH_4$ en etilendiamina. La reflexiones de Bi^0 romboédrico (JCPDF # 44-1246). Diámetro de partícula 22.71 nm determinado por la ecuación de Debye-Scherrer.

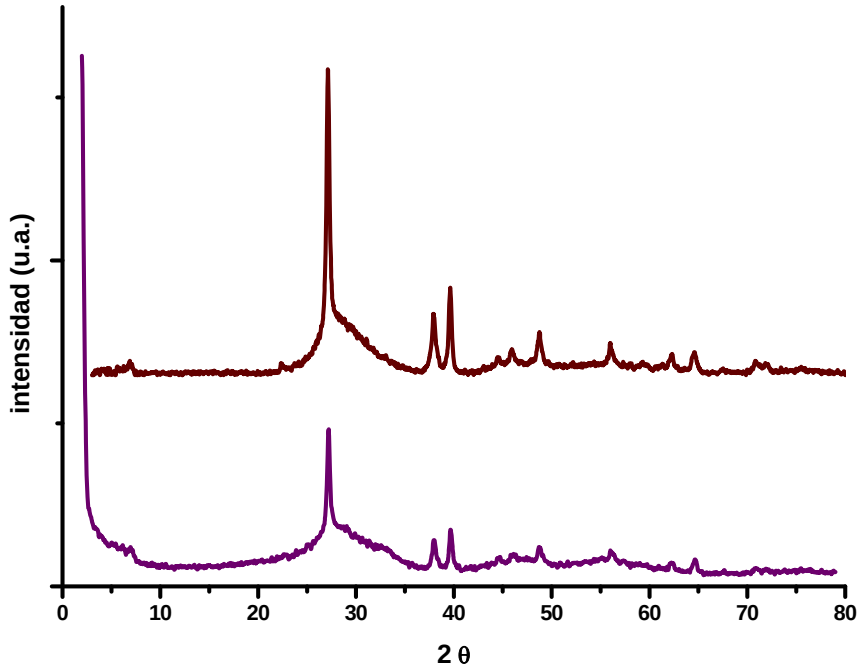


Figura 20 Difractogramas de nanopartículas de Bi^0 preparadas a partir de $Bi(OAc)_3$ 0.002 M y 1 mL de etanol con 0.01182 g $NaBH_4$ en etilendiamina. La reflexiones de Bi^0 romboédrico (JCPDF # 44-1246) y residuos de acetato de bsimuto.

Análisis por HR-TEM de la estructura de las nanopartículas

Una de las técnicas que permite la determinación de la estructura y por consiguiente es de gran ayuda en la caracterización de los materiales nanoestructurados es la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés). A través de esta técnica se caracterizaron las nanopartículas metálicas de bismuto, en principio las que se sintetizaron con piridina como agente modificador de superficie, para observar su tamaño y forma ya que estas se esperaba fueran más grandes que las sintetizadas con etilendiamina como agente modificador de superficie.

En la micrografía mostrada en la figura 21 observamos que las nanopartículas están en forma de cúmulos y se observa que permanecen envueltas en piridina y su tamaño es aproximadamente de 10 nanómetros. Éstas fueron sintetizadas en DMF, a partir de $Bi(OAc)_3$ $2X10^{-3}$ M, piridina 0.1M y $NaBH_4$.

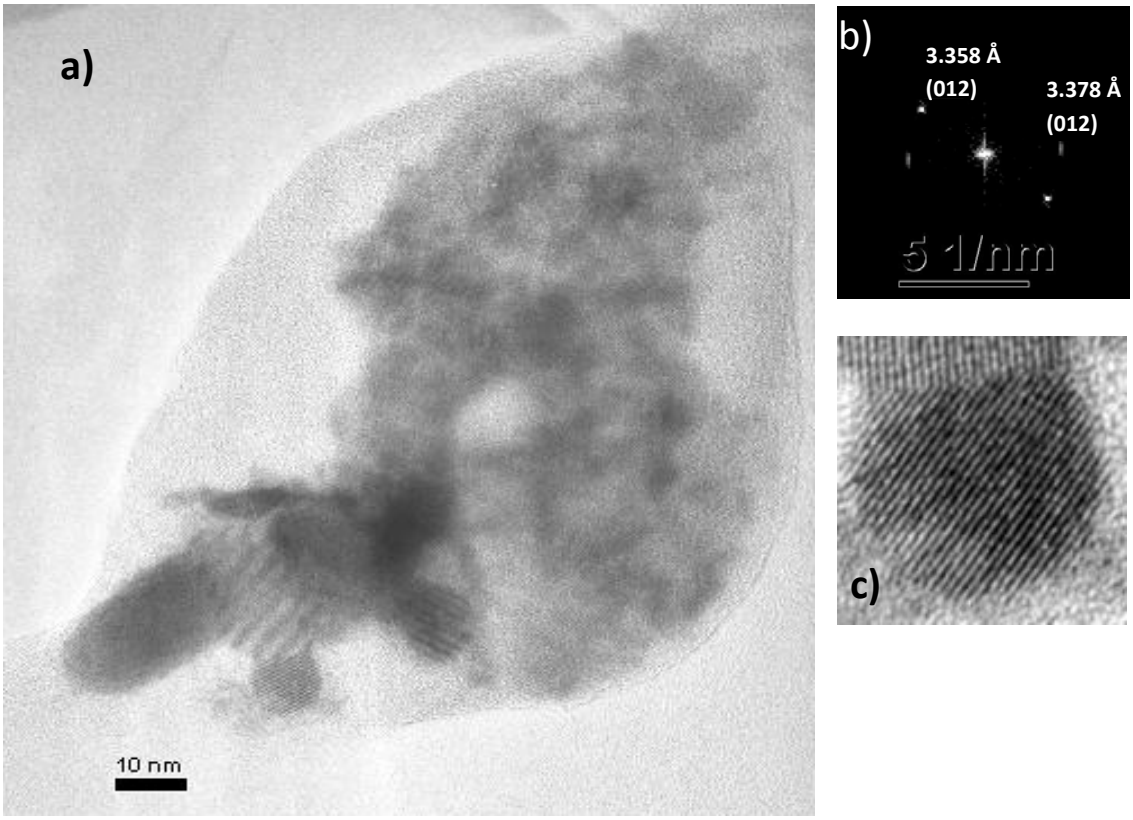


Figura 21 a) micrografía obtenida por HR-TEM de una muestra de nanopartículas de Bi^0 con piridina como agente modificador de superficie b) Transformada de Fourier obtenida por el procesamiento de la micrografía con de la micrografía presentada c). La distancia 3.38 Å corresponde a la familia de planos con índices (012) y fase de bismuto rombédrico.

