



# Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ingeniería

**Título: Síntesis y caracterización de nanopartículas de Gd  
y Sm por el método de biorreducción.**

Tesis

Para obtener el grado de:  
Ingeniero Mecatrónico

Presenta: **Pedro Perdigón Lagunes**

Director: **Dr. Jorge Antonio Ascencio Gutiérrez**



México, Distrito Federal

Octubre 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

*Dedicatorias:*

*A mi mamá, que gracias a su esfuerzo y dedicación ha fomentando mi desarrollo personal, tanto humano como intelectual. Por todos esos momentos que me has dado y compartido mamá, desde que era un pequeño hasta hoy y mucho más tiempo, te lo agradezco de todo corazón ya que gracias a ti sé que puedo llegar más lejos. Siento que no existen suficientes palabras de agradecimiento, pero hay una que se acerca lo suficiente, te quiero mamá.*

*A mis hermanos, Jimena y Rodrigo, que han compartido tantos momentos de mi vida, gracias a ellos soy como soy hoy en día, ellos me han hecho crecer de diversas maneras que sin su compañía no sería la misma persona. Gracias, ya que sin ustedes jamás habría soñado haber completado una tarea tan ardua como es terminar esta carrera y esta tesis, espero compartir muchos más momentos con ustedes y estar a su lado en momentos tan importantes como ustedes están compartiendo hoy conmigo, los quiero.*

*A mis amigos, ustedes que siempre han estado en esos momentos de felicidad y tristeza, gracias por haberme brindado su amistad por tantos años: Cristina, Mario, Pavel, Javier, Rodrigo, Cristian (sensei), Cristian (Coso), Arturo, Juan José, Aarón, Luis, Diego y todos aquellos que han formado parte de mi vida, espero que esto continúe en los años por venir.*

*A Verónica, tú que fuiste una de mis primeros mentores, gracias ya que sin las oportunidades que me diste no estaría donde estoy.*





Agradecimientos:

A **mi familia** por brindarme su apoyo incondicional.

A mi director de tesis, el **Dr. Jorge A. Ascencio Gutiérrez** quien me dio una oportunidad invaluable en mi desarrollo académico ya que me mostró que el camino que había deseado tomar durante años estaba frente a mis ojos y las oportunidades de desarrollo están al alcance de quien quiera tomarlas.

A la **Ing. Cristina Zorrilla Cangas**, ya que a través de su paciencia y dedicación me brindó los conocimientos necesarios para introducirme en el medio de la nanociencia, su guía ha sido determinante en mi vida y en las futuras decisiones que tomaré en mi desarrollo académico y gracias a su amistad en mi vida personal.

Al **Dr. Raúl Herrera Becerra**, que gracias a su apoyo pude lograr la caracterización para este trabajo y mediante su mano amiga me ha permitido concluirlo exitosamente.

A la **Dra. Vivechana Agarwa** que me ayudó en la caracterización óptica de las muestras en el CIICAp de la UAEM y gracias a su experiencia me mostró un camino diferente en la caracterización.

A los sinodales **Dr. Leopoldo Adrián González González, Dr. José Javier Cervantes Cabello, Dr. Jesús Manuel Dorador González y M.I. Ulises Martín Peñuelas Rivas** por haber aceptado formar parte de este comité y haber dedicado su tiempo en revisar este trabajo.

A la **facultad de Ingeniería de la UNAM**, donde concluí mis estudios como ingeniero mecatrónico donde conocí a grandes personas e hice amistad con varios, agradezco la oportunidad que se me brindó al estudiar en tan prestigiosa institución.



	Página
Dedicatorias	i
Agradecimientos	iii
Índice	v
Capítulo 1: Preámbulo	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes históricos	3
1.3 Marco teórico	4
1.4 Definiciones elementales	7
1.4.1 Nanómetro	7
1.4.2 Nanociencia	7
1.4.3 Nanotecnología	8
1.4.4 Ingeniería	8
1.4.5 Mecatrónica	8
1.5 Antecedentes generales	8
1.5.1 Materiales principales usados en esta tesis	9
1.5.1.1 Gadolinio	9
1.5.1.2 Samario	10
1.5.1.3 Alfalfa ( <i>Medicago Sativa</i> )	11
1.6 Hipótesis	13
1.7 Objetivo	13
1.8 Metas	13
1.9 Entregables derivados del proyecto	13
Capítulo 2: Métodos de síntesis y caracterización	15
2.1 Introducción	15
2.2 Métodos de síntesis de nanopartículas	15
2.2.1 Métodos de Aerosol-Vapor	15
2.2.2 Pirolisis laser	16
2.2.3 Coprecipitación	17
2.2.4 Microemulsiones	18
2.2.5 Polialcoholes	19
2.2.6 Síntesis Sonoquímica-asistida	20
2.2.7 Síntesis Electroquímica	20
2.2.8 Uso de proteínas	20
2.2.9 Uso de dendrímeros	20
2.3 Síntesis por Biorreducción	21
2.3.1 Uso de bacterias	21

2.3.2	Uso de actinomicetos	22
2.3.3	Uso de levaduras	22
2.3.4	Uso de hongos	22
2.3.5	Uso de plantas	23
2.3.6	Aplicaciones	25
2.4	Sustentabilidad del método de biorreducción	26
2.5	Métodos de caracterización	27
2.5.1	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	27
2.5.2	Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)	29
2.5.3	Microanálisis	30
2.5.4	Espectrómetro	32
2.5.5	Espectrofotómetro	33
Capítulo 3:	Desarrollo Experimental	35
3.1	Introducción	35
3.2	Preparación de las muestras	35
3.2.1	Preparación de planta	35
3.2.2	Preparación de nanopartículas	36
3.2.3	Preparación de rejillas para Microscopio Electrónico	38
3.2.4	Preparación de muestras para analizar efectos ópticos	39
Capítulo 4:	Resultados	45
4.1	Introducción	45
4.2	Secuencia de resultados observados a simple vista	45
4.2.1	Gadolinio	45
4.2.2	Samario	45
4.3	Análisis de nanopartículas a través de microscopía electrónica (TEM y HRTEM)	46
4.3.1	Gadolinio	46
4.3.1.1	Muestra Gd 305	47
4.3.1.2	Muestra Gd 307	50
4.3.1.3	Muestra Gd 308	52
4.3.1.4	Muestra Gd 309	55
4.3.1.5	Muestra Gd 310	59
4.3.1.6	Muestra Gd 311	63
4.3.1.7	Muestra Gd 313	65
4.3.1.8	Medición de nanopartículas de Gadolinio	66
4.3.2	Discusión: Partículas de Gd	68
4.3.3	Samario	69
4.3.3.1	Muestra Sm 305	69
4.3.3.2	Muestra Sm 307	71
4.3.3.2.1	Fulerenos	75
4.3.3.3	Muestra Sm 308	77

4.3.3.4 Muestra Sm 309	81
4.3.3.5 Muestra Sm 310	83
4.3.3.6 Muestra Sm 311	87
4.3.3.7 Medición de nanopartículas de Samario	89
4.3.4 Discusión: Partículas de Sm	91
4.4 Efectos ópticos	92
4.4.1 Reflectancia	92
4.4.1.1 Gd 305, Sustrato no tratado	93
4.4.1.2 Gd 305, Sustrato tratado a 300°C	94
4.4.1.3 Gd 305, Sustrato tratado a 600°C	95
4.4.1.4 Gd 305, Sustrato tratado a 900°C	96
4.4.1.5 Sm 305, Sustrato no tratado	97
4.4.1.6 Sm 305, Sustrato tratado a 300°C	98
4.4.1.7 Sm 305, Sustrato tratado a 600°C	99
4.4.1.8 Sm 305, Sustrato tratado a 900°C	100
4.4.1.9 Gd 311, Sustrato no tratado	101
4.4.1.10 Gd311, Sustrato tratado a 300°C	102
4.4.1.11 Gd 311, Sustrato tratado a 600°C	103
4.4.1.12 Gd 311, Sustrato tratado a 900°C	104
4.4.1.13 Sm 311, Sustrato no tratado	105
4.4.1.14 Sm 311, Sustrato tratado a 300°C	106
4.4.1.15 Sm 311, Sustrato tratado a 600°C	107
4.4.1.16 Sm 311, Sustrato tratado a 900°C	108
4.4.2 Análisis del comportamiento total de las nanopartículas sobre el sustrato de silicio	109
4.4.2.1 Gd 305	109
4.4.2.2 Sm 305	111
4.4.2.3 Gd 311	112
4.4.2.4 Sm 311	114
4.4.3 Discusión: Reflectancia	115
4.4.4 Luminiscencia	116
4.4.4.1 Experimento 1	117
4.4.4.1.1 Gd 305	117
4.4.4.1.2 Sm 305	118
4.4.4.1.3 Gd 311	119
4.4.4.1.4 Sm 311	120
4.4.4.2 Experimento 2	121
4.4.4.2.1 Sm 311, sustrato sin tratamiento, evaporado a temperatura ambiente	122
4.4.4.2.2 Sm 311, sustrato sin tratamiento, evaporado a 300°C	123

4.4.4.2.3 Sm 311, sustrato tratado a 300°C, evaporado a temperatura ambiente	124
4.4.4.2.4 Sm 311, sustrato tratado a 300°C, evaporado a 300°C	125
4.4.4.2.5 Sm 311, sustrato tratado a 600°C, evaporado a temperatura ambiente	126
4.4.4.2.6 Sm 311, sustrato tratado a 600°C, evaporado a 300°C	127
4.4.4.2.7 Sm 311, sustrato tratado a 900°C, evaporado a temperatura ambiente	128
4.4.4.2.8 Sm 311, sustrato tratado a 900°C, evaporado a 300°C	129
4.4.5 Discusión: Luminiscencia	130
4.5 Discusión General	131
Capítulo 5: Conclusiones y perspectivas	137
5.1 Introducción	137
5.2 Resumen de las actividades realizadas	137
5.3 Verificación de la hipótesis	138
5.4 Resultados de la tesis	139
5.5 Perspectivas	144
5.6 Perspectivas de desarrollo personal	146
Bibliografía	147
Anexo A	151

## Capítulo 1: Preámbulo

### 1.1 Introducción

Esta tesis aborda un primer contacto con la nanociencia y la nanotecnología desde la perspectiva de un ingeniero mecatrónico de tal suerte que sea un puente entre el ámbito científico y el ingenieril permitiendo interactuar a estas disciplinas de una forma armoniosa para obtener mejores resultados que darán como consecuencia un mayor desarrollo intelectual y tecnológico, ya que el conocimiento obtenido a través de la investigación será complejo de asimilar por lo tanto es necesario organizar equipos interdisciplinarios que puedan trabajar conveniente, comunicarse de manera adecuada de tal suerte serán mejor aprovechados los recursos tanto intelectuales como materiales.

Este trabajo está dividido en cinco capítulos, el primero permite la inmersión al medio mostrando antecedentes históricos que se remontan a pensadores griegos como Leucipo de Mileto, pasando por la evolución del pensamiento hasta llegar a la física de nuestros días, donde este conocimiento está comenzando a ser usado para la construcción de dispositivos tan pequeños que miles de ellos caben en la superficie de una uña humana llamados MEMS, después se avanzará en la línea de tiempo donde los dispositivos generados por nanotecnología son construidos a base de átomos logrando ejemplificar el alcance que logrará al usar dispositivos tan pequeños, también se dará una breve explicación del proceso de biorreducción y se brindarán definiciones y conceptos necesarios para el entendimiento del lector, así los menos experimentados en el ámbito puedan adentrarse al medio de una forma que les permitirán más adelante entender los conceptos, procesos y resultados. Se seleccionaron dos elementos el Gadolinio y el Samario para la experimentación en esta tesis debido a la propiedades magnéticas, ópticas y atómicas especiales que estos elementos presentan, asimismo el agente biorreductor a utilizar, la alfalfa. A partir de esto se generará una hipótesis, un objetivo, así como metas y entregables realizados durante este proyecto.

El capítulo dos ejemplificará diferentes métodos de síntesis mostrados de una manera sencilla para proporcionar un espectro amplio de aquello realizado en otras partes del mundo, después se ampliará el conocimiento de los diferentes procesos de biorreducción llevados a cabo entre los diferentes grupos de investigación que los emplean, concentrándome en los realizados a través de plantas, en especial en el proceso que involucra a la alfalfa como agente biorreductor, después se hizo una comparación entre el proceso de biorreducción y producción de biodiesel para mostrar el bajo impacto ambiental ocasionado por este proceso. A continuación se pasará a mostrar los procesos de caracterización empleados durante este estudio, haciendo énfasis en el Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM por sus siglas en inglés) y el Microscopio de Alta Resolución de Transmisión de Electrones (HRTEM) ya que a través de ellos se permitirá una plena identificación estructural como morfológica, ya que debido a su sensibilidad logran distinguir formaciones atómicas. Sumando a estas herramientas la Transformada Rápida de Fourier (FFT) que permitirá convertir las imágenes generadas por el microscopio a espectros de difracción, los cuales brindarán mayor información sobre la constitución cristalina de las nanopartículas que se

pretenden obtener y por último se muestra el microanálisis (EDS) el cual corroborará que las nanopartículas formadas son de los materiales que fueron seleccionados en el primer capítulo. Por último se explicarán los procesos de caracterización óptica, como son el Espectrómetro y el Espectrofotómetro, cuyas capacidades permitirán investigar propiedades como lo son la reflectancia y la luminiscencia de las nanopartículas sintetizadas. Lo cual será probado sobre sustratos de silicio poroso ya que actualmente este material ha sido empleado para biosensores y lo que se espera que las nanopartículas hagan es que incrementen las características físicas, aumentando su efectividad, lo cual podrá dar la posibilidad de hacer nuevos transductores y actuadores que mejoren la eficiencia de los dispositivos actuales.

El capítulo tres se muestra paso a paso el procedimiento seguido para la síntesis de las nanopartículas de Gadolinio y Samario, posteriormente seguido por la preparación de muestras para los microscopios TEM y HRTEM por medio de rejillas de cobre. En seguida se ejemplifica el proceso empleado para verificar las propiedades ópticas al colocar las nanopartículas sobre sustratos de silicio poroso, guiando paso a paso al lector en el proceso.

La parte central de esta tesis es el capítulo cuatro ya que en él se muestran los resultados obtenidos después de haber analizado la información obtenida a través de los microscopios TEM y HRTEM demostrará que la síntesis fue todo un éxito, con lo cual permitirá escrudñar a fondo el tamaño, la forma y la estructura cristalina formada por los átomos de Gadolinio y Samario, verificando dicha información por medio de espectros de difracción, que adicionalmente otorgará información de las nanopartículas ya que nos indicará si son totalmente del elemento indicado o si formaron óxidos de los materiales sintetizados, lo cual dará la pauta para descifrar los efectos específicos que las nanopartículas podrán presentar, identificando cuales son las cualidades necesarias para su formación, indicando los mejores pH para su producción, la capacidad de coalescencia, asimismo la proporción de biomasa en que se encuentran embebidas. También se realizó microanálisis para comprobar la composición química, por lo tanto asegurar el tipo de material conformador de los resultados. Consecutivamente se hicieron análisis de reflectancia y luminiscencia, los cuales serán empleados para verificar parte de las propiedades ópticas que las nanopartículas adquirieron al ser hechas por los elementos seleccionados, adicionando el hecho que serán colocadas sobre sustratos de silicio poroso, el cual es usado en diferentes biosensores, se demostrará que aumentan las cualidades del mismo, mejorando de manera significativa su eficiencia y capacidad de detección por lo tanto ampliarán su espectro de aplicaciones, diversificando a diferentes disciplinas.

Finalmente el capítulo cinco será dedicado a las conclusiones y perspectivas, lo cual permitirá concretar los logros alcanzados por esta tesis, al hacer un recuento de lo realizado, discutiendo las complicaciones encontradas en el camino, verificando si se logró obtener lo que estaba buscando y si la hipótesis se cumplió, remarcando en que momentos se cumplía. Se mostrará de manera contundente la capacidad de síntesis, las estructuras y tamaños logrados adicionando la influencia del tamaño sobre las propiedades ópticas de las nanopartículas sobre sustratos de silicio poroso. Las cuales serán presentadas como una vasta contribución a la investigación en este tema y abre nuevos caminos hacia los rubros de ingeniería, iniciando con la Ingeniería Mecatrónica y



esperando abrir una brecha en el conocimiento para que otros puedan emplearlo para el desarrollo de herramientas, logrando que otros profesionistas se involucren para ampliar este conocimiento interdisciplinario. Terminando con aquello que este trabajo suma a trabajos ya existentes.