Otra micrografía de la muestra con piridina como agente modificador de superficie, se observa en la figura 22 donde la nanopartícula en un recuadro azul se procesó en el programa *Digital Micrograph 1* para obtener su transformada de Fourier. Así se determino que las familias de planos con índices (0104) y (012) pertenecientes la fase de bismuto romboédrico están presentes en la muestra.

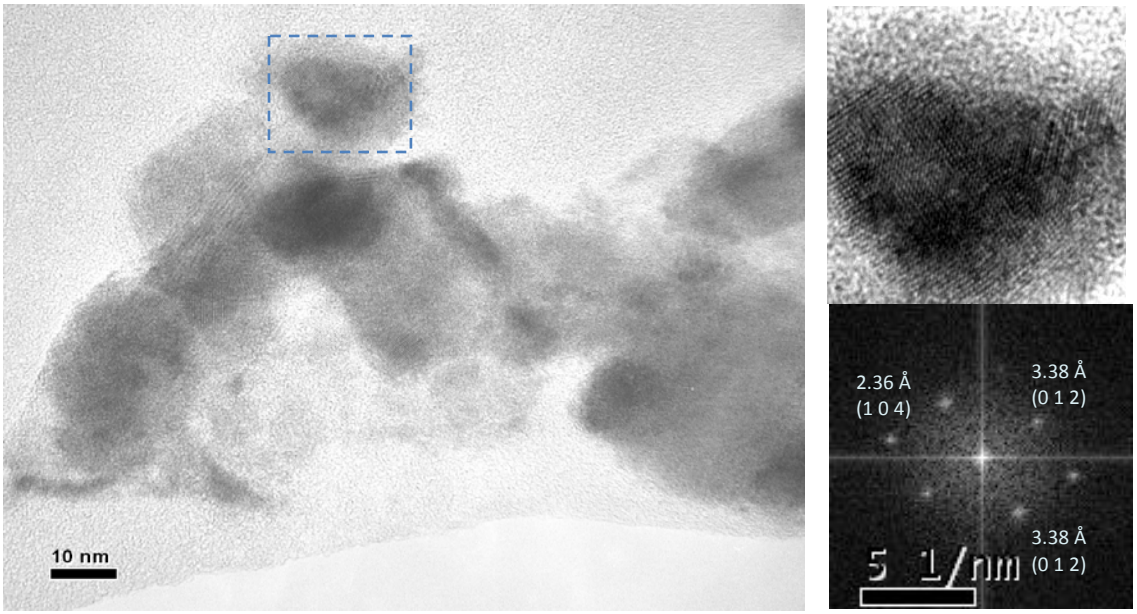


Figura 22 Micrografía obtenida por HR-TEM se muestra una nanopartícula de bismuto metálica obtenidas partir de $Bi(OAc)_3$, piridina, $NaBH_4$ en DMF. A la derecha se muestra la transformada de Fourier, las distancias 2.36 Å y 3.38 Å correspondientes a los planos con índices (104) y (012).

Como se muestra en la figura 23, las nanopartículas se aglomeran para formar cúmulos aunque es posible encontrarlas aisladas el tamaño promedio de partícula es ~10 nm.

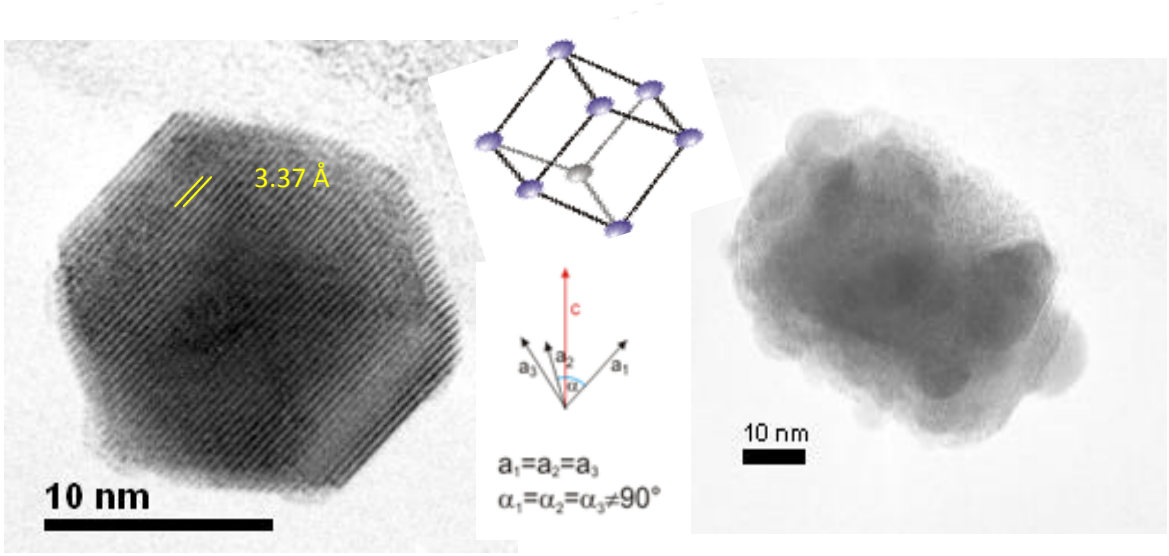


Figura 23 Una nanopartícula asilada donde se observa que su forma corresponde a la de un romboedro y la distancia interplanar es 3. 37 Å que corresponde al plano con los índices (012). Y a la derecha un cúmulo de nanopartículas.

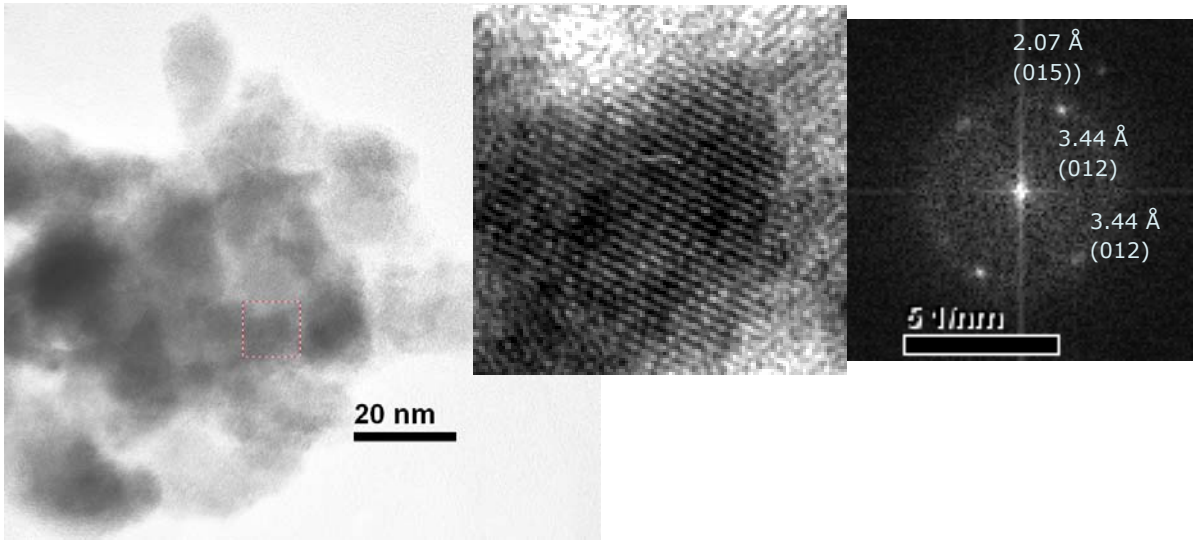


Figura 24 Micrografía de nanopartículas de Bi^0 a partir de $Bi(OAc)_3$, en 0.1M, $NaBH_4$, en etanol, ampliación de una nanopartícula la cual se procesa en Digital Micrograph 1 y su transformada de Fourier, las distancias calculadas corresponden a los índices de los planos. (015) y (012).

Para la muestra con sintetizada en etanol a partir de $Bi(OAc)_3$ $2X10^{-4}$ M, etilendiamina 0.1M, en etanol, se presenta la micrografía en la figura 24 donde se observa que las nanopartículas metálicas de bismuto se presentan en cúmulos y el tamaño de partículas es de 10 a 20 nm. La fase presente es bismuto romboédrico, lo que se confirma con las familias de planos presentes en la micrografía.

Para etilenglicol como medio de dispersión se obtiene partículas de tamaños que van de 2 a 15 nm, esto se puede explicar en virtud de la alta viscosidad del etilenglicol, que permite mayor estabilidad de la dispersión. Se sabe que existen compuestos de coordinación de Bi^{+3} con poilietilenglicoles[2] esto puede pasar cuando se dispersa el acetato de bismuto en el etilenglicol y cuando se agrega el $NaBH_4$ éste reacciona con el etilenglicol, forma alcóxidos e H_2, la reacción de reducción es completa y esto también se puede confirmar en las micrografías (figura 25), ya que se muestran las nanopartículas aisladas y no en cúmulos.

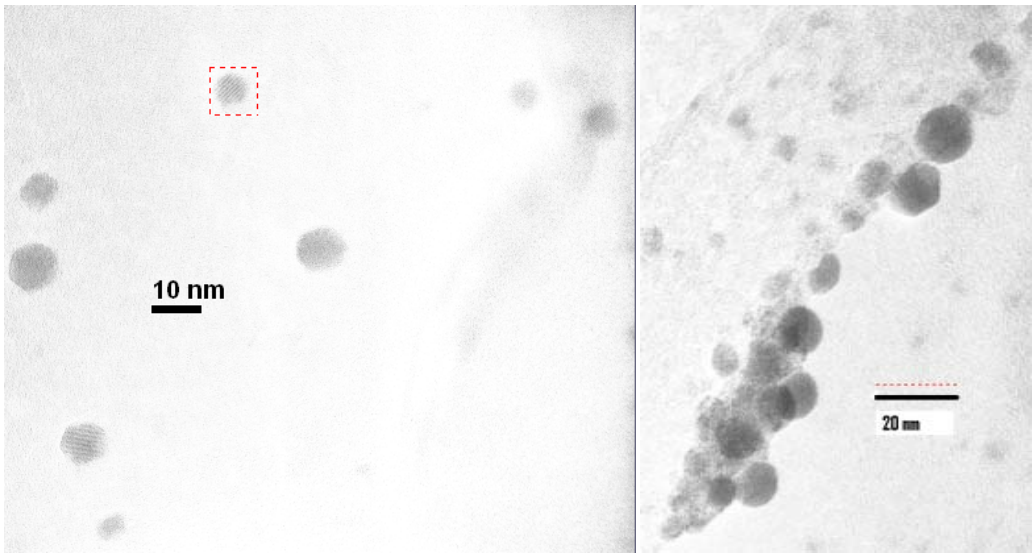


Figura 25 Micrografía obtenida por HR-TEM se muestran nanopartículas aisladas de bismuto metálico en etilenglicol como medio de dispersión.