## 1.2 Antecedentes históricos

La humanidad en el siglo XXI se caracteriza entre otras cosas por el uso incesante de la tecnología en cada aspecto de su vida. Desde el momento en que despierta, pasando por todas las actividades cotidianas, hasta el momento de descansar, desde el nacimiento hasta la muerte encontramos trazos de artefactos que llevan a mejorar y facilitar la calidad de vida. Continuamente se van realizando nuevos avances en diversos campos, los cuales van siendo explotados para ser adaptados o utilizados en diferentes tecnologías, por lo que los saltos en la tecnología van siendo cada vez más grandes, llenando las brechas del conocimiento.

Actualmente se ha generado un gran revuelo con respecto a un concepto totalmente revolucionario, que nos permitirá construir no solamente a partir de cosas visibles como lo son los materiales macroscópicos y objetos cotidianos, sino que por medio de diferentes técnicas podremos tomar átomos para construir diversos objetos, a esto se le llama nanotecnología. Con ésta podemos romper los límites de la imaginación ya que estaremos navegando en el mundo nanométrico, donde las leyes de la física no son las mismas que en el mundo macroscópico, además se presentan nuevas y diferentes propiedades que modifican los comportamientos de los materiales.

Comenzando con un poco historia relacionada con la nanotecnología, todo comenzó desde el concepto de que todo está formado por diferentes partículas imperceptibles o átomos esto fue visualizado alrededor del año 440 A. de C. por Leucipo de Mileto (Grecia) y en conjunto con su estudiante, Demócrito de Abdera refinaron y extendieron el concepto. Dicho paradigma atómico fue completado por Epicuro de Samos. Aunque los escritos originales se han perdido, este concepto ha sobrevivido gracias a un poema titulado *De Rerum Natura* (Una de las cosas naturales) escrito por Lucretius, los principales puntos que expone dicho poema son los presentados a continuación:

- Toda la materia está compuesta de átomos, quienes son la unidad de materia más pequeña que jamás será vista, dichos no pueden ser separados en porciones más pequeñas.
- Existe el vacío, el cual es el espacio entre los átomos.
- Los átomos son sólidos, homogéneos sin estructura interna.
- Los átomos son de diferentes formas, tamaños y pesos<sup>1</sup>.

### 1.3 Marco teórico

A lo largo del tiempo los conceptos del mundo diminuto han cambiado, ahora sabemos que los átomos están formados por diversas partículas (protones, neutrones y electrones) y éstas a su vez están formadas por otras miles de partículas subatómicas mas podemos decir que gracias a su genialidad y sus predicciones ellos fueron los inventores de la nanociencia de hoy en día.<sup>1</sup>

A partir de conceptos básicos nos es posible extrapolarlos para emplearlos en la nanotecnología y formar diferentes estructuras, por ejemplo uno de los grandes representantes de la nanotecnología son las nanopartículas formadas con carbono. Este elemento tiene una gran variedad de configuraciones lo cual le permite enlazarse con él como con otros elementos; una configuración de átomos de carbono puede formar grandes moléculas (fulerenos), estructuras unidimensionales (nanotubos de carbono) y fibras (fibra de carbono), también puede formar estructuras cristalinas como el diamante y el grafito<sup>2</sup>. Toda esta riqueza de variedad de formas permite manipularlo y obtener diferentes resultados, tomaremos por ejemplo los nanotubos de carbono los cuales tienen diversas propiedades interesantes: capacitivas, químicas, catalíticas, electro-osmóticas, adsorción de gases, ópticas, supramoleculares, térmicas y eléctricas, todas provocadas por la estructura de éstos tubos nano-ensamblados.<sup>2</sup>

Pero esto no se detiene aquí, ya que continuamente se van dando avances en este campo amplio, logrando nuevas aplicaciones, al no tener tantas ataduras nos es permitido formar nuevas moléculas funcionales, nanomateriales y nanodispositivos como los nanoclusters y nanocables, los cuales serán los bloques principales de construcción de diferentes dispositivos.<sup>3</sup> Existen diversas aplicaciones como son materiales avanzados, genética, biotecnología, medicina, cosmetología, física, electrónica, química, petrolera y muchas más, como se puede observar por medio de los ejemplos, la nanotecnología ha comenzado a invadir nuestra vida diaria. Una aproximación a lo que nos espera en un futuro muy cercano son los MEMS (Micro Electromechanical Systems o Sistemas Micro Electromecánicos) que son dispositivos de avanzada, cuyo propósito es actuar como transductores o actuadores, dígame cualquier dispositivo que interactue directamente con el entorno, con la gran ventaja que miden entre una millonésima y una milésima parte de un metro, las cuales ya son empleadas en diversos dispositivos como lo son las cámaras digitales, computadoras, celulares, videojuegos, aviones, automóviles así como máquinas industriales<sup>1,4</sup>, generando grandes ganancias para compañías internacionales como Motorola. Muy posible siguiente paso será emplear la nanotecnología para generar máquinas aún más pequeñas a los que los teóricos han comenzado a llamar NEMS (Nano proteínicos que hacen a las fibras musculares contraerse, el uso de proteínas rotatorias empleadas en los flagelos bacteriales que usan para moverse, proteínas rotatorias y lineales para el transporte interno de la célula<sup>5</sup>. Basando los nuevos dispositivos en la Biomimética (imitación de los biosistemas) es necesario primero entender los fenómenos que los causan, aunque no todos los biosistemas pueden ser aproximados adecuadamente debido a la falta de conocimiento, por lo que es necesario adquirir conocimientos de todos los campos involucrados. Así entonces es propio en este nuevo campo expandir las áreas centrales (ingeniería, ciencia y Electromechanical Systems o Sistemas Nano

Electromecánicos). A diferencia de los MEMS, que su base de fabricación sería el silicio, los NEMS podrán ser generados a partir de diferentes materiales: carbono, azufre, oro, plata, paladio, platino, neodimio, gadolinio, samario, aminoácidos, proteínas, ADN, ARN y muchas más<sup>1,2,3</sup>, logrando desarrollar actuadores y transductores que hasta el momento sólo la naturaleza había sido capaz de desarrollar. Por lo tanto los primeros NEMS tratarán de asemejarse a los diseños que ya existen en diversos organismos como los flagelos de las bacterias aproximándolos a nanomotores logrando que la tecnología se integre de una forma interdisciplinaria donde se conecten de una manera adecuada y de una manera sinérgica las diferentes perspectivas, integrando el hardware (máquinas, actuadores, sensores, circuitos) con sistemas inteligentes, control, toma de decisiones, procesamiento de señales, propagación de información, adquisición de datos, diseño, fabricación y comprensión<sup>1</sup>. Por lo tanto son necesarios muchos y nuevos desarrollos multidisciplinarios para romper paradigmas, crear nuevos, diferentes, los cuales generarán el avance necesario para integrar y solucionar una gran variedad de problemas emergentes.

## La escala de las cosas - Nanómetros y más

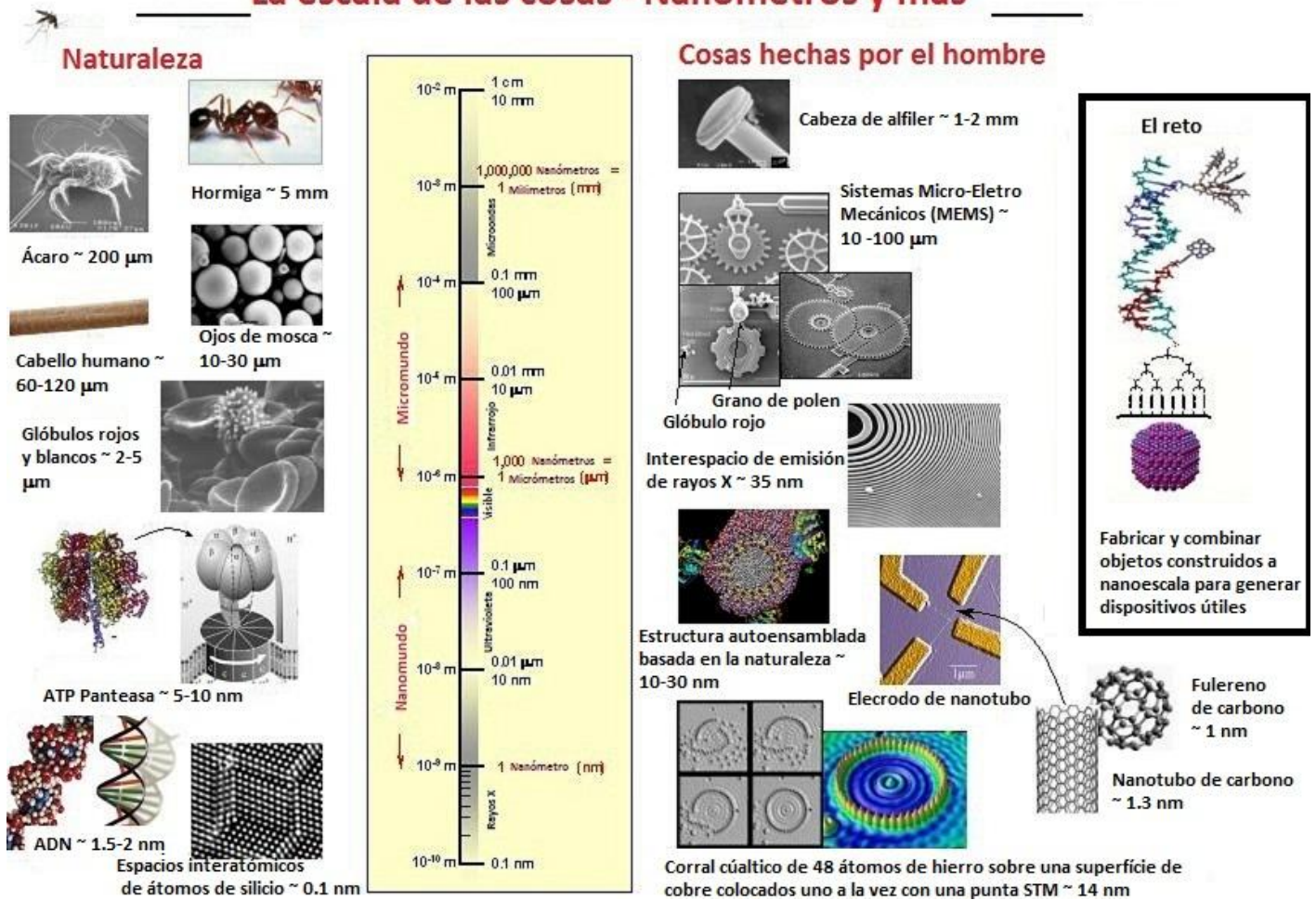


Imagen 1.1: Escala comparativa de tamaños

Actualmente existen ya varios procesos establecidos para la generación de nanopartículas útiles, sin embargo es notorio remarcar que la gran mayoría producen grandes cantidades de desechos, los cuales en diferentes casos llegan a ser tóxicos para el medio ambiente, lo cual nos deja con una gran encrucijada al investigar el mundo de lo pequeño qué no existen otras posibilidades para realizarlo.

A lo cual podemos responder que hay otras opciones que pueden generar nanopartículas de una forma que compagina con el Desarrollo sustentable, el cual se refiere a los recursos y el medio ambiente, definiéndose como el asegurar que las futuras generaciones tendrán una igual oportunidad en los recursos que nuestro planeta ofrece o que las futuras generaciones heredarán un ambiente con el daño producido por el ser humano sin ser mayor al de hoy en día<sup>6</sup>, por lo tanto el estudio de los problemas ambientales y su solución es realmente necesario.

Uno de los más grandes problemas de la sociedad moderna es el petróleo sumado al incremento de la población en 70 millones por año, la crisis energética está guiándonos a una crisis económica de todos los productos derivados del petróleo como son los fertilizantes, la comida y el combustible incrementando el precio más allá de lo que las personas pueden pagar. Lo que nos lleva a la pregunta cuántas personas nuestro planeta Tierra podrá soportar si seguimos en esta tendencia. Estimados dicen que entre 2.5 a 40 mil millones de habitantes, sin embargo la cifra tope no debemos alcanzarla con la tecnología actual<sup>6</sup>. Además entre más personas, menor será la calidad de vida que nuestro planeta podrá ofrecernos, por lo que es necesario recalcar las interacciones existentes entre las personas y la naturaleza, ya que entre más personas menor será el espacio para los animales, los recursos naturales y las plantas, de los cuales dependemos.

Con lo cual, es imperativo que las nuevas tecnologías tengan un lado amigable al ambiente y más si generan un gran impacto científico, tecnológico, social y económico, como la nanotecnología que impactará en todas las actividades humanas, el método que puede darnos el equilibrio entre el desarrollo tecnológico y la sustentabilidad es conocido como Biorreducción.

La biorreducción o biosíntesis es un procedimiento que por medio de sitios activos (hot points), encontrados en los compuestos que forman parte de los seres vivos (Taninos entre varios), permiten la agregación partículas de metal cero (el cual tiene una carga electrónica equilibrada), logrando ensamblar átomo por átomo partículas útiles. Esto se logra por medio de selección química, al modificar el pH del medio donde se encuentra el precursor biológico, comienza la síntesis inhibiendo los electrones y como consecuencia se reduce el metal. Al lograr que dicho metal alcance el estado de agregación “cero” el metal comienza a reunirse con otros átomos que sean de las mismas características, formando de esta manera nanopartículas que adquieren propiedades únicas, solamente encontradas en estas dimensiones.

En la actualidad se han empleado diferentes métodos lo que nos permite tener una gran diversidad de resultados usando diferentes agentes biológicos encontrando características especiales en la óptica, química, fotoeléctrica y electrónica.

Así de esta manera, la naturaleza ha demostrado que existen ciertos procesos naturales de partículas de materiales inorgánicos sintetizadas por diversos organismos, por lo que se abre un nuevo campo inexplorado, la investigación en nanopartículas por biosíntesis; asimismo este tipo de tecnología otorga un beneficio de desarrollo limpio, no tóxico y sustentable para el medio ambiente. Algunos de los organismos capaces de generar biorreducción son bacterias, hongos, plantas y animales.

Por estas razones presentadas mediante el texto anterior, es necesario que los ingenieros nos involucremos en este gran salto que está emprendiendo el mundo, adelantarnos justo a la frontera de la ciencia y la tecnología, alcanzando el estado del arte. Esto nos dará las posibilidades de ser los ingenieros de punta, trabajando en campos aún no desarrollados, generando nuevos descubrimientos y dispositivos los cuales nos permitirán avanzar de una forma tecnológica impresionante, revolucionando no sólo el mercado nacional, sino también el foráneo. Además, la ingeniería mecatrónica puede proveer las herramientas necesarias para dicho trabajo, ya como se enfatizó, es necesario trabajar interdisciplinariamente logrando unir los cabos sueltos entre diferentes disciplinas, ya que un ingeniero de ésta rama trabaja regularmente en equipos donde existen diferentes especialistas con los cuales se ocupa de una forma adecuada para resolver problemas complejos como los retos que se irán dando con el paso del tiempo. Igualmente, el ingeniero mecatrónico será el indicado para poder encontrar aplicaciones novedosas y romper las barreras de lo imposible, haciendo que el futuro este cada vez más cerca de nuestras manos mediante la nanotecnología, de la misma manera podrá fusionar el conocimiento ya establecido en el mundo actual con dichos conocimientos revolucionarios.

## **1.4 Definiciones elementales**

Estas definiciones centrarán el trabajo presentado a continuación, de tal suerte que sea más comprensible para el lector.

### **1.4.1 Nanómetro:**

Medida de longitud que equivale a la milmillonésima ( $1 \times 10^{-9}$ ) parte del metro.<sup>7</sup>

### **1.4.2 Nanociencia:**

Ciencia encargada de predecir los fenómenos físicos (electromagnéticos, electromecánicos, ópticos), químicos, electroquímicos y biológicos así como sus efectos, examinándolos al usar las leyes fundamentales de la física.<sup>1</sup>

### 1.4.3 Nanotecnología:

Es el resultado de la conjunción del estudio, ingeniería y desarrollo tecnológico (Nano-SET)<sup>1</sup> a niveles atómicos, moleculares o macromoleculares completando las siguientes metas:

- Proveer un coherente y fundamental entendimiento de los fenómenos interactivos, sus efectos en materiales y compuestos a nanoescala.
- Visualizar, diseñar e implementar nuevas estructuras nanométricas orgánicas, inorgánicas e híbridas que exhiban nuevas propiedades dando como el resultado la fabricación de tecnologías y utilizar estos nuevos fenómenos y efectos.
- Otorgar un entendimiento coherente y fundamental del control de materiales a nanoescala. Con lo que se podrán desarrollar nuevos paradigmas para controlar y manipular a niveles moleculares con precisión atómica para fabricar nuevos y avanzados sistemas y dispositivos.<sup>1</sup>

### 1.4.4 Ingeniería:

Es la profesión en la cual se ha logrado obtener el conocimiento matemático y de ciencias naturales ganado por medio del estudio, experiencia y su práctica es aplicada con juicio crítico para desarrollar maneras de usar económicamente los materiales y las fuerzas de la naturaleza para el beneficio del ser humano.<sup>8</sup>

### 1.4.5 Mecatrónica:

- Aplicación sinérgica de mecánica, electrónica, control, computación y adquisición de datos para obtener productos y sistemas integrados de tal suerte que el usuario no pueda distinguir los límites de sus componentes. Un sistema mecatrónico requiere un acercamiento interdisciplinario en su diseño, desarrollo e implementación, esto implica que en un sistema mecatrónico todos los sistemas deben de ser tratados como un todo, enteramente interconectado.<sup>9</sup>
- Mecatrónica es una actitud o filosofía que establece un enfoque multidisciplinario a una solución de problemas, es por su naturaleza misma una actividad de un grupo que involucra ingenieros mecánicos, electrónicos y de computación con personal de otros departamentos dentro de la empresa. Esto pretende producir soluciones óptimas para diferentes clases de problemas. Mecatrónica no se considera una ciencia, pero si una tecnología. (Hurst y James 1990)<sup>10</sup>

## 1.5 Antecedentes generales

En los últimos años se han tratado de lograr una consolidación del método de biosíntesis mediante el cual se han podido producir de diferentes materiales, como ejemplo puedo mencionar nanopartículas de Oro (Au)<sup>11</sup>, Plata (Ag)<sup>11</sup>, Oro-Plata (Au-Ag)<sup>11</sup>, Ti-Ni (Titanio-Níquel)<sup>12</sup>, Manganeso (Mn)<sup>13</sup>, Sulfuro de Cadmio (CdS)<sup>14</sup>, Paladio (Pd)<sup>14</sup>, Zirconio (Zr)<sup>14,15</sup>, Titanato de Bario (BaTiO<sub>3</sub>)<sup>14,15</sup>, Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>14,15,16</sup>, Greigita(Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)<sup>14</sup>, Seleniuro de Cadmio (CdSe)<sup>14</sup>, Fluoruro de Silicio (SiF<sub>6</sub><sup>-2</sup>)<sup>14</sup>, Fluoruro de Titanio (TiF<sub>6</sub><sup>-2</sup>)<sup>14</sup>, Platino-Paladio (Pt-Pd)<sup>17</sup>, Europio-Oro (Eu-Au)<sup>18</sup>, Iterbio

(Yb)<sup>19</sup> así como Samario (Sm)<sup>20</sup>, cada una de las nanopartículas formadas de los diversos elementos tienen características especiales, con la capacidad de proponer diferentes y nuevos productos que puedan resolver problemas que hasta el momento parecían imposibles como lo es el cáncer, la corrosión, la catálisis entre muchas más. Por esto mismo, se eligieron dos lantánidos para esta tesis, Gadolinio (Gd) y Samario (Sm) ya que poseen características especiales como efectos cuánticos a nivel nanométrico y otras que serán mencionadas a continuación.

## 1.5.1 Materiales principales usados en esta tesis

### 1.5.1.1 Gadolinio:

Elemento perteneciente a los lantánidos, con símbolo atómico Gd y cuyo número atómico es el 64 y su peso es 157.25 g/mol, tiene un punto de fusión de 1311°C y un punto de ebullición de 3233°C, su último orbital es 4f7, su apariencia es un metal plateado blancuzco y su costo es de \$485 dólares por kg<sup>21</sup>.

#### Propiedades

- Posee un brillo metálico, es maleable y dúctil.
- A temperatura ambiente, el Gadolinio cristaliza en forma hexagonal compacta, en forma alfa.
- Por encima de los 1235°C el gadolinio alfa cambia a su forma beta la cual es cubica central.
- El metal es relativamente en aire seco pero se oxida fácilmente.
- El metal reacciona lentamente en agua y es soluble en ácido diluido.
- El Gadolinio posee la más alta captura de neutrones entre los elementos.

#### Usos

- Compuestos de gadolinio iterbio son usados para aplicaciones en microondas.
- Compuestos de gadolinio son usados para hacer fotoesferas tubos para TV a color.
- Tiene propiedades superconductoras inusuales.
- Como 1% dentro de las aleaciones de hierro y cromo aumenta la resistencia a la corrosión a altas temperaturas.
- El metal es ferromagnético, adicionalmente tiene un alto momento magnético y su temperatura de Curie debajo pero muy cercana a temperatura ambiente.
- Es usado en resonadores magnéticos para medicina y sensores de calor.



Imagen 1.2: Gadolinio Metálico<sup>22</sup>

### 1.5.1.2 Samario:

Elemento perteneciente a los lantánidos, con símbolo atómico Sm y cuyo número atómico es 62 y su peso es 150.4 g/mol, tiene un punto de fusión de 1072°C y un punto de ebullición de 1900°C, su último orbital es 4f6, su apariencia es un metal plateado y su precio es de \$5 dólares por kg<sup>23</sup>.

#### Propiedades

- Es un metal plateado lustroso y es razonablemente estable en el aire.
- Tiene tres modificaciones cristalinas en el metal, con transformaciones a 732°C y 922°C. El Metal se enciende en el aire a 150°C.
- Existen 21 isótopos del samario.
- No es bien conocida la toxicidad del samario por lo tanto es necesario manejarlo con cuidado.

#### Usos

- El samario junto con otras tierras raras es usado para la industria del arco eléctrico de carbono para la industria de las películas.
- Los sulfidas de samario tienen una gran estabilidad a temperatura igualmente que una buena eficiencia termoeléctrica hasta los 1100°C.
- El SmCo<sub>5</sub> ha sido utilizado para hacer nuevos materiales magnéticos con la más alta resistencia a la desmagnetización conocida por cualquier otro material.
- Tiene una intrínseca fuerza coerciva tan alta como 2200 kA/m.
- El óxido de samario ha sido usado en cristales ópticos para la absorción de rayos infrarrojos.
- El samario es usado para dopar cristales de fluoruro de calcio para laser.
- Compuestos de dicho metal son sensibles fotosensores excitados en el espectro infrarrojo, el óxido exhibe propiedades catalíticas en la deshidratación y deshidrogenación del alcohol etílico.
- Es usada en vidrios que absorben infrarrojos y como material absorbente de neutrones en reactores nucleares.



Imagen 1.3: Gadolinio Metálico<sup>24</sup>



### 1.5.1.3 Alfalfa (*Medicago Sativa*):

Una de las principales plantas forrajeras, una de las piezas fundamentales en la alimentación del ganado cuyas producciones ocupan cada día un lugar más importante en la alimentación del hombre moderno. La alfalfa esta hoy presente en todo el mundo, dando a una extensa variedad de tipos. El origen de esta planta es encontrado entre Asia Menor y sur del Cáucaso, abarcando Turquía, Siria, Irak, Irán, Afganistán, parte occidental de Pakistán y Cachemira; es muy probable que de esta zona se extendiera su cultivo hacia Grecia como consecuencia de las guerras médicas (aproximadamente en el 470 a. de C.) además serían los griegos quienes les dieron su nombre de médica el cual fue conservado por los romanos hasta nuestros días como la denominación de su género botánico.<sup>25</sup>

La alfalfa pertenece a la familia de las leguminosas, uno de los grupos de plantas más importantes en la agricultura de todos los países. Comprende una numerosa lista de especies con variadas finalidades productivas: grano, forraje, abonos, entre varios otros. A continuación se muestran algunos datos de la alfalfa:

Nombre científico: *Medicago sativa*.

Nombre vulgar: Alfalfa, mielega (español), luzerne (francés), alfalfa, lucerne (inglés).

Número de cromosomas (2n): 32

Descripción botánica:

Planta perenne, de raíz gruesa y tallo leñoso. Folíolos ovalados u oblongos, dentados en el ápice; estípulas semilanceoladas, largamente acuminadas, dentadas en la base. Flores grandes de 8-10 milímetros, en racimos oblongos multifloros sobre pedúnculo no aristado. Corola violácea o azul. Legumbre glabra o pubescente, anular o en espiral, polisperma. Semillas de 1.5 por 2.5 mm, ovals, escotadas en el ombligo. Florece de junio a octubre.<sup>25</sup>

Para su crecimiento y desarrollo la planta necesita de varios elementos minerales y no minerales que absorbe en distintas formas, uno de los cuales, que además es probablemente uno de los que generan una mayor repercusión económica en la agricultura moderna, es el nitrógeno. Dicho elemento forma parte de las proteínas, prótidos y de la molécula de clorofila, determinante de la asimilación fotosintética en el vegetal, por lo que una planta suministrada de nitrógeno tiene presente un intenso color verde y a la vez un alto contenido de clorofila por lo tanto puede asimilar grandes cantidades de materia orgánica provocando un crecimiento acelerado<sup>25</sup>. En la naturaleza el nitrógeno existe en varias formas:

- Mineral: formando parte compuestos más o menos solubles.
- Orgánica: formando parte de los tejidos de las plantas y animales.
- Libre: como componente fundamental del aire.

Sin embargo, la planta solamente puede usar el nitrógeno mineral y particularmente cuando se encuentra formando nitratos y en menor proporción como amonios. Las leguminosas, y concretamente la alfalfa, son capaces de asimilar el nitrógeno libre atmosférico gracias a la simbiosis con ciertas bacterias radicícolas que lo transforman poniéndolo a su disposición, de ahí

que las carencias de nitrógeno en las leguminosas sean poco comunes y sólo ocurren cuando el medio que las rodea es poco apropiado para el desarrollo de las mencionadas bacterias<sup>25</sup>. Existen dos clases de organismos fijadores de nitrógeno, que viven en simbiosis con su planta anfitriona, en general son por mucho los más importantes fijadores de nitrógeno. Los tipos más comunes son *Rhizobium* y *Bradyrhizobium*, ambas invaden las raíces de las leguminosas como la alfalfa, tréboles, frijoles de soya y frijoles. En dicha asociación simbiótica entre la bacteria y las leguminosas, la bacteria provee a la planta con el nitrógeno, el cual pueden usarlo para la formación de proteínas, la planta le ofrece a la bacteria fuentes de energía para su actividad de fijación de nitrógeno y moléculas con contenidos de carbono, necesarias para la formación de compuestos nitrogenados, de esta manera el suelo donde crecen las leguminosas obtienen grandes beneficios en la agricultura. Cuando son cosechadas, dejan las raíces ricas en nitrógeno logrando que la alfalfa añada 300 a 350 kg de nitrógeno por hectárea de suelo, como un estimado 150 a 200 toneladas métricas de nitrógeno son añadidas al suelo de la Tierra por sistemas biológicos al año<sup>26</sup>. Adicionalmente, estudios nutricionales han establecido que ciertos elementos son esenciales para un grupo de plantas o para su crecimiento bajo condiciones ambientales especiales, por lo tanto las leguminosas benefician adicionando cobalto, aunque la alfalfa no necesita el cobalto, las bacterias que fijan el nitrógeno lo requieren además ayuda a la recuperación del sodio y del potasio, los cuales son importantes para el desarrollo de las plantas<sup>26</sup>.



Imagen 1.4: Planta de alfalfa

## **1.6 Hipótesis:**

Las nanopartículas de Gadolinio y Samario poseen propiedades determinantes para su aplicación en campos de ingeniería, física, química, catálisis, medicina, corrosión, electrónica, mecánica, detectores, biotecnología, genética entre varios, asimismo los mecanismos de biosíntesis brindan una relevante capacidad de producción, así como el uso de microscopía electrónica permite su comprensión para planteamientos básicos y futuros de aplicación.

Por medio del método de biorreducción se obtendrán nanopartículas de Gadolinio y Samario, para después caracterizarlas y encontrar sus propiedades así como su viabilidad para ser implementadas en diversos campos como lo puede ser la Ingeniería Mecatrónica, Ingeniería Eléctrica, Ingeniería Mecánica, Medicina, Biología, Física y otras ciencias así como en diversas industrias como la Cosmética, Alimenticia, Petrolera, Minera, Tecnología, Telecomunicaciones y demás.

## **1.7 Objetivo:**

Producir nanopartículas de los Lantánidos mencionados, caracterización y demostración de propiedades para que sea la base de nuevos trabajos de investigación en ingeniería mecatrónica, electrónica, mecánica y de materiales.

## **1.8 Metas:**

Obtener nanopartículas de Gadolinio y Samario de una manera ecológica, determinar las características esenciales, como estructura, tamaño, interacciones entre otras, de las nanopartículas obtenidas, identificar las propiedades físicas generadas por las características esenciales y centralizar la importancia de este trabajo para dar pauta a futuros proyectos relacionados con la nanotecnología en México.

## **1.9 Entregables derivados del proyecto:**

Como productos derivados de este trabajo serán la metodología empleada para la formación de nanopartículas de esta clase de materiales, el análisis proporcionado para hacer comparaciones con nuevos resultados, características y comportamientos esperados de las nanopartículas.

## Capítulo 2: Métodos de síntesis y caracterización

### 2.1 Introducción

A fin de conocer la existencia de metodología y la conveniencia de la postulada en esta tesis se enlista a continuación los procesos mayormente empleados para la síntesis y caracterización de la clase de nanopartículas que serán producidas mediante el método de biorreducción, ya que como el objetivo indica la síntesis es una parte primordial ya que de ella dependerán varias de las características que las partículas resultantes tendrán, asimismo la caracterización es otra parte crucial ya que por medio de las herramientas adecuadas se pueden analizar las propiedades intrínsecas de las nanopartículas que por otros medios serían imposibles de detectar.

Adicionalmente este capítulo servirá al lector para relacionarse con los conceptos y métodos que serán abordados adelante, de tal suerte que será capaz de entender y analizar críticamente el trabajo que será expuesto lo cual permitirá adentrarse al tema permitiendo la comprensión de esta área del conocimiento que se comienza a vislumbrar como fundamental.

### 2.2 Métodos de síntesis de nanopartículas:

En la actualidad existen diferentes formas de sintetizar nanopartículas, de eficacia probada, que permiten sintetizar un sinnúmero de formas, tamaños de diferentes tipos de materiales. A continuación se muestran algunos de estos métodos:

#### 2.2.1 Métodos de Aerosol-Vapor

En este proceso se obtiene un sólido por la reacción de la solución diseminada en una serie de reactores donde las pequeñas gotas suspendidas son evaporadas y después condensadas, seguidas por un secado y una termólisis a altas temperaturas<sup>27, 28, 29</sup>. Éste proceso aumenta la microporosidad de los sólidos, los cuales se unen para formar partículas más densas; dicho método representa un proceso conveniente para obtener partículas finas y dispersadas de un tamaño predecible, forma y composición, los polvos que se sintetizan generalmente consisten de partículas esféricas cuyo diámetro final puede ser predeterminado por el tamaño de las gotas que los originan, también ofrece ventajas sobre los demás métodos, ya que es simple, rápido y continuo y flexible con los materiales, ya que se han podido fabricar microesferas mesoporosas<sup>30</sup> y nanopartículas fosforescentes<sup>27,31</sup>.