Como último las micrografías obtenidas para las nanopartículas sintetizadas a partir de $Bi(OAc)_3$ $2X10^{-4}$ M, $NaBH_4$, en etilendiamina como medio dispersión, muestran que el tamaño de partícula es de 5 nm en la figura 26, sin embargo en las micrografías de las figuras 27 y 28 muestran partículas mayores a 30 nm, en esta última se observa la presencia de un material amorfo en la superficie de la nanopartícula, esta variabilidad de tamaño se debe a que las partículas no se dispersan complemente en etilendiamina por su una constante dieléctrica pequeña, además el Bi^{+3} es afín a ligantes con N y O, con preferencia por este último, esto podría ser una razón por la que las partículas son de tamaños menores en etilenglicol que etilendiamina.

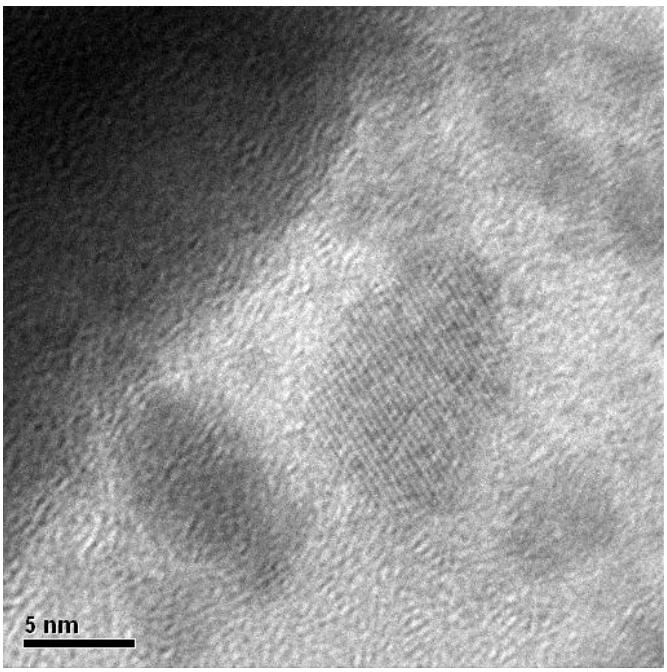


Figura 26 Micrografía obtenida por HR-TEM se muestran nanopartículas aisladas de bismuto metálico etilendiamina como medio de dispersión.

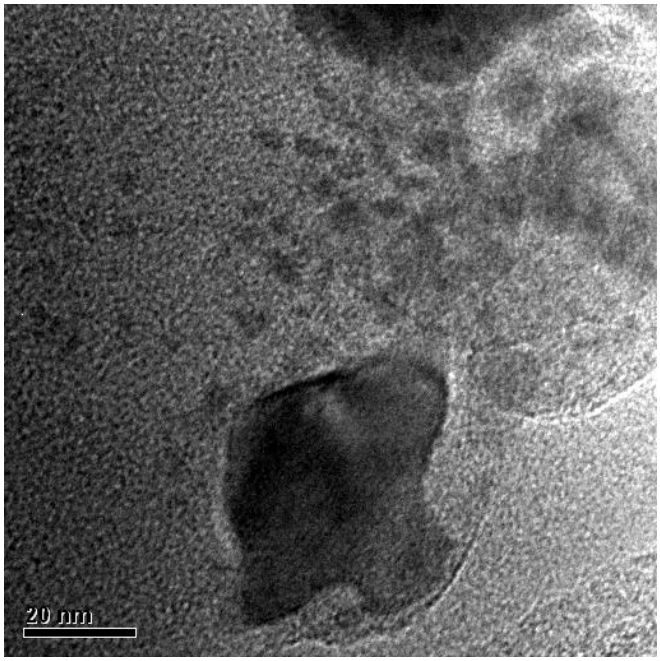


Figura 27 Micrografía obtenida por HR-TEM se muestran nanopartículas aisladas de bismuto metálico en etilendiamina como medio de dispersión. Donde se observa la variabilidad de tamaños presentes.

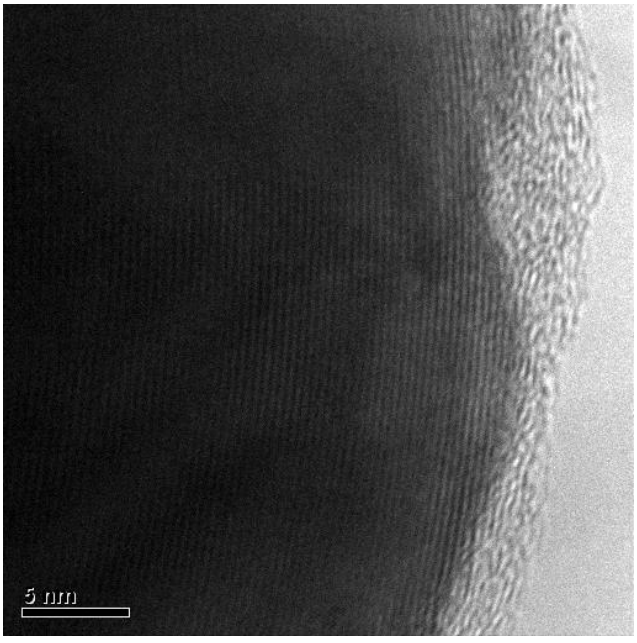


Figura 28 Micrografía obtenida por HR-TEM se muestran nanopartículas en etilendiamina como medio de dispersión. Donde se observa la presencia de AMS en la superficie.