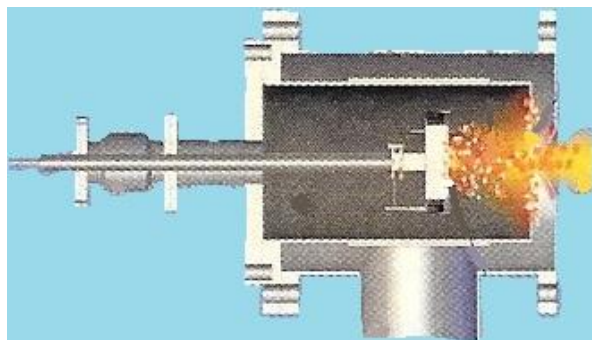


Imagen 2.1: Ejemplo de cámara para método de vaporización y ejemplos de partículas obtenidas <sup>32</sup>

La gran mayoría de los procesos de pirolisis empleados producen nanopartículas de maghemita comenzando con una sal de iones  $Fe^{3+}$  y algún compuesto orgánico que actúa como agente reductor. Durante el proceso  $Fe^{3+}$  se reduce a una mezcla de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , con lo cual se forma magnetita y el cual se oxida hasta obtener finalmente maghemita. En soluciones alcohólicas se pueden obtener una amplia gama de morfologías y tamaños (entre 5 a 60 nm) dependiendo de la naturaleza de la sal.<sup>27</sup>

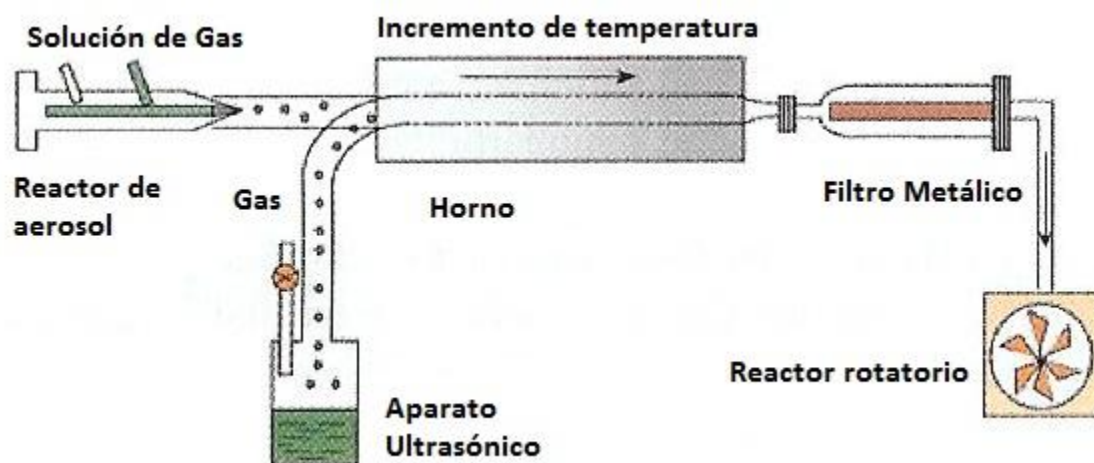


Imagen 2.2: Ejemplo de pirolisis en aerosol<sup>27</sup>

### 2.2.2 Pirolisis laser:

Desde el trabajo pionero de Cannon et al.<sup>27, 33</sup> la producción de numerosos polvos de materiales nanométricos de diferentes materiales, como Si, SiC,  $Si_3N_4$  y compositas de Si/C/N han sido preparadas bajo una variedad de condiciones con diferentes rangos de tamaños que van de 5 a 20 nm. Dicho método involucra el calentamiento de un flujo de gases mezcladas junto con una onda continua de un laser de dióxido de carbono, el cual inicia y mantiene la reacción química, por encima de una presión y potencia del laser, una concentración crítica de la formación es alcanzada, la cual lleva a una generación homogénea de partículas, las cuales serán transportadas a un filtro mediante gas inerte; tres características de éste método deben ser enfatizadas: Se

obtienen partículas de bajo tamaño, la multitud y la distribución de partículas y la práctica ausencia de agregación.<sup>27</sup>

Nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  puras, cristalizadas y uniformes fueron obtenidas mediante un solo paso de Pirolisis Laser con  $\text{CO}_2$ , cuyas partículas midieron entre los 3 y 5 nm en una gran variedad de distribuciones. Para sintetizarlas fue necesario el uso de Pentacarbonil de hierro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) como precursor y etileno como absorbente de radiación laser.<sup>27</sup>

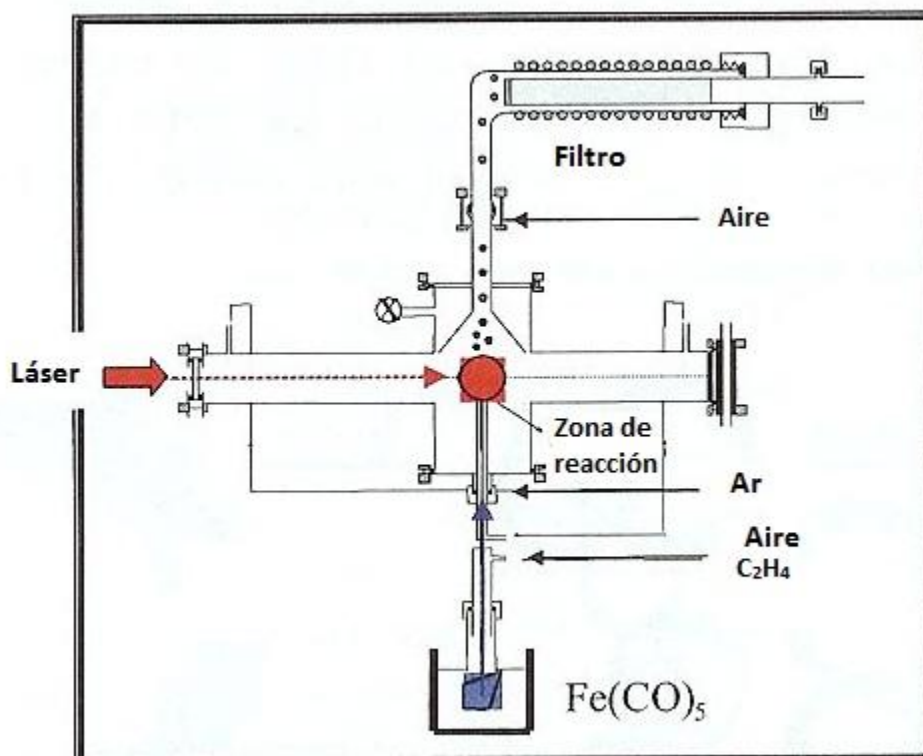


Imagen 2.3: Proceso de Pirolisis Laser<sup>27</sup>

### **2.2.3 Coprecipitación:**

Existen dos métodos principales para la síntesis de soluciones de partículas magnéticas esféricas en rangos nanométricos, en la primera son preparadas suspensiones de hidróxido ferroso parcialmente oxidado con diferentes agentes oxidantes, por ejemplo para obtener una distribución de partículas con diámetros que oscilan entre 30 a 100 nm puede obtenerse a partir de una sal de Fe(II), una base y un oxidante medio (iones de nitrato)<sup>27, 34</sup>. Para el segundo se emplean mezclas estequiométricas de hidróxido Ferroso y Férrico en medios acuosos generando partículas esféricas, magnéticas y homogéneas en el tamaño previamente indicado. Adicionalmente se ha demostrado que ajustando el pH y la fuerza iónica del medio de precipitación es posible controlar la magnitud de las nanopartículas (desde 15 a 2 nm)<sup>27</sup>.

Estas partículas han mostrado que dependiendo de la sal empleada, el tamaño de la partícula variará lo que permite que puedan ser aplicadas para propósitos biológicos y biomédicos, así también se pueden observar características interesantes en dichas partículas ya que a temperatura ambiente presentan efectos ferromagnéticos y superparamagnéticos.<sup>35</sup> Además es posible dispersar estas partículas para generar fluidos ferromagnéticos, para lo cual es necesario generarles una capa de surfactantes, las cuales se pueden insertar en alcanos y solventes aromáticos, también en solventes clorados, con lo cual se obtienen propiedades mecánicas interesantes y se entrelaza con el campo de la reología.<sup>36</sup>

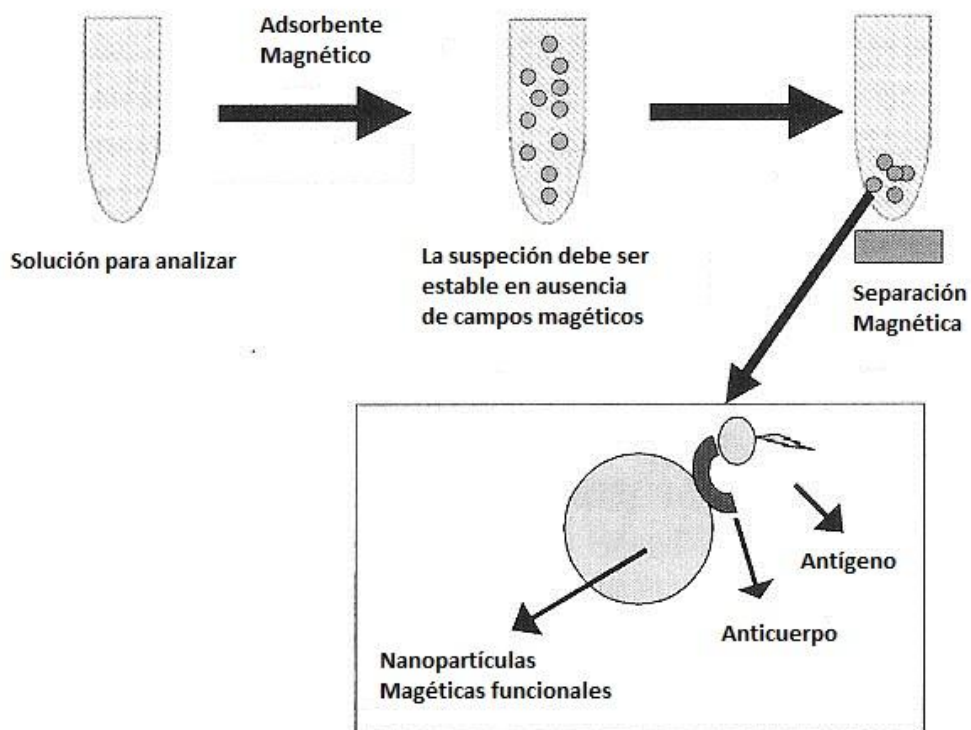


Imagen 2.4: Ejemplo de proceso de coprecipitación<sup>27</sup>

### **2.2.4 Microemulsiones:**

Las microemulsiones agua en aceite (W/O) son transparentes, isotrópicas y termodinámicamente estables en medios líquidos. En estos sistemas, finas microgotas de una fase acuosa se encuentran atrapadas en la fase del aceite por medio de moléculas de surfactantes disueltas en el medio, dichas tienen un tamaño de aproximadamente 10 nm y proveen un efecto de confinamiento que permite la generación del núcleo de la nanopartícula, como el crecimiento y aglomeración de ésta; este tipo de emulsiones han sido demostradas como un método versátil, simple y adecuado dado por las características de aplicación en sistemas in vitro e in vivo.<sup>27</sup>

Mediante este método se ha podido obtener partículas de entre 4 a 12 nm con una desviación estándar que varía de 0.2 a 0.3; empleando un sulfato ferroso dodecídico  $\text{Fe}(\text{DS})_2$  se lograron generar nanopartículas donde el tamaño y la proporción fue regulada mediante la concentración



del surfactante y la temperatura. Partículas de magnetita de alrededor 4nm han sido preparadas bajo hidrólisis controlada de  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$  en soluciones acuosas empleando las nanocavidades de AOT como surfactante y heptano como fase aceitosa.<sup>27, 37</sup>

### 2.2.5 Polialcoholes:

Es una técnica muy prometedora para la preparación uniforme de nanopartículas que pueden ser usadas para aplicaciones biomédicas como la imagenología de resonancia, ya que por medio de este método se pueden obtener partículas metálicas muy finas tan sólo reduciendo sales metálicas precipitando directamente los metales en una solución de polialcohol. Éste proceso ha sido muy flexible ya que ha permitido obtener partículas de metales nobles como lo son el Ru, Pd, Pt y Au a la par de otros, como lo son el Cu, Ni ó  $\text{Co}$ <sup>27, 38, 39</sup>, la permisividad de este método también logra la extensión a síntesis de compuestos con base de Fe, sin embargo presenta una condición crítica: el precursor sea al menos un poco soluble en el medio.<sup>27</sup>

En el proceso el polialcohol, el precursor metálico (sal metálica) es disuelto en él, reduciendo el agente y en algunos casos reduciendo los cationes metálicos. La solución es agitada y calentada para alcanzar la temperatura de ebullición del polialcohol para aumentar la reducción de metales; si se controla la energía cinética de la precipitación se pueden obtener partículas no aglomeradas, de una forma definida y de un tamaño adecuado, aunque es posible controlar de una mejor manera insertando “semillas” (partículas de las cuales comienzan a crecer las nanopartículas), de esta manera el crecimiento y la formación pueden ser procesos separados y darán como resultado partículas uniformes.<sup>27</sup>

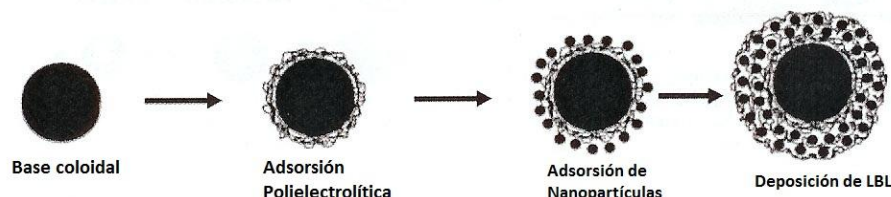


Imagen 2.5: Inclusión de nanopartículas por medio de polialcoholes<sup>27</sup>

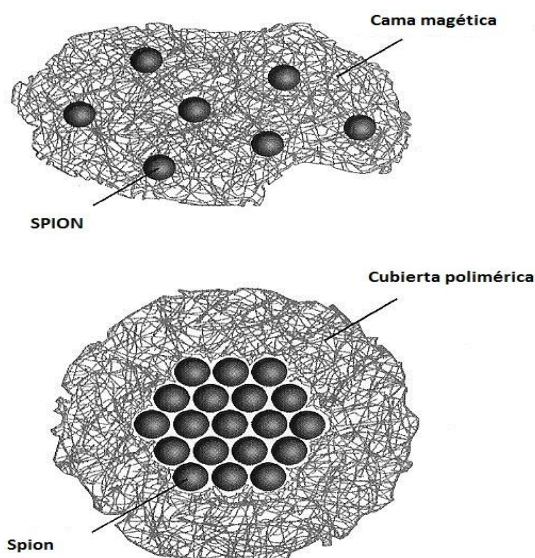


Imagen 2.6: Forma en que las nanopartículas son envueltas en Alcohol Polivinílico<sup>40</sup>



### **2.2.6 Síntesis Sonoquímica-asistida:**

Ha sido usada para la generación de partículas de magnetita y maghemita. En la “Sonoquímica” se provoca una cavitación (efecto hidrodinámico que se produce cuando el agua o cualquier otro fluido en estado líquido pasa a gran velocidad por una arista afilada, produciendo una descompresión del fluido debido a la conservación de la constante de Bernoulli) acústica genera un punto caliente localizado con temperatura de 5000 K, lo cual ocurre en un nanosegundo, este proceso es uno de temple. Se pueden obtener partículas idénticas a la composición de las burbujas de vapor formadas sin fase de separación.<sup>27</sup>

### **2.2.7 Síntesis Electroquímica:**

Ha sido usada para obtener partículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), lográndola en un medio orgánico. El tamaño fue controlado por la densidad y como resultado se dieron partículas estabilizadas en una suspensión coloidal usando surfactantes catiónicos. La distribución de las partículas fue estrecha y los tamaños varían entre 3 a 8 nm.<sup>27</sup>

### **2.2.8 Uso de proteínas:**

En la naturaleza existen muchos compuestos proteínicos que funcionan como transportadores o almacenes de componentes metálicos. De éstos uno de los más conocidos es probablemente la proteína de almacenaje de hierro, ferritina. Dicha proteína consiste de un núcleo central de óxido hierro (III) hidratado, encapsulado con una capa de múltiples proteínas más sencillas, como resultado de esta forma se obtiene un nanorreactor, el cual ha podido ser empleado para preparar nanopartículas de magnetita y maghemita de tamaños entre 6-7 nm de diámetro. Estas fueron obtenidas a partir de la oxidación de la apoferritina (ferritina vacía) con óxido de N-trimetilamino, lo cual generó una gran cantidad de iones Fe(III).<sup>27</sup>

### **2.2.9 Uso de dendrímeros:**

Es de gran relevancia el uso de dendrímeros ya que podrían ser preparadas nanopartículas magnéticas biocompatibles en métodos de un solo paso. Recientemente, nanopartículas de ferrita han sido sintetizadas usando éstos compuestos como anfitrión. PAMAM dendrímeros han sido aprovechados para síntesis y estabilización de partículas ferromagnéticas de óxido de hierro. La oxidación de Fe(II) a un pH elevado y a una temperatura adecuada resulta en la formación de nanocompositas de óxido de hierro con dendrímeros, los cuales son estables en un amplio rango de temperaturas y pH.<sup>27</sup>

## 2.3 Síntesis por Biorreducción:

A continuación se muestran las nanopartículas que se han generado a partir de diferentes métodos de biorreducción, estos están separados e identificados mediante diferentes agentes: bacterias, actinomicetos, levaduras, hongos y plantas, a continuación son mostrados para ejemplificar la gran variedad de materiales que se pueden sintetizar.

### Métodos:

#### 2.3.1 Uso de bacterias

Se ha encontrado que bacterias como la *Pseudomonas stutzeri* aislada de minas de plata es capaz de producir nanopartículas de este material. También se ha encontrado que bacterias “magneto-táctiles” como la *Magnetospirillum magneticum* producen dos tipos de partículas: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ); similarmente otros organismos como la *Desulfovibrio desulfuricans* NCIMB 8307 se ha demostrado que genera nanopartículas de Pd. Igualmente se ha observado que las cadenas comunes de *Lactobacillus* encontrados en la mantequilla, son muy buenos agentes para el crecimiento de cristales de Au, Ag y Au-Ag con morfología definida. Para obtener un control sobre la forma de las nanopartículas de oro se ha empleado *Plectonema boryanum* UTEX 485, una cianobacteria filamentosa, cuando ésta es puesta en un medio acuoso de  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  y  $\text{AuCl}_4^-$  entre unos 25 – 100 °C durante un mes y 200 °C por un día, encontramos como resultado la precipitación de partículas cúbicas y platos octaédricos de oro<sup>14</sup>. Otro microorganismo empleado es *Bacillus subtilis* con intervención de radiación de Microondas (MW) son capaces de producir partículas de plata de 5 a 60 nm de dimensión. Ésto se ha inspeccionado por espectroscopía y por medio del Microscopio Electrónico de Trasmisión (TEM), dicha formación es sumamente rápida, no requiere químicos tóxicos y las partículas son estables por varios meses<sup>11</sup>.

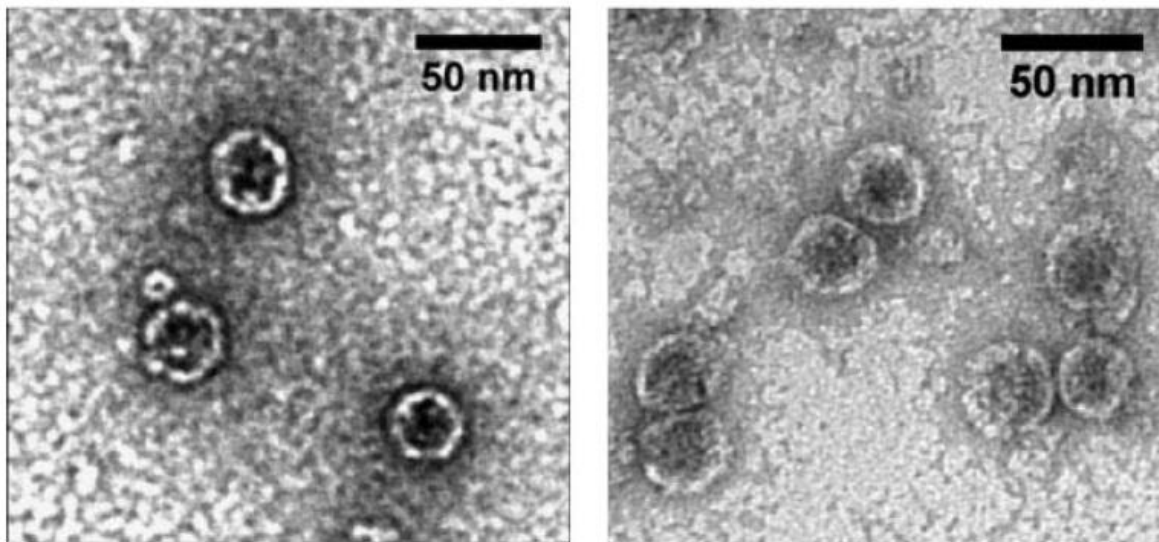


Imagen 2.7: Ejemplo de partículas sintetizadas mediante *Escherichia coli*<sup>40bis</sup>

### **2.3.2 Uso de actinomicetos**

Se ha observado que el *Thermomonospora* sp, cuando es expuesto a iones de oro, los reduce en forma extracelular, generando nanopartículas con una gran multitud de dispersiones, sin embargo el mecanismo o las condiciones favorables para la formación de partículas con las cualidades deseadas. Se logró la reducción de iones de  $\text{AuCl}_4^-$  empleando una *Thermomonospora* extremofílica, formando nanopartículas dispersas de oro, dicha reducción de iones metálicos se cree, se estabiliza por medio de los procesos enzimáticos; estos procesos han demostrado que debido a las condiciones extremas como la alcalinidad y temperaturas elevadas, la síntesis de nanopartículas; basado en la hipótesis que los alcalino-tolerantes *Rhodococcus* han sido empleados para la creación de partículas intracelulares de gran calidad, se ha observado la concentración de partículas se localizaba principalmente en el citoplasma que en la pared celular. Estos iones metálicos fueron no tóxicos para las células, por lo tanto después de la biosíntesis, se multiplicaron normalmente.<sup>14,41</sup>

### **2.3.3 Uso de levaduras**

La *Candida glabrata* y *Schizosaccharomyces pombe* fueron empleadas por primera vez para la biosíntesis de nanocristales de Sulfuro de Cadmio (CdS), dichos fueron producidos usando sales de Cadmio, en estos momentos están siendo usados como semiconductor cuántico cristalino, experimentos han concluido en mejorar la cantidad de los nanocristales producidos por las células de *Schizosaccharomyces pombe*, sin embargo por medio del proceso se ha observado que las células son puestas bajo un gran estrés debido al Cd, desencadenando reacciones bioquímicas que generan efectos tóxicos del metal, provocando un decaimiento en la producción.

Asimismo se han estandarizado condiciones para la síntesis de partículas de plata, empleando la levadura tolerante MKY3 el proceso de separación de las partículas ha sido documentado varias veces. Recientemente se ha mostrado su habilidad para generar partículas de oro, controlando su crecimiento y forma.<sup>14</sup>

### **2.3.4 Uso de hongos**

Se ha logrado conseguir partículas de dimensiones bien definidas, esto se puede observar en experimentos de Bioreducción con solución de iones  $\text{AuCl}_4^-$  y empleando el hongo *Verticillium*, provocando la formación de nanopartículas áureas con las características previamente mencionadas. Sin embargo no se conoce bien el mecanismo de formación, se puede comparar con el estudio sobre bacterias, pero los hongos generan producciones mayores en nanopartículas, ya que los hongos secretan mayores cantidades proteínicas, podría significar una mayor productividad sobre la aproximación en biosíntesis; aunque el evasivo mecanismo no se ha podido determinar exactamente, se han encontrado procesos cercanos In Vitro tomando encimas específicas como la NADH liberada por *Fusarium oxysporum* con la cual se pudo obtener exitosamente la reducción para las nanopartículas áureas deseadas; asimismo otras especies previamente mencionadas se han demostrado que pueden generar partículas de Plata y óxidos de

Fe, predominantemente la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), generando nuevas expectativas para producir placas o soluciones, con gran interés comercial. Por otra parte *Fusarium oxysporum* también ha demostrado ser capaz de formar partículas de Titanato de Bario tetragonal ( $\text{BaTiO}_3$ ) de dimensiones inferiores a 10 nm, siendo un método amigable para el ambiente así como económico para estos óxidos de gran interés tecnológico. Recientemente se ha demostrado que también produce partículas de Silicio y Titanato a partir de  $\text{SiF}_6^{2-}$  y  $\text{TiF}_6^{2-}$  a temperatura ambiente, en comparación con el proceso cotidiano para la obtención de Titanato y Silicio, para lo que se requieren 300 °C. También *Fusarium oxysporum* secreta encima que hidrolizan iones  $\text{ZrF}_6^{2-}$  formando nanocristales de Zirconio extracelularmente; igualmente han sido encontrado procesos que minimizan el tiempo de espera y no contaminan, como el proceso encontrado con *Aspergillus fumigatus* que en 10 minutos se forman partículas mono-dispersas, esta producción es superiormente rápida para la producción en masa de nanopartículas.<sup>14,15</sup>

### **2.3.5 Uso de Plantas:**

Los Puntos cuánticos tienen una gran aplicación en la nanobiotecnología y en las plantas se ha observado que son excelentes para la síntesis de éstos, una de las investigaciones más interesantes son las relacionadas con la Alfalfa, dada su flexibilidad y capacidad de formación mientras las plantas están vivas o procesadas. Las raíces de la Alfalfa tienen la capacidad de absorber  $\text{Ag}(0)$  desde un medio de agar y transferirlas en el mismo estado de oxidación, en el transcurso los átomos de plata se arreglan por si solos en nanopartículas logrando crear arreglos mayores, pudiendo ser verificado a través de Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM) y Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), encontrando los arreglos formados por la sola interacción con la planta, además la forma y el tamaño puede ser controlado tan sólo con el pH de la reacción. También la alfalfa ha sido capaz de sintetizar diversas variedades de metales como por ejemplo nanopartículas de óxido de hierro<sup>16</sup>, nanopartículas de Ti/Ni<sup>12</sup>, nanopartículas de Pt/Pd<sup>17</sup>, Eu-Au<sup>18</sup>, nanorrodillos de Au<sup>43</sup>, nanopartículas de Yb<sup>19</sup> y nanopartículas de Sm<sup>20</sup>.

Aunque el lirio acuático causa muchos problemas ecológicos ya que su uso es limitado debido a la gran cantidad de taninos que contiene<sup>13</sup>, sin embargo tiene un gran potencial para generar nanopartículas de metales pesados debido a esta característica, lo que ha permitido sintetizar Mn (0) con una gran dispersión y excelente tamaño (2 nm en promedio por partícula)<sup>13</sup>, las cuales han sido observadas mediante diferentes técnicas de caracterización como lo son SEM, TEM, EDS y HRTEM. El tamaño de las partículas puede ser controlado por el pH en que fue trabajada la muestra, lo que permite tener precisión en la obtención de las mismas, sin embargo alrededor de un pH de 5 se obtienen mayormente partículas de 2 nm<sup>13</sup>.

Otra planta empleada es la Avena sativa cuya reacción depende del pH, esta genera nanopartículas de Au de tamaños variables y formas encontrando nanopartículas desde 5-20 nm en pH 2, 3 y 4. Similarmente, con los hongos es posible generar nanopartículas extracelularmente, empleando el extracto de la hoja del Geranio (*Pelargonium graeolens*). Con ello obtuvieron partículas de plata, estas resultaron altamente estables y cristalinas en solución; con el extracto de

la hoja del Neem se ha encontrado que es mucho más rápida la formación de nanopartículas de Au y Ag que los microorganismos generan además de presentarse en una mayor concentración, pudiendo formar capas de Au sobre un centro de Ag por medio de la reducción de  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  en solución, con el uso del extracto de la fruta Emblica Officinalis como agente reductor, se han alcanzado nanopartículas de Ag y Au por medio de una síntesis rápida, también se han obtenido nanotriángulos de Au en grandes concentraciones con la hoja del tamarindo. Similarmente usando Aloe vera se pudieron lograr nanotriángulos además nanopartículas de Ag en forma triangular cristalina, cuyas dimensiones oscilan entre 50 y 250 nm, la llave para la formación de estas estructuras se debe a la reducción lenta en solución acuosa ( $\text{HAuCl}_4$ ), por otro lado también se cuenta con la solución acuosa de los iones de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) para su formación, obteniendo coloración roja y amarilla por la formación de nanopartículas de Au y Ag respectivamente.<sup>14</sup>

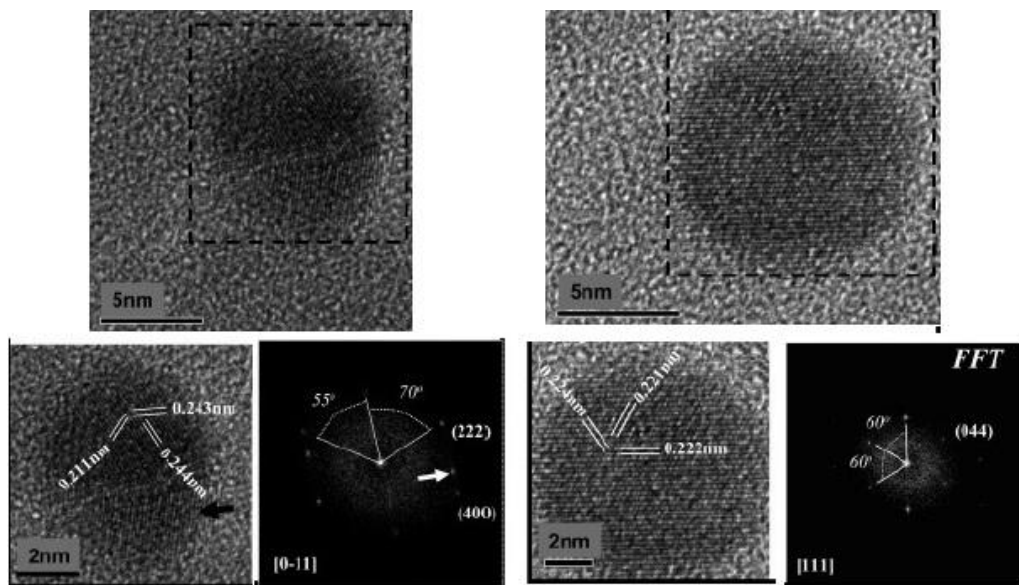


Imagen 2.8: Ejemplos nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas mediante alfalfa<sup>16</sup>

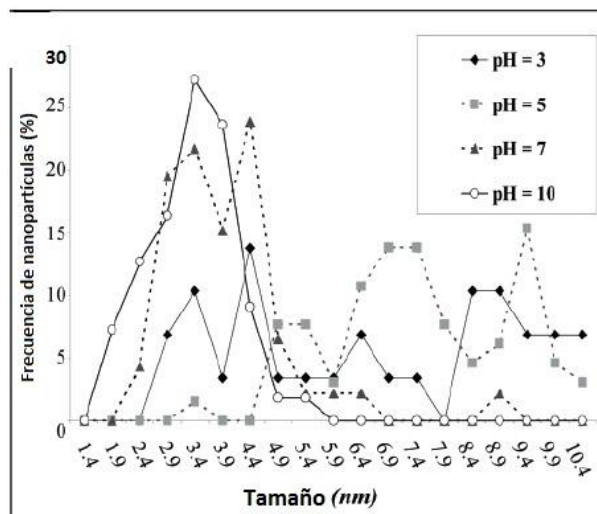


Imagen 2.9: Tamaños de nanopartículas sintetizadas<sup>16</sup>

### 2.3.6 Aplicaciones:

El desarrollo de los nanodispositivos usando materiales biológicos y su arreglo en aplicaciones de diferentes organismos vivos ha atraído la atención de biólogos entorno a la nanobiotecnología, por lo tanto, actualmente las nanotecnologías son un campo multidisciplinario, donde existe un amplio campo de trabajo en desarrollo que no ha sido explotado por completo. En algunas de las aplicaciones ejemplificadas a continuación nos permitirán observar y entender el uso de los diferentes organismos involucrados en la producción de nanosistemas: la nanotecnología puede ser usada para crear en nanoescala, arreglos para polímeros largos como el ADN, igualmente puede ser empleada para crear sensores automáticos para diagnóstico y terapia, así como diferentes polímeros sintéticos como motores moleculares con polímeros “inteligentes”. Igualmente pueden ser empleadas para biosensores, biosonda y otros sistemas; los nanotriángulos de oro encuentran aplicación optoelectrónica, fotónica y sensores ópticos. Bioremediación de desechos radiactivos, como el Uranio. Efectos antibacteriales, óptica no lineal. La magnetita y los materiales a base de silicio pueden ser empleados para usos energéticos. Igualmente se pueden observar procedimientos con una gran posibilidad de escalarlos a la industria dando como ejemplo aquellos que emplean bacterias para su formación, creando cristales cuánticos semiconductores, al igual que inmovilizando sustancias bioactivas como enzimas, anticuerpos, ADN y ARN.

Puntualizando, las nanopartículas de óxido de hierro tienen propiedades interesantes en la nanomedicina ya que cuentan con una gran biocompatibilidad adicionalmente cuentan con propiedades magnéticas y eléctricas interesantes para la nanoelectrónica<sup>16</sup>, las nanopartículas de Ti/Ni tienen propiedades que pueden ser aplicadas en recubrimientos anticorrosivos, catalizadores y con posibilidad de ser escaladas a materiales con memoria o inteligentes<sup>12</sup>, las nanopartículas de Pt/Pd tienen propiedades catalíticas<sup>17</sup>, las nanopartículas de Eu-Au pueden ser usadas para control nuclear, sensores ópticos, medicina nuclear y sobretodo en fotónica<sup>18</sup>, los nanorrodillos de Au pueden ser alineados dentro de campos magnéticos abriendo nuevas e interesantes posibilidades a escala nanoscópica ya que permitirá organizar, a nivel molecular, las partículas logrando iniciar el camino a dispositivos nanomecánicos-electrónicos<sup>43</sup>, las nanopartículas de Yb pueden ser usadas en dispositivos ópticos y fotónicos logrando grandes avances en dichos campos permitiendo romper barreras preestablecidas<sup>19</sup>, las nanopartículas de Sm pueden ser usadas en medicina nuclear ya que como es bien conocido su isótopo <sup>135</sup>Sm es usado como radio nucleótido debido a sus propiedades (vida media de 46.284 horas y un a energía de decaimiento de 0.808 MeV), pero como nanopartícula nos permite manipularlo de una forma más adecuada logrando que las nanopartículas de Sm solo lleguen a las zonas afectadas<sup>20</sup> y la nanopartículas de Mn al ser tan pequeñas presentan efectos cuánticos y tienen un momento magnético muy alto, tanto como 5 $\mu_B$ , lo que las hace muy importantes para el posible de nuevos magnetos permanentes con mejores capacidades que los magnetos actuales, además tiene propiedades catalíticas.<sup>13</sup>

Como podemos observar todos estos procesos biológicos son limpios en comparación con procesos químicos que necesitan emplear sustancias tóxicas y peligrosas, mientras que con biosíntesis podemos encontrar que el mismo procedimiento lo realizan agentes biológicos a

temperatura y presión ambiente. Por lo tanto, la biosíntesis es una excelente respuesta para la incursión en nanotecnologías ya que es una forma sustentable para nuestra generación y las subsecuentes.