Análisis de los espectros de absorción de las dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas de bismuto

El espectro de absorción de bismuto coloidal tiene una banda débil en 253 nm y se ha reportado que la absorción de la resonancia plasmónica de nanopartículas de bismuto se observaba en un amplio intervalo de longitudes de onda (268 y 280 nanómetros). No hay método eficaz para controlar el tamaño de las nanopartículas del bismuto. Por lo tanto, no se ha observado la dependencia de las bandas de resonancia plasmónica con el tamaño de las nanopartículas del bismuto, se sabe que depende del medio de dispersión y del agente modificador de superficie, que no permiten la oscilación colectiva de los electrones de las nanopartículas.

No se logró observar la resonancia plasmónica en ninguna de las dispersiones coloidales, la ventana óptica útil de los medios de dispersión utilizados, varía pero en general, en la DMF comienza en 270 nm aproximadamente, igual que la etilendiamina, para etilenglicol, H_2O y etanol son muy parecidas como lo muestra la Figura 29.

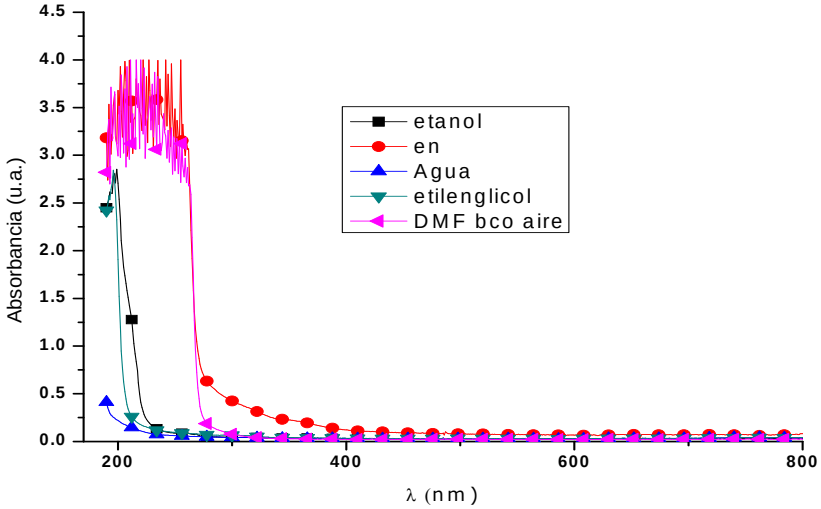


Figura 29 Espectros de absorción UV-visible de los disolventes empleados en la síntesis de nanopartículas metálicas de bismuto.

Los espectros de UV-visible para las nanopartículas en los diferentes medios de dispersión, sólo muestran la presencia de precipitado, ya que tenemos dispersiones liofóbicas y no son estables. Pero no se observa el plasmón en ningún caso, existe una absorción de $Bi(OAc)_3$ que podría confundirse con el plasmón, pero cuando se compara la dispersión del acetato de bismuto con la dispersión de las nanopartículas es evidente la contribución del acetato. La banda de resonancia plasmónica para bismuto es muy débil, por lo que no esperaría que se observara.

Un ejemplo de los espectros de absorción de UV-visible se muestra en la figura 30, para las nanopartículas sintetizadas en etilenglicol, también se presentan los blancos para saber a qué se deben las absorciones, para todos los demás medios el comportamiento es el mismo.

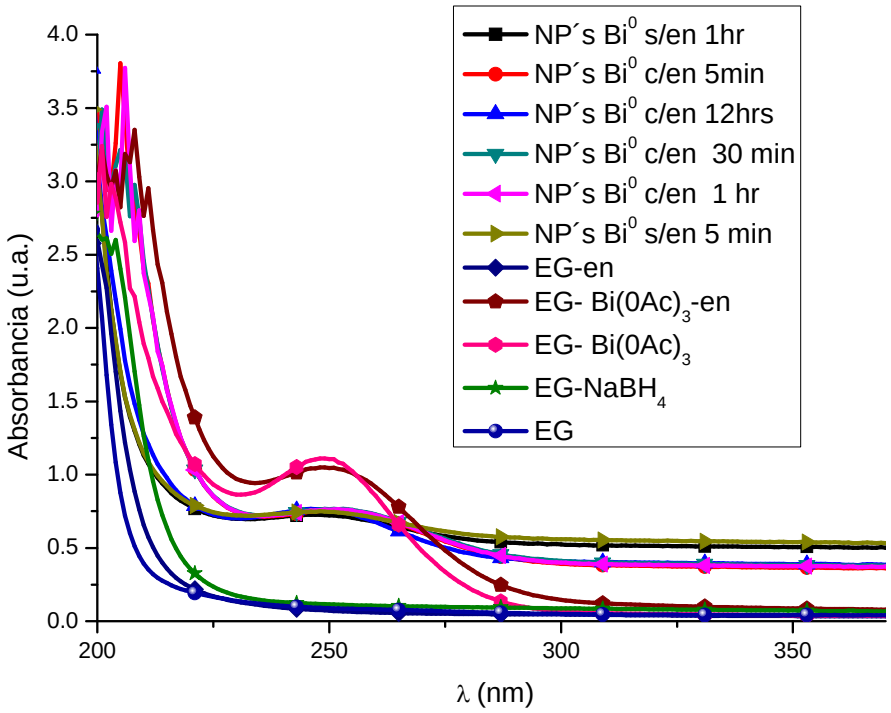


Figura 30 Espectros de absroción UV-visible para nanopartículas metálicas de bismuto sintetizadas a partir de $Bi(OAc)_3$ $2X10^{-4}$ M, etilendiamina 0.1 M, en etilenglicol, fueron tomados a 25 °C, en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

Potencial de carga superficial

En los sistemas coloidales, la carga de la interfase sólido-líquido influye en las fuerzas repulsivas entre partículas. Pues todas las partículas coloidales, las sustancias disueltas y contraiones en la superficie de las partículas transportan cargas eléctricas.