Por lo tanto al mostrar diferentes formas de sintetizar nanopartículas me da un amplio espectro para poder escoger el método conveniente para este trabajo. El agente que fue elegido para este trabajo es la alfalfa y a partir de esta información se remarca debido a su gran flexibilidad y capacidad de sintetizar diversos materiales y como en trabajos anteriores se ha comprobado, es posible sintetizar lantánidos por medio de ella. Adicionalmente, dadas sus características nos permite escalar la industria de síntesis de nanopartículas de una forma ecológica ya que con poca cantidad de alfalfa podemos sintetizar una gran cantidad de nanopartículas.

## **2.4 Sustentabilidad del método de biorreducción:**

Dado que no existen antecedentes directos de una gran producción de nanopartículas a escala industrial, podemos aproximarlo a la producción de biocombustibles, los cuales se parecen en que una de las materias primas necesarias son elementos de origen orgánico lo que se espera remediar los problemas de escases de combustible y de contaminación en las grandes ciudades<sup>44</sup>, además de mejorar la calidad de vida de las personas y formar nuevos empleos. Actualmente se usan como materia prima, para combustibles de primera generación, diversos alimentos como lo son el maíz, la caña de azúcar y los frijoles de soya principalmente<sup>45</sup> lo que ha provocado un alza en estos alimentos alrededor del mundo, lo que provoca escases en países importadores, dado que se da una mayor importancia al mercado nacional del productor. Aunque actualmente se están desarrollando nuevas generaciones de biocombustibles, como lo son los derivados de los desechos forestales, desechos agrícolas y desechos animales (segunda generación) y los realizados por medio de pirolisis (tercera generación) y fragmentación de moléculas como el biohidrógeno (cuarta generación)<sup>46</sup>, aun son tecnologías no maduras, lo que con lleva a que deben realizarse más estudios sobre el tema, ya que son métodos muy prometedores que solucionarían esta problemática mundial logrando grandes cambios, pero para que esto sea realidad es necesario de una gran inversión a largo plazo, lo cual no todos los países están dispuestos a afrontar, en especial los países en vías de desarrollo<sup>44-46</sup>.

En México ya existe una postura<sup>47</sup>, donde indica que México será capaz de producir etanol por medio del bagazo de la caña de azúcar y se descarta al maíz, sorgo, yuca y remolacha azucarera, pero se señala que la tecnología aun no está madura y se encuentra en desarrollo, lo que necesitará una inversión fuerte a futuro, además es necesario incrementar la producción de caña, para bajar los costos de la misma, por lo que se requerirán más hectáreas de cultivo destinadas para este propósito, de tal manera será viable dicha producción de bioetanol. Respecto al biodiesel, puede ser viable a mediano plazo, por medio de cultivos oleaginosos como pueden ser el frijol de soya, la palma *Jatropha*, girasol o cártamo, de entre los cuales, el frijol de soya ya se cuenta con información internacional que respalda la producción. Pero en México es más conveniente la palma, debido a su clima y a los espacios que se tienen para el cultivo, por lo que se enfrentará a diversos problemas como el fomento del cultivo de dichos productos, ayudas

económicas así como bonos para que la gente quiera cambiar de cultivo, formación de cooperativas especializadas así como educar a los productores sobre los nuevos cultivos. Todo esto a mediano y largo plazo generará nuevas fuentes de empleo e independencia del petróleo a nivel nacional y al equilibrio en cuestión ecológica así como energética, resolviendo ambos problemas.

Ahora retomando a la alfalfa, es un cultivo que la gran mayoría de los productores nacionales e internacionales pueden cultivar, relativamente fácil de cuidar y que da beneficios si se tienen cultivos mixtos donde la alfalfa este presente, logrando una mejor cosecha. Para la fabricación de nanopartículas, solamente es necesaria una cantidad mínima de alfalfa requerida, lo cual no afectaría al campo y en dado caso que escasee, es fácil de producirla rápidamente lo cual da grandes ventajas sobre diferentes cultivos. Por lo que cabe señalar, las nanopartículas sintetizadas por medio de la alfalfa podrán tener una rápida incursión sobre el mercado, una vez que hayan sido dispuestas en diferentes productos, logrando adecuarse a los medios de producción en masa. Adicionalmente, es un método ecológico que ayudará en la economía del país, permitiendo desarrollar a niveles aun no comprendidos el avance tecnológico de México.

## **2.5 Métodos de caracterización**

### **2.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

El microscopio electrónico de Transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadores, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón de electrones es la única lente electrostática que tiene, las demás son lentes electromagnéticas.

La ampliación de las imágenes se lleva acabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta, dichas señales son electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica. Los electrones absorbidos nos dan la información sobre la resistividad de la muestra y los electrones Auger así como los rayos X característicos nos permiten realizar un análisis químico de la muestra.



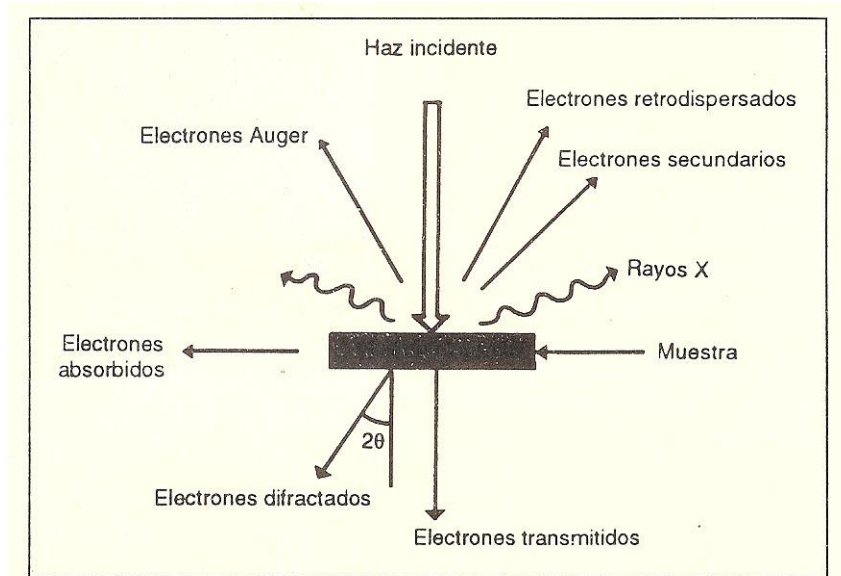


Imagen 2.10: Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra<sup>48</sup>

Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar de dos tipos: transmitidos y difractados, como ellos pasan a través de la muestra portan información sobre las características estructurales de ésta, si en lugar de enfocar el plano imagen de la lente objetiva, nos muestra un arreglo de puntos luminosos que son parte de los electrones empleados, a este arreglo se le llama patrón de difracción. Este patrón nos permite hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra ya que son las huellas digitales de la muestra. Todo esto nos permite hacer una caracterización completa de la muestra, lo cual convierte al microscopio electrónico en un poderoso instrumento de análisis.

Adicionalmente cuenta con tres aperturas, las cuales realizan distintas funciones, la apertura condensadora nos permite obtener un haz electrónico homogéneo, la apertura colocada después de la lente objetiva permite el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados y el haz transmitido, si se deja pasar solo el haz transmitido se dice que se ha obtenido una imagen de campo claro, por el contrario si se deja que la imagen se genera por los haces difractados se produce una imagen de campo oscuro. La apertura colocada en el plano imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta, lo que nos permite seleccionar con alta precisión el área donde proviene el patrón de difracción.<sup>48-49</sup>

### 2.5.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM):

Este es un microscopio que permite disminuir la aberración esférica y aumenta el poder de resolución, logrando obtener imágenes de hasta 0.17 nm, es decir resolución atómica, por lo tanto este es llamado de alta resolución.

A diferencia del procedimiento seguido para observar imágenes de campo claro y oscuro, para obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido, de esta manera la imagen es formada por la interferencia de un número grande de haces difractados, mientras la más grande es el número de haces que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

Algo muy importante para hacer notar es que toda la teoría relacionada con la microscopía electrónica de alta resolución se encuentra basada en la teoría cuántica, por lo tanto todos los cálculos que serán mencionados a continuación pertenecen a casos específicos y solamente se muestran como ejemplos ilustrativos para que se comprenda la complejidad del dispositivo, por estas mismas razones sólo se mencionaran aspectos básicos empleados en la microscopía de alta resolución.

Un concepto importante en la teoría de la microscopía de alta resolución es la llamada función de transferencia de la lente objetiva. Para dar un ejemplo, un microscopio de alta resolución operado a 500 KV y con una constante de aberración esférica de  $C_s$  de 2.00 mm tiene un enfocamiento óptimo, en esta posición se encuentra en el foco óptimo para obtener la mejor resolución de imagen, el cual es llamado Foco de Sherzer y corresponde a la banda más ancha de la función de transferencia, teniendo un valor numérico dado por la expresión:

$$f_{sch} = (1.5[C_s\lambda])^{1/2}$$

La resolución punto a punto está relacionada con el primer punto de inflexión de la función de transferencia y tiene un valor aproximado:

$$\Delta r = 0.66(C_s\lambda^3)^{1/4}$$

La característica de la función de transferencia es que es independiente del tipo de microscopio electrónico y de la muestra, también sólo son válidas para el lente objetivo que se use, lo cual hace que la función de transferencia sea un parámetro sumamente útil. La naturaleza oscilatoria de la función de transferencia refleja el hecho que la aberración esférica de la lente objetiva introduce ciertos cambios de fase, lo cuales tienden a ciertos artefactos en la imagen final, por lo tanto varios cambios ocurren con la consecuencia que en una serie de imágenes tomadas contendrán detalles artificiales.<sup>48-49</sup>



Imagen 2.11: Microscopio electrónico JEM-2100F<sup>50</sup>

### 2.5.3 Microanálisis:

El análisis químico de un material desconocido es un problema frecuentemente encontrado tanto en la investigación como en la industria. Fundamentalmente, este tipo de análisis es realizado por medio de rayos X que se generan mientras la muestra es bombardeada con electrones, el desparrame de los cuales provoca una colisión múltiple que tienen los átomos con los electrones mientras éstos pierden energía. Durante las colisiones pueden resultar en algunas emisiones de electrones de la muestra, cuando un electrón de la capa interior del átomo es removido por uno de alta energía del haz, el átomo puede regresar a su estado base por medio de dos caminos distintos: un electrón de las capas superiores puede ocupar el hueco en la capa interna emitiendo un fotón o emitiendo otro electrón de una capa superior, la emisión de fotones produce un espectro característico de rayos X mientras que los electrones emitidos son conocidos como electrones Auger. En cualquiera de ambos casos, son muy efectivos para la caracterización ya que cada uno contiene energías características, dependiendo de los elementos que los emiten.

Hasta el momento existen cuatro técnicas para realizar el análisis químico en el rango de la muestra de estudio, de una gran cantidad de elementos, la microsonda electrónica, espectroscopía de electrones Auger, espectroscopía de emisión iónica y microsonda láser. La microsonda electrónica mide la intensidad y la longitud de onda de la radiación característica de un elemento al ser excitado por un haz de electrones. La espectroscopía de electrones Auger recoge y cuenta electrones Auger emitidos dentro de cierta banda de energía característica de los átomos del sólido. La espectroscopía de emisión iónica mide por medio de un espectrómetro de masa la razón carga sobre masa de los iones secundarios emitidos por el sólido al ser excitado por un haz de iones que suelen ser de  $O^-$  y  $O_2^-$ . La microsonda láser analiza la emisión en la banda visible de átomos volatilizados de la muestra por rayo láser, ésta técnica no es muy sensible, pero

es barata y puede usar el aire mientras que las otras requieren un medio ambiente de ultra alto vacío alrededor de la muestra para evitar cualquier efecto de contaminación de la muestra.<sup>48-49</sup>

En el diseño de la microsonda electrónica se usan dos tipos de espectrómetros: espectrómetro de dispersión de energía (EDS) y espectrómetro de dispersión de longitud de onda (WDS). En el primero se usa un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, la cual al momento de su interacción con los rayos X produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra, los dispersores de longitud de onda la analizan, difractando la radiación característica de la muestra mediante un cristal adecuado, así empleando la ley de Bragg y la geometría del detector-contador puede medirse la longitud de onda de la radiación que llega al detector.

Al incidir un fotón de longitud de onda  $\lambda$  sobre un cristal de NaCl se tiene que por medio de la ley de Bragg se tiene  $2d \sin \theta = n\lambda$  por lo tanto el fotón se difracta en forma característica, adicionalmente si medimos el ángulo de difracción y conocemos la distancia interplanar de NaCl podemos medir la longitud de onda y por lo tanto su energía con lo cual se puede determinar el elemento que lo forma.<sup>48-49</sup>

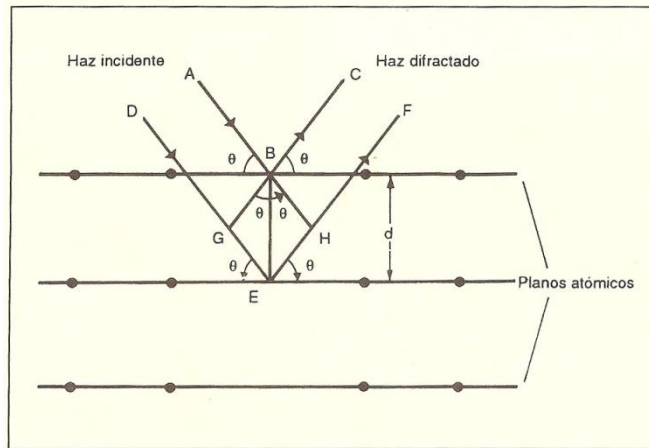


Imagen 2.12: Diagrama del funcionamiento de la ley de Bragg<sup>48</sup>

En general los microscopios electrónicos están equipados con detectores de rayos X del tipo EDS por lo que permite detectar desde el Na hasta elementos muy pesados, lo que este tipo de equipos son complementarios para el estudio de la microscopía electrónica y ayudan a discernir sobre dudas que se generen en el estudio de las muestras.

2.5.4 Espectrómetro: Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR con Accesorio universal de reflectancia (URA)

Con dicho equipo usado se puede medir la reflectancia, transmitancia y absorbancia de cualquier capa (monocapa) o película de silicio poroso en la región desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. Conociendo el espesor de una monocapa, obtenida previamente con una imagen de SEM y midiendo su espectro es posible determinar su índice de refracción mediante la ecuación:

$$n = \frac{1}{2d} \left( \frac{\lambda_{r+1}\lambda_r}{\lambda_{r+1} - \lambda_r} \right)$$

Donde n es el índice de refracción, d es el espesor de la capa y  $\lambda_r$  es la longitud de onda correspondiente al r-ésimo máximo de reflectancia, si el espesor de la capa es conocido independientemente, el índice de refracción es obtenido fácilmente de la ecuación mediante la razón entre el camino óptico nd y el espesor de la capa, si el material posee una gran dispersión, otros métodos deberán ser empleados.

Especificando, con el accesorio de reflectancia se puede medir como la luz se refleja sobre una superficie determinada, esto permite determinar cuanta luz es devuelta después de haber chocado con una superficie. Generalmente se realizan estos estudios a recubrimientos metálicos, recubrimientos para semiconductores, recubrimientos anti-reflejantes así como materiales para ventanas. Estas medidas se realizan con longitudes de ondas diferentes. Además, existen dos tipos de reflexión: especular y difusa.

La reflexión especular es generada por una superficie lisa, donde el ángulo de incidencia del rayo es igual al ángulo de reflexión, por lo tanto este tipo de materiales son usados para producir imágenes en su superficie (espejos).

La reflexión difusa es generada por una superficie rugosa, en este caso la luz incidente da una multitud de ángulos de reflexión, por lo tanto las imágenes no pueden ser producidas. Mediante este tipo de reflectancia es como las personas puede observar el mundo, dado que la mayor parte de los objetos que existen en el mundo son reflectores difusos<sup>51</sup>.