La carga de las partículas en dispersión coloidal fue medida utilizando el equipo MUTEK PCD 03, el cual separa mecánicamente los iones que se absorben en la superficie de un coloide. Al ser separados los contraiones momentáneamente, puede ser medido un flujo de corriente en mV. Esta medición de potencial es relativa y depende de la conductividad eléctrica de la muestra., la viscosidad, el tamaño de partícula y la temperatura.

La corriente generada por los iones es convertida en una diferencia de potencial cuyo signo sugiere la carga total de las partículas en la dispersión y su magnitud relativa a la concentración de los iones.

La tabla 6 muestra los valores de potencial de carga superficial para las nanopartículas sintetizadas éstas se aislaron del medio de dispersión y después se resuspendieron en agua ya que el equipo está diseñado para disoluciones acuosas.

Tabla 6. Carga superficial para las nanopartículas sintetizadas resuspendidas en agua.

muestra	Carga superficial (mV)
agua	-1140
NPs de Bi^0 sintetizadas en agua	-956
NPs de Bi^0 sintetizadas en agua con etilendiamina	-785
NPs de Bi^0 sintetizadas en etilenglicol	-1041

NPs de Bi^0 sintetizadas en etilenglicol con etilendiamina	-718
NPs de Bi^0 sintetizadas en etanol	-968
NPs de Bi^0 sintetizadas en etanol con ***en***	-763

Lo que podemos concluir de los valores obtenidos es que realizar la síntesis de nanopartículas de bismuto, en ausencia de etilendiamina, el potencial eléctrico sobre la superficie del coloide metálico es más alto y negativo, al adicionar etilendiamina al sistema, la carga sobre la superficie de las nanopartículas de bismuto disminuye y esto explica la poca estabilidad del coloide.

Referencias

[1] Briand, G.; Burford, Neil; Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance, Chem. Rev. 99, (1999): 2601-2657

[2] P.J., Sadler, et al; Coordination Chemistry Reviews, 185-186 (1999): 689-709

Conclusiones

- Se encontró un método sencillo para sintetizar nanopartículas metálicas de bismuto, por dispersión coloidal, que consiste en dispersar el acetato de bismuto en cualquiera de los medios empleados (agua, etanol, etilenglicol y etilendiamina), usando como agente modificador de superficie etilendiamina y como agente reductor borohidruro de sodio.
- La relación molar sal metálica:agente modificador fue determinante para estabilizar partículas, obtener los diámetros más pequeños y en la pureza de la muestra.
- El agente modificador de superficie más eficiente es la etilendiamina, pero como disolvente la distribución de tamaños de partícula es grande.
- Las nanopartículas se presentan en forma de cúmulos y como partículas aisladas en la síntesis en DMF, mientras que para la síntesis en etanol preferentemente se da la formación de cúmulos. En etilenglicol están como partículas aisladas.
- Las nanopartículas sintetizadas en etilenglicol como medio de dispersión, son las más pequeñas con diámetros de 2 a 15 nm, las partículas se encuentran puras y aisladas.
- Las dispersiones coloidales para todos los casos son liofóbicas y no se observa la resonancia plasmónica.

Ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta cos\theta}$$

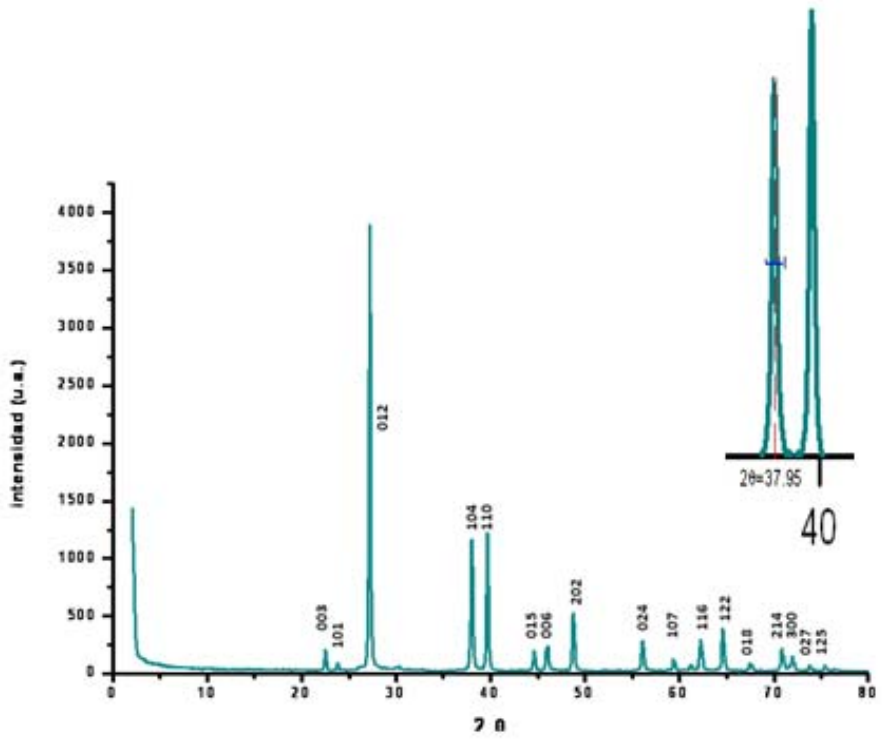
κ= 0.89

λ= longitud de onda irradiada 0.15406 nm

β= ancho del pico en la altura media – 0.11

θ= la posición de la reflexión

La forma en la que se obtienen estos valores es graficando el difractograma en el programa Originpro 8, una vez que se tiene la gráfica se aumenta de tamaño el pico que al cual se le medirán los parámetros, para esto el programa tiene herramientas para posicionarse encima de la gráfica y obtener los valores en *x* y *y* de los puntos deseados. Los picos que es eligen son los que tienen mayor intensidad. Después de que se obtienen el diámetro de partícula de estos picos, se hace un promedio del tamaño.



Difracción de rayos X

La difracción es la interferencia entre ondas que ocurre como resultado de la presencia de un objeto en su trayectoria. Los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos, y la difracción puede presentarse para un arreglo periódico de centros dispersores separados por distancias similares a la longitud de onda de la radiación (alrededor de 1 Å), como las existentes en un cristal. Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. Para la mayor parte de los fotones dispersados sus ondas interfieren y se anula. En otras direcciones, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados.

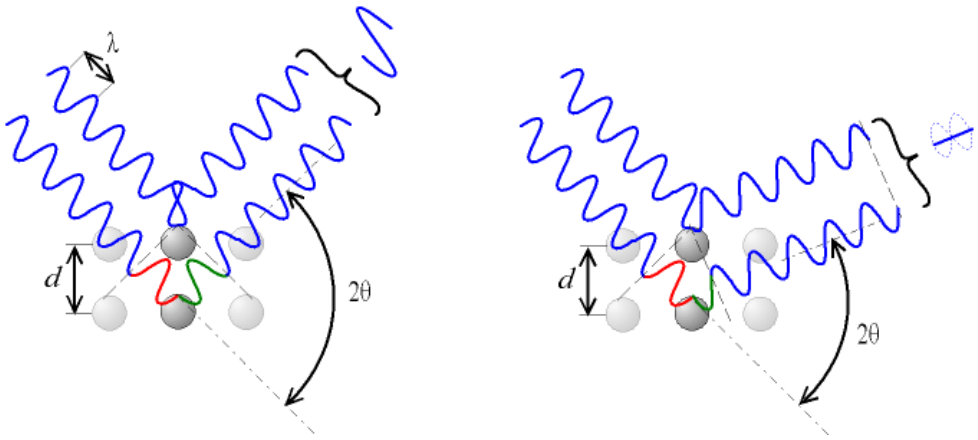


Figura 26. De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

Esto es figura 26, si se piensa en la dispersión como la equivalente a la reflexión de dos planos adyacentes paralelos separados por una distancia d, el ángulo al cual se producirá una interferencia constructiva

entre ondas con longitud de onda λ estará dado por la ecuación de Bragg:

$$2d\ sen\ \theta = \lambda$$

La intensidad de la difracción depende de los detalles de la estructura cristalina y de las identidades de los átomos. Qué tan bien puede un átomo dispersar los rayos X está en función de la cantidad de electrones que posee y de su ubicación en la celda unitaria.

Una muestra de polvo contiene una enorme cantidad de cristalitos, por lo general con una dimensión entre 0.1 y 10 μm y dispuestos al azar. Un haz de rayos X que incide sobre una muestra policristalina se dispersa en todas direcciones posibles; como resultado de ello, cada plano de átomos separados por un distinto espaciamiento de red en el cristal da lugar a un cono de intensidad de difracción. Cada cono consiste en un conjunto de puntos espaciados cercanamente, cada uno de los cuales representa la difracción de un cristalito individual dentro de la muestra de polvo. Con una cantidad muy grande de estos cristalitos estos puntos se juntan para formar el cono de difracción. Con el fin de obtener datos de la difracción de rayos X de polvos en una forma útil para el análisis, es necesario determinar las posiciones de los diversos conos de difracción. Para lograr esto se utiliza un detector sensible a la radiación de rayos X, la idea básica es determinar el ángulo de difracción, θ, de los diversos conos de difracción. Y así, medir la posición de los haces difractados, al escanear este detector alrededor de la muestra a lo largo de una circunferencia, corta a través de los conos de difracción en los diversos máximos de difracción, y la intensidad detectada de los rayos X se registra como una función del ángulo de detector.

El número y las posiciones de los máximos de difracción, que por lo general se conocen como reflexiones, dependen de los parámetros de

celda, del sistema cristalino, del tipo de red y de la longitud de onda para recolectar los datos; la intensidad de los máximos dependen del tipo de átomo presente y de sus posiciones. Casi todos los sólidos cristalinos tienen un patrón de difracción de polvos único en términos de las reflexiones observadas y de sus intensidades. En una mezcla de compuestos, cada fase cristalina presente contribuye al patrón de difracción de polvos con su propio conjunto único de líneas, y las intensidades relativas de los conjuntos de líneas de las mezclas dependen de la cantidad presente y de la capacidad de una estructura para dispersar rayos X[i].

Espectroscopia de absorción en la región del UV-visible

La espectroscopia de UV-visible consiste en la observación de la absorción de radiación electromagnética en las regiones del visible y el ultravioleta del espectro. En ocasiones se le conoce como espectroscopia electrónica porque la energía se utiliza para excitar especies a niveles de energía más altos. La espectroscopia UV-visible es una de las técnicas más utilizadas para estudiar compuestos inorgánicos y sus reacciones.

La muestra suele encontrarse en solución, está contenida en una celda construida de un material ópticamente transparente como el cuarzo (SiO_2). La celda se coloca frente al haz de una fuente luminosa y la transmisión óptica se mide con un detector. Por lo general, el haz de luz incidente se divide en dos: una parte del haz pasa a través de la muestra y la otra a través de otra celda que es idéntica, excepto que la muestra se encuentra ausente es el blanco. Los haces de la muestra y el de referencia se compara en el detector (un fotodiodo). Los espectrómetros convencionales barren la longitud de onda del haz incidente cambiando el ángulo de una rejilla de difracción, si bien ahora

es más común registrar el espectro completo de una sola vez mediante el uso de un detector de arreglo de diodos.

La absorbancia A, de una muestra se define como

$$A = \log(I_0 / I)$$

Donde I_0 es la intensidad incidente e I la intensidad medida después de pasar a través de la muestra. En consecuencia, una muestra que atenúe la intensidad de la luz en un 10% (de modo que I_0/I= 100/90) tendrá una absorbancia de 0.05; otra que la atenúe en 90% tendrá una absorbancia de 1 y así sucesivamente. El detector es el factor limitante para especies que absorben fuertemente porque la medición de un flujo de fotones bajo no es confiable.