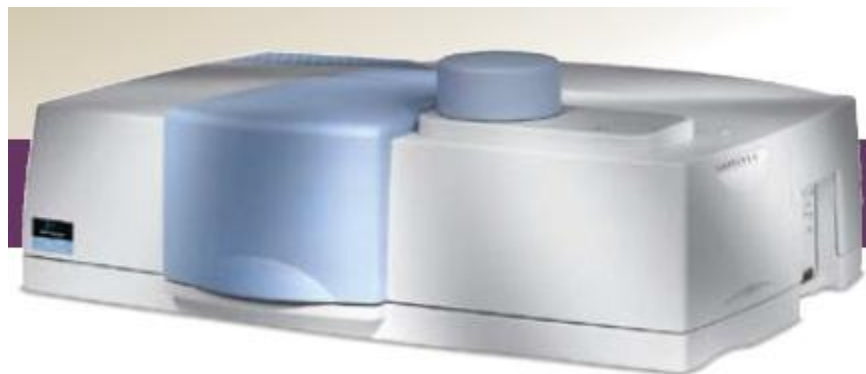


Imagen 2.13: PerkinElmer (Precisley) Lambda 950 UV/VIS Spectrometer<sup>52</sup>

### 2.5.5 Espectrofotómetro: Cary Eclipse Espectrofotómetro de fluorescencia

Para comprender la importancia de este aditamento es primero necesario puntualizar el efecto que mide, la luminiscencia, ésta es la emisión de luz desde cualquier sustancia y ocurre a partir de diferentes estados electrónicos excitados. Formalmente, la luminiscencia está dividida en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. En estados simples excitados el electrón en el orbital está emparejado con el segundo electrón en el orbital de estado inicial, entonces para regresar el primer electrón al estado inicial genera una rápida emisión de un fotón, dicha emisión de fluorescencia tiene un tiempo de vida de 10 ns ( $10 \times 10^{-9}$  s). Para el caso de la fosforescencia, la emisión de luz necesita ser generada de una terna de estados, en los cuales el electrón en el orbital excitado tiene la misma orientación del spin que el electrón de estado inicial. Dado que las transiciones al estado inicial están prohibidas y las emisiones son relativamente lentas ( $10^3$ - $10^0$  s $^{-1}$ ), la fosforescencia tiene un tiempo de vida de milisegundos a segundos. Dicho proceso lo podemos ver claramente en los pequeños juguetes que brillan en la oscuridad, que poco a poco van perdiendo brillo, después de haber sido excitados. Dicho efecto se presenta típicamente en las moléculas aromáticas, sin embargo existe una variedad de elementos conocidos como Lantánidos que presentan dichas propiedades, esto ha sido comprobado en iones de Europio e Iterbio, ya que en sus orbitales f permiten las transiciones electrónicas necesarias ya que dichos orbitales están protegidos de solventes por orbitales mayores. Los lantánidos muestran una larga duración en su emisión por su protección y tienen una baja emisión por sus propiedades.<sup>53</sup>

Los Lantánidos son los únicos metales fluorescentes que en solución acuosa tienen tiempos de agotamiento de 0.5 a 3 ms. Dado que tienen poca adsorción ellos no son excitados directamente, sino que a través de de soluciones orgánicas, lo que da como resultado un espectro compuesto. Gracias a estas propiedades esta familia de metales posee propiedades favorables como pruebas bioquímicas ya que pueden sustituir al calcio en varias proteínas dependientes del calcio, permitiendo calcular el número de enlaces que son realizados con moléculas de agua y el calcio.



Imagen 2.14: Imagen de espectrofotómetro Cary (Eclipse) Varian<sup>54</sup>

Inclusive, los lantánidos permiten realizar inmunoensayos (pruebas para detectar antígenos y anticuerpos), siendo usados los lantánidos como detectores de alta sensibilidad, además debido a sus largos tiempos de desgaste, pueden seguir emitiendo aun cuando la autofluorescencia de la sustancia marcada haya desaparecido. Mas los lantánidos tienen que ser activados por enzimas para que tengan una emisión significativa.<sup>53</sup>

El dispositivo funciona por medio de una lámpara de Xenón, la cual manda un haz de luz a la muestra, provocando que se excite a diferentes frecuencias de luz, desde el rango UV hasta el infrarrojo lejano (FT-IR), como resultado se obtienen diferentes emisiones de las partículas, se usan limitadores llamados monocromadores para producir las diferentes longitudes de onda de luz deseada, la fluorescencia es detectada por tubos fotomultiplicadores y cuantificada por medio de un dispositivo adecuado, normalmente los resultados son representados en una gráfica y es almacenada en una computadora.<sup>53,54</sup>

## Capítulo 3: Desarrollo Experimental

### 3.1 Introducción:

A continuación se mostrará la secuencia en que se realizaron los diferentes experimentos, a partir de los cuales se obtuvieron las nanopartículas de Gd y Sm. También se trata la preparación de la muestra y los diferentes métodos de caracterización que fueron empleados para identificar las nanopartículas asegurando que fueran de los materiales previamente mencionados. Al final se añade una explicación de los métodos ópticos que fueron usados para identificar propiedades ópticas.

### 3.2 Preparación de las muestras.

En el instituto de física de la UNAM se desarrolló la siguiente parte:

#### 3.2.1 Preparación de planta:

Primeramente se escoge la planta con la que se trabajará, ya que dependiendo de sus características serán las partículas que podrán ser obtenidas, en nuestro caso se toman plantas con altas cantidades de Taninos, seleccionando a la alfalfa por los criterios mostrados en el capítulo primero. Una vez seleccionada la planta con la que se trabajará, se toman 200 g de alfalfa, se lava con jabón líquido para quitar las partículas de tierra y residuos, se pica finamente. A continuación se somete a un proceso de secado en un horno o mofla a 80°C por un periodo de 5 a 7 días, colocada sobre una charola de aluminio. Una vez seca se lava con solución de HCL a 0.01 N durante 10 minutos para neutralizar microorganismos que potencialmente puedan dañar las muestras. Se filtra para quitar el ácido, se lava con agua abundante y corriente hasta que el residuo presente tenga un pH que se encuentre entre 6.5 y 7.5, asegurando que sea neutro. Nuevamente se pone a secar en la mofla durante 7 días, una vez seca se muele en mortero tan fino como se requiera, ésta se guarda en un frasco estéril para evitar contaminación y se almacena en un lugar fresco sin humedad, esta planta podrá ser empleada durante el proceso de biorreducción.



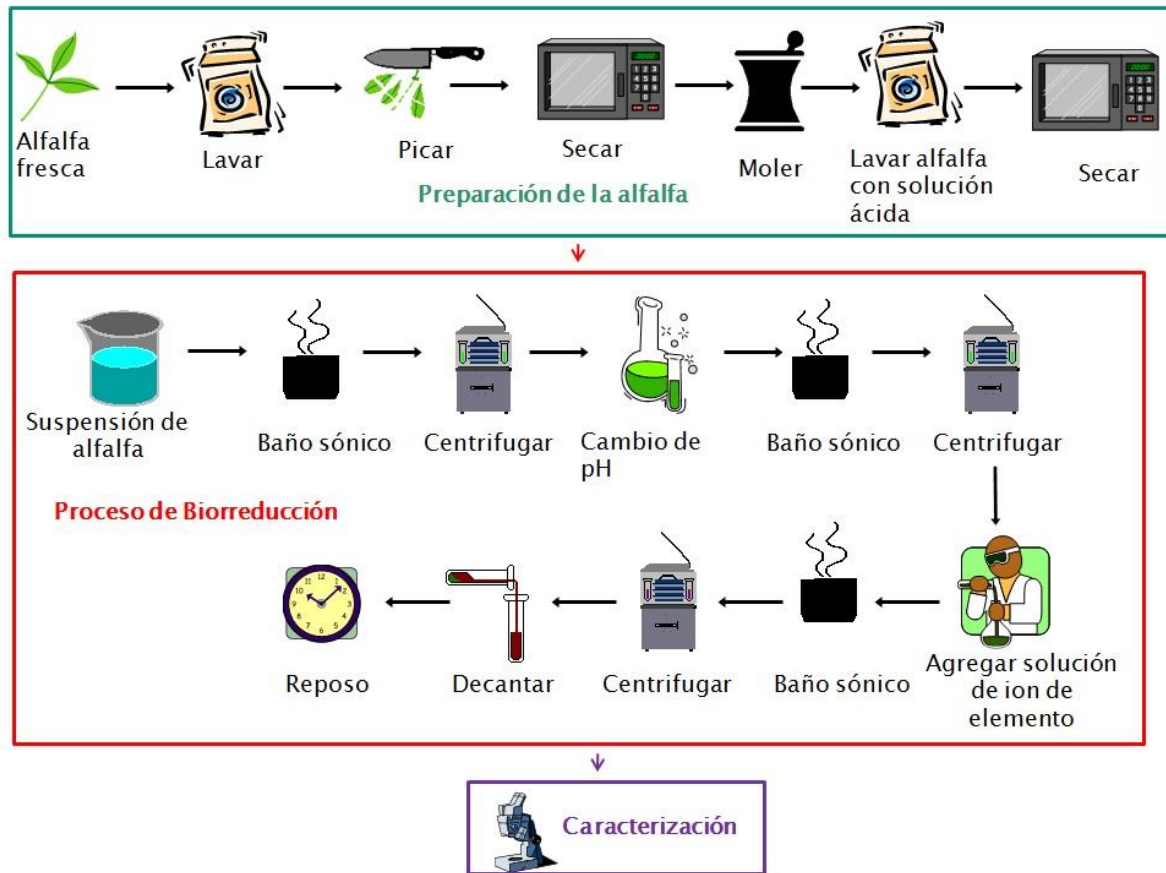


Figura 3.1: Proceso de Biorreducción por medio de la alfalfa desarrollado e ilustrado por el Dr. Gerardo Canizal

### 3.2.2 Preparación de nanopartículas:

Una vez que se tiene el agente biológico causante de la biorreducción se procede a preparar una muestra de nanopartículas. Primeramente, se prepara una solución con un compuesto del lantánido en cuestión, en este caso se empleará  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  así como  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  en una concentración molar de  $3 \times 10^{-4}$  mol cada una, por lo tanto para obtenerla en 1 litro de agua destilada, con la sal de Gd y conociendo su peso molar que es de 451.36 g/mol, se realizó el siguiente cálculo para obtener la cantidad de la sal que sería utilizada para la solución:

$$(3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}) (451.36 \text{ g/mol}) = 0.135408 \text{ g/l}$$

Para 100 ml son requeridos  $0.0135408 \text{ g/l}$

Análogamente, se realizó la misma operación para la sal de Sm, conociendo su peso molar que es de 444.46 g/mol:

$$(3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}) (444.46 \text{ g/mol}) = 0.133338 \text{ g/l}$$

Para 100 ml son requeridos  $0.0133338 \text{ g/l}$

A continuación, me dispongo a trabajar con la alfalfa, gracias a la bibliografía<sup>16</sup> se sabe que por cada 5 mg de alfalfa se debe de agregar 1 ml de agua destilada, para este estudio se emplearán 25 mg y 5 ml de agua para cada muestra realizada, generando una solución de alfalfa y agua destilada. Se coloca la solución en baño ultrasónico durante 15 minutos, después se coloca en la centrífuga a 5000 rpm, a temperatura ambiente (19°C) durante 15 minutos, durante este proceso se logra separar la alfalfa en sus componentes los cuales serán efectivos para reducir el elemento desde una sal y lo uniré en nanopartículas con valencia “cero”.

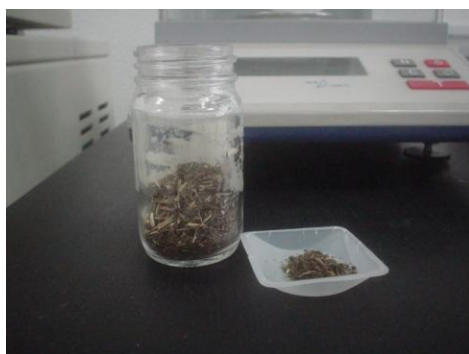


Imagen 3.1: Alfalfa tratada empleada para biorreducción

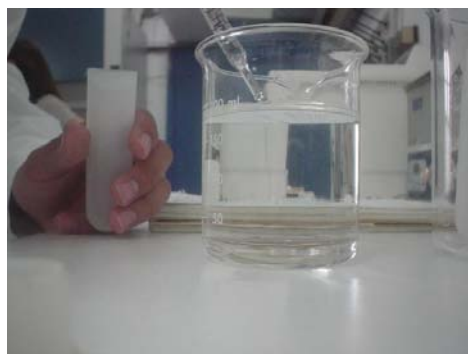


Imagen 3.2: Alfalfa tratada con agua destilada



Imagen 3.3: Primer baño ultrasónico



Imagen 3.4: Primer uso de centrífuga



Imagen 3.5: Cambio de pH

A la solución de alfalfa se agrega 1 ml del buffer que modifica el pH, se trabajará con pH 5,7,8, 9, 10, 11 y 13 debido que estamos barriendo una gran parte de los pH para encontrar en cuál se logra la mayor y mejor formación de nanopartículas. Con el cambio de pH se provoca la liberación de radicales los cuales afectarán a la sal de tal manera que logren unir el elemento. Después se repite el baño ultrasónico durante 15 minutos y el centrifugado durante otros 15 minutos, una vez terminado dicho proceso se agregan 5 ml de solución del elemento y nuevamente se repite el baño ultrasónico durante 20 minutos y el centrifugado por 20 minutos.

Una vez terminado los procesos anteriores se decanta para retirar los residuos de la alfalfa, se deja reposar la solución durante 72 horas para estabilizarla. Finalmente se colocan de nuevo en la centrífuga durante 20 minutos, para separar todas las fases y se decanta para obtener una solución de nanopartículas.

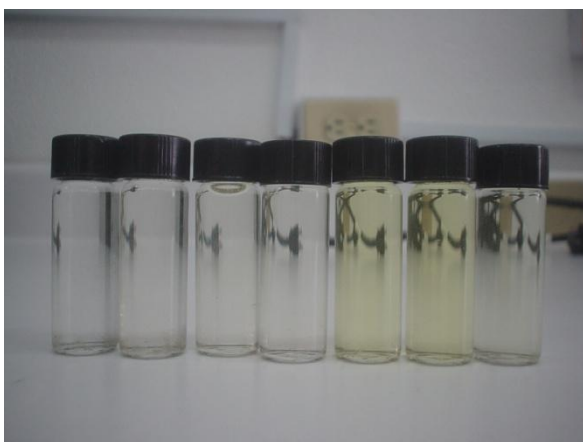


Imagen 3.6: Soluciones de Gd obtenidas

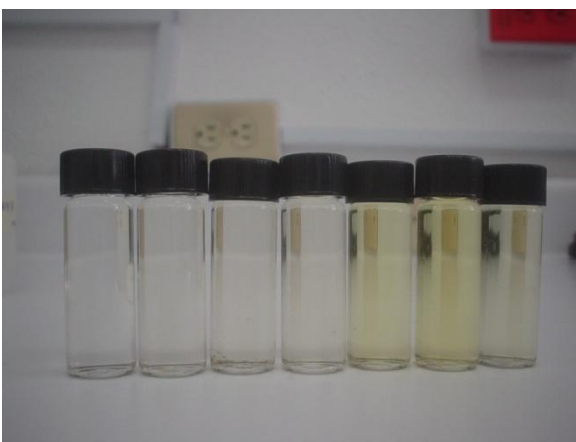


Imagen 3.7: Soluciones de Sm obtenidas

### **3.2.3 Preparación de rejillas para Microscopio Electrónico**

A partir de estas soluciones, se prepararon muestras para ser vistas en el microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM) a partir de unas pequeñas rejillas de cobre, recubiertas de grafito, con pequeños poros (TEM Grids 300 mesh lacey carbon), de esta manera se permite que las nanopartículas puedan ser sustentadas sobre el grafito y vistas en el microscopio, ya que el carbono no reacciona la mayor parte del tiempo ante las nanopartículas y el haz de electrones que es disparado por el cañón del microscopio, aunque existen casos donde a partir de una partícula se generen fullerenos. A continuación se les coloca una gota de solución de nanopartículas con un capilar y se les deja secar, después se colocan en unos pequeños tubos de plástico para después ser enviados al microscopista ya que de otra manera las muestras al ser tan pequeñas, se pueden perder o confundir. Con éste método podrán ser caracterizados los resultados a nivel nanométrico y nos permitirá observar la estructura atómica del mismo la cual será observada y explicada en el siguiente capítulo, los parámetros que fueron usados son los que se muestran a continuación: para microscopía TEM se empleó un JEOL JEM200 para observaciones a baja magnificación y para

HRTEM un Tecnai 200 TEM con pistola de emisión de campo por medio de FEI con aberración esférica de 1 mm y la información mínima es de 0.15 nm con una resolución máxima de punto a punto de 0.23 nm para imágenes de alta resolución, además las imágenes de HRTEM fueron procesadas usando filtros en el espacio de Fourier.