La ley de Lambert-Beer empírica se usa para relacionar la absorbancia con la concentración molar de la especie absorbente (C), la longitud de la trayectoria óptica (l) y ε es el coeficiente de extinción molar.

$$A = \varepsilon C l$$

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

El desarrollo más importante en la microscopía posiblemente, es la microscopía electrónica de transmisión gracias a la cual es posible determinara la forma de las nanopartículas.

El microscopio electrónico de transmisión depende para su comprensión de la naturaleza ondulatoria del electrón y del hecho que los campos eléctricos y magnéticos de geometría conveniente son capaces de

funcionar como lentes para refractar, desviar y enfocar un haz de electrones. El límite de resolución de un microscopio está determinado por la longitud de onda del electrón, pero en la práctica, rara vez se resuelve por debajo de 1 nm excepto con técnica especializadas; la limitación en muchos instrumentos es el desarrollo de las lentes magnéticas y el mantenimiento estable de los campos magnéticos.

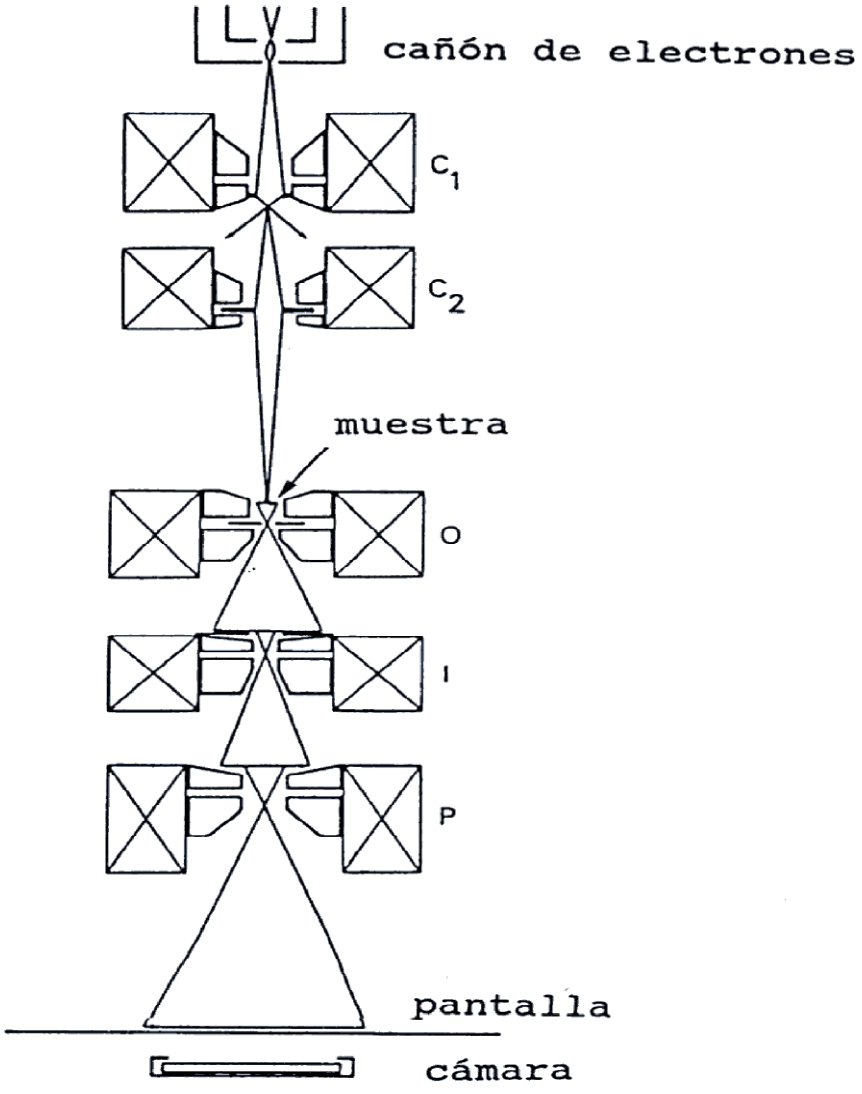


Figura 27. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión.

El haz de electrones es producido por emisión térmica desde un cátodo de tungsteno, cañón de electrones figura 27 y es acelerado hacia el ánodo. Éste es entonces enfocado por un lente C_1, y pasa a través de la muestra la cual es montada en una rejilla. Los electrones son absorbidos o difractados por la muestra en proporción a su densidad electrónica local, y el resto es transmitido. Un objetivo conformado por una lente electromagnética C_2, colecta los electrones transmitidos y magnifica la imagen de la muestra 10 a 200 veces. La imagen es nuevamente amplificada por un lente que funciona como proyector P, que induce una amplificación de 50 a 400 veces y proyecta los electrones hacia una pantalla fluorescente. Ésta imagen puede ser vista directamente o fotografiada.

La imagen finalmente es amplificada desde 100 hasta 500 000 veces. El ojo humano puede discernir entre dos puntos separados por 0.2 mm, en un microscopio electrónico el límite de observación puede darse por debajo de los 2μm hasta 0.4 nm, a través de procedimientos especializados es posible actualmente resolver átomos individuales (0.2 nm) en casos favorables.

La imagen formada por este aparato es una representación bidimensional de la muestra o estructura observada, y es de suficiente ayuda para tener una idea de la topografía de la superficie[ii].

[i] Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.;Weller, M.;Armstrong, F.; "Química inorgánica" , 4ta. Edición; editorial. Mac GrawHill, China 2008; pág. 169-175.
[ii] Hunter, R. J., Introduction to modern colloid science; Oxford University Press; USA, 1996.