Este con este proceso se hicieron 7 rejillas con la disolución de Gd y 6 muestras con la disolución de Sm, las cuales serán presentadas en la siguiente tabla, las casillas marcadas con una O fueron observadas y con una X están marcadas las que no se obtuvieron resultados :

	pH 5	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 13
Gd	O	O	O	O	O	O	O
Sm	O	O	O	O	O	O	X

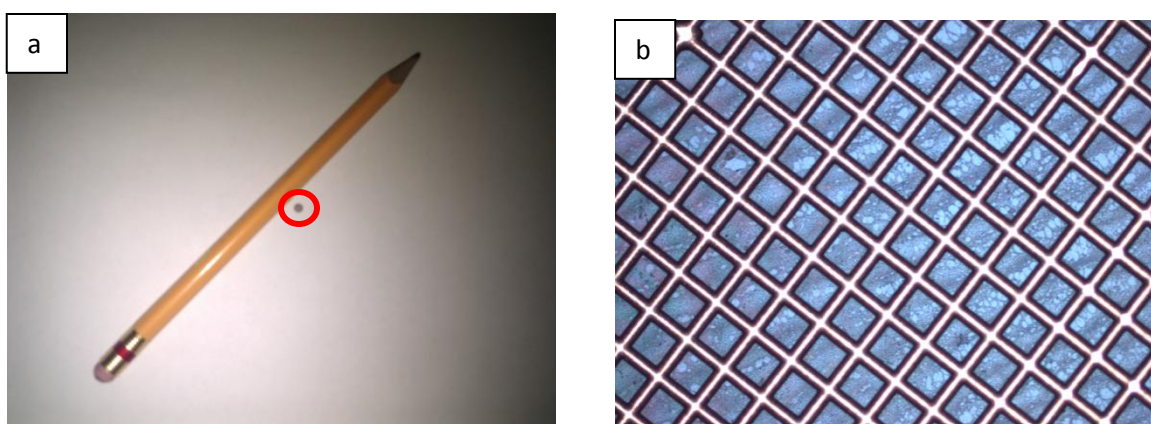


Imagen 3.8: a) Comparación de tamaño de una rejilla con un lápiz, b) ampliación de la rejilla

### **3.2.4 Preparación de muestras para analizar efectos ópticos**

Después se hicieron 150 ml de solución de las dos sales anteriores con la misma proporción molar, realizando los siguientes cálculos:

Para Gd 100 ml – 0.0135408 g  
 150 ml – 0.0203112 g  
 Para Sm 100 ml – 0.0133338 g  
 150 ml – 0.0200007 g

Con estas soluciones se realizó el proceso de biorreducción en una mayor cantidad, empleando 0.075 g de alfalfa, 3 ml de Buffer (únicamente empleando pH 5 y pH 11 para las dos compuestos), 15 ml de agua destilada y 15 ml de solución del compuesto de Gd así como Sm y empleando los mismos dispositivos y tiempos para la formación de nanopartículas, logando obtener cuatro soluciones de nanopartículas marcadas como Gd 305, Gd 311, Sm 305 y Sm 311. Una vez después

de haber terminado el proceso, se almacenó en un lugar sin luz, para evitar que la planta realizara fotosíntesis. La forma de identificación dice mucha información, por ejemplo tomemos la primera muestra, Gd305, las primeras dos letras son referentes al elemento con que fueron hechas, en este caso Gd con una concentración de  $3 \times 10^{-4} \text{ g/l}$ . Los últimos dos dígitos es el pH con que fueron tratados, en este caso es pH 5, así de una manera compacta podemos tener toda la información de la muestra, sin embargo para ser más explícito, lo mostraré en la siguiente tabla:

Elemento	Concentración [ $\text{g/l}$ ]	pH	Identificación
Gd	$3 \times 10^{-4}$	5	Gd305
Sm	$3 \times 10^{-4}$	5	Sm305
Gd	$3 \times 10^{-4}$	11	Gd311
Sm	$3 \times 10^{-4}$	11	Sm311

Durante la estancia que realicé en el Centro de Ingeniería Industrial y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) se realizaron pruebas a sus características ante el espectro electromagnético a las partículas anteriormente descritas usando como sustrato láminas de silicio poroso, donde se alojarían las nanopartículas sintetizadas.

Estos fueron los sustratos de silicio poroso que me fueron proporcionados por la Dra. Vivechana Agarwa, en esta tabla los muestro mediante su número de identificación:

10S1.-11D	10S1.-12
10S1.-13 <sup>a</sup>	10S1.-14A
10S1.-15C	10S1.-16
10S1.-17	10S1.-18
10S1.-19	10S1.-20
10S1.-6	



Imagen 3.9: Sustrato de silicio poroso dividido en 4

Cada uno de los sustratos tiene un ancho de poro entre 15 a 30 nm, fueron cortados en cuatro partes iguales, de donde el pedazo marcado con el número 4 siempre era el trozo que sirve como control, al cual no se le hizo nada. Para poderlos identificar, cada trozo se siguió la lógica previamente mostrada en las nanopartículas, en este caso se tomaba el nombre de la muestra de origen y se le agregaba el número de trozo:

10S1.-11D1	10S1.-11D2	10S1.-11D3	10S1.-11D4
10S1.-121	10S1.-122	10S1.-123	10S1.-124
10S1.-13A1	10S1.-13A2	10S1.-13A3	10S1.-13A4
10S1.-14A1	10S1.-14A2	10S1.-14A3	10S1.-14A4
10S1.-15C1	10S1.-15C2	10S1.-15C3	10S1.-15C4
10S1.-161	10S1.-162	10S1.-163	10S1.-164
10S1.-171	10S1.-172	10S1.-173	10S1.-174
10S1.-181	10S1.-182	10S1.-183	10S1.-184
10S1.-191	10S1.-192	10S1.-193	10S1.-194
10S1.-201	10S1.-202	10S1.-203	10S1.-204
10S1.-61	10S1.-62	10S1.-63	10S1.-64

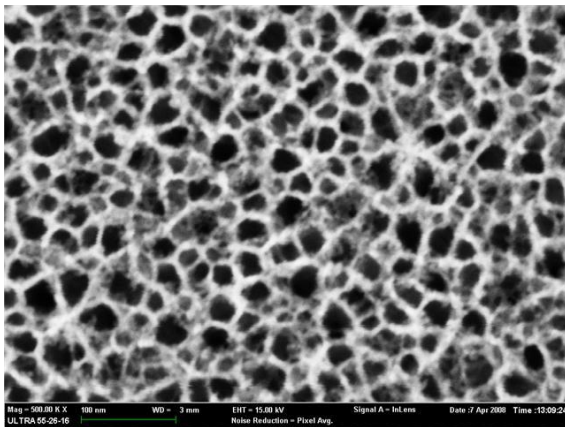


Imagen 3.10: Micrografía SEM de sustrato de silicio poroso empleado obtenida por la Dra. Vivechana Agarwa

Lo que hice fue separar primeramente en grupos de cuatro, para colocar cada una de las diferentes partículas sobre una serie, retirando todos los números 4, luego cada grupo se subdividía en cuatro grupos, los cuales donde el primer grupo pertenece a los sustratos que no serían tratados térmicamente, el segundo grupo es el de los sustratos que fueron tratados a 300°C y se les oxidó forzosamente, el tercer grupo es el de los sustratos que fueron tratados a 600°C y se les oxidó forzosamente y por último el cuarto grupo es el de los sustratos que fueron tratados a 900°C y se les oxidó forzosamente, por último cada de estos grupos se subdividió en dos grupos más, el primero fue cuando la muestra se dejaba evaporar el agua que contenía a la intemperie, mientras que el segundo fue cuando la muestra se le calentaba a 300°C y se metía un flujo constante de oxígeno para eliminar la biomasa generada por la alfalfa. Esto se puede observar en la imagen 3.11 con claridad. Esto se muestra en las siguientes tablas, indicando la partícula que se añadió:



<b><u>Gd305</u></b>	Evaporado en T ambiente	Evaporado a 300°C
No tratado	10S1.-11D1	10S1.-11D2
Tratado a 300°C	10S1.-11D3	10S1.-121
Tratado a 600°C	10S1.-122	10S1.-123
Tratado a 900°C	10S1.-13A1	10S1.-13A2
<b><u>Gd311</u></b>	Evaporado en T ambiente	Evaporado a 300°C
No tratado	10S1.-162	10S1.-163
Tratado a 300°C	10S1.-171	10S1.-172
Tratado a 600°C	10S1.-173	10S1.-181
Tratado a 900°C	10S1.-182	10S1.-183

<b><u>Sm305</u></b>	Evaporado en T ambiente	Evaporado a 300°C
No tratado	10S1.-13A3	10S1.-14A1
Tratado a 300°C	10S1.-14A2	10S1.-14A3
Tratado a 600°C	10S1.-151	10S1.-154
Tratado a 900°C	10S1.-153	10S1.-161
<b><u>Sm311</u></b>	Evaporado en T ambiente	Evaporado a 300°C
No tratado	10S1.-191	10S1.-192
Tratado a 300°C	10S1.-193	10S1.-202
Tratado a 600°C	10S1.-203	10S1.-61
Tratado a 900°C	10S1.-62	10S1.-63



Imagen 3.11: Proceso de calentamiento usado

Con cada una de las muestras se dio con anterioridad una pequeña explicación. Dicha propiedad se probó en el espectro de luz desde una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 250 nm a 3000 nm, con un tiempo de captura de 0.28 s, luz polarizada, analizando cada 5 nm, con una inclinación de 8° de ángulo de incidencia del haz de luz usando un espejo como referencia en un equipo PerkinElmer (Precisley) Lambda 950 UV/VIS Spectrometer. Cada muestra fue analizada en su estado inicial, después de su tratamiento térmico y por último con la nanopartícula para ir observando cada cambio que se presentaba en el silicio poroso, esto será analizado en el siguiente capítulo.

Por último se realizó pruebas de luminiscencia, donde primeramente se colocó la suspensión de partículas en celdas de cuarzo, donde se les excitó con luz de las siguientes longitudes de onda: 190 nm, 200 nm, 250 nm, 300 nm y 350 nm, barriendo un espectro resultante de 400 nm a 600 nm cada nm con haz de luz redondo 10, a velocidad media con auto filtro y autoexcitación, en un equipo Cary (Eclipse) Varian Spectrophotomete. Después de realizar estas pruebas sólo se eligió la muestra Sm 311 dado que fue el único que presentó un comportamiento que parece una

respuesta diferente. Así como con las anteriores muestras, se colocó bajo el espectrofotómetro donde se realizaron pruebas con la misma secuencia que se realizó la Reflectancia:

<b><u>Sm311</u></b>	Evaporado en T ambiente	Evaporado a 300°C
No tratado	10S1.-191	10S1.-192
Tratado a 300°C	10S1.-193	10S1.-202
Tratado a 600°C	10S1.-203	10S1.-61
Tratado a 900°C	10S1.-62	10S1.-63

Los resultados de estas pruebas también serán mostradas en el siguiente capítulo.



## Capítulo 4: Resultados

### 4.1 Introducción

A partir de los objetivos planteados, en esta sección se plantea un resumen de alcances a manera de reporte de resultados, evidenciando la información derivada de coloración de las soluciones producidas, asociado a la presencia y tipo de iones, la evidencia directa de la formación de nanopartículas mediante TEM, cuya información se presentará en la primera parte de este capítulo afirmando la formación de nanopartículas y asocia al reconocimiento de los elementos que las componen mediante la espectroscopía de rayos X emitidos al paso de los electrones (EDS) la cual se obtiene de secciones de la muestra la cual se puede extrapolar de tal suerte que permite conocer la composición química de las imágenes observadas. Todo esto es sumado a la observación de contrastes internos de nanopartículas, donde es posible la observación de puntos asociados a columnas de átomos por medio HRTEM, lo cual al ser analizados por transformada rápida de Fourier (FFT) nos brindará información en forma de espectros de difracción. Adicionalmente se enlistan los efectos que las muestras derivaron sobre sustratos de silicio poroso, concretamente mediante espectros de reflectancia y luminiscencia.

### 4.2 Secuencia de resultados observados a simple vista

#### 4.2.1 Gadolinio

En la imagen 4.1 se muestran las soluciones de nanopartículas de Gadolinio obtenidas después del proceso mencionado en capítulo anterior.

En la imagen 4.1 estos frascos contienen suspendidas las nanopartículas de una solución de gadolinio al  $3 \times 10^{-4}$  mol, sin embargo se diferencian por el pH por el cual fueron procesadas. De izquierda a derecha: pH 5, pH 7, pH 8, pH 9, pH 10, pH 11 y pH 13. Como se puede observar la coloración de las soluciones va en una escala ascendente de un verde pálido, que se intensifica en los pH 10 y pH 11, lo cual puede ser una señal de formación de nanopartículas.

#### 4.2.2 Samario

En la imagen 4.2 se muestran las soluciones de nanopartículas de Gadolinio obtenidas después del proceso mencionado en capítulo anterior. De manera similar a la imagen 4.1, en la imagen 4.2 se encuentran suspendidas las nanopartículas de una solución de samario al  $3 \times 10^{-4}$  mol, volviéndose a diferenciar por el pH por el cual fueron procesadas. De izquierda a derecha: pH 5, pH 7, pH 8, pH 9, pH 10, pH 11 y pH 13. Como se puede observar la coloración de las soluciones va en una escala ascendente, que se intensifica en los pH 10, pH 11 y el pH 13 lo conserva, pudiendo ser una señal de formación de nanopartículas.

Comparando ambos resultados, son muy parecidos, aunque con ciertas diferencias, como que en el pH 8 y 9 de Sm son las muestras un poco más opacas mientras que en el Gd son casi transparentes y que en el pH 13 en el Gd casi es transparente, mientras que en Sm la solución es un poco más opaca.

Es necesario aclarar que para apreciarlas en su totalidad, la microscopía electrónica es necesaria ya que las partículas son tan pequeñas que apenas superarán unos cuantos nanómetros de longitud, pero a simple vista es posible diferenciarlas mediante la coloración como es el caso en la producción de nanopartículas de plata (Ag)<sup>21</sup> que tornan la solución de color rojizo en los pH 7 y 8, indicando una excelente producción de las mismas, por lo que buscamos una señal que nos indique que el proceso haya sido exitoso sin tener que usar la microscopía electrónica, dado que los resultados pueden tardar en conocerse.



Imagen 4.1 Soluciones de Gd a simple vista

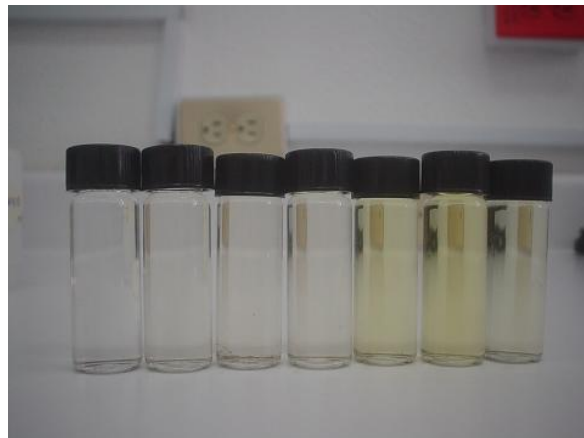


Imagen 4.2 Soluciones de Sm a simple vista

### 4.3 Análisis de nanopartículas a través de microscopía electrónica (TEM y HRTEM)

Por medio de microscopios electrónicos somos capaces de observar lo producido con anterioridad y por lo tanto corroborar si el proceso fue exitoso, generando nanopartículas de una manera ecológica y sustentable. En seguida se muestran las imágenes obtenidas, primeramente de Gadolinio y después de Samario, adicionalmente se harán otros análisis como microanálisis (EDS), distribución de tamaño para adicionarlo a sus características y se analizarán los espectros de difracción, los cuales se realizan cuando a la imagen de HRTEM de una partícula se le aplica la Transformada Rápida de Fourier (FFT). Los espectros se analizaron mediante software<sup>55</sup>, el cual fue desarrollado en el instituto de Física por el Dr. Raúl Herrera Becerra y sus alumnos, dicho programa utiliza diversos cálculos para obtener mediante el análisis del espectro, la composición del cristal formado, solamente es necesario conocer las tablas cristalográficas de cada elemento, las usadas para este estudio se encuentran en anexo A al final de este documento.

### 4.3.1 Gadolinio:

#### 4.3.1.1 Muestra Gd 305:

En la imagen 4.3 se puede notar cúmulos de nanopartículas, lo cual hará más difícil la labor de caracterizarlas ya que es necesario enfocar en el microscopio HRTEM para poder observar su estructura atómica, sin embargo esto nos indica que en este pH se logra una gran coalescencia, debido a su afinidad entre ellas. Esto podría generar estructuras hechas de nanopartículas formando cúmulos que tendrán otras propiedades diferentes a las partículas dispersas.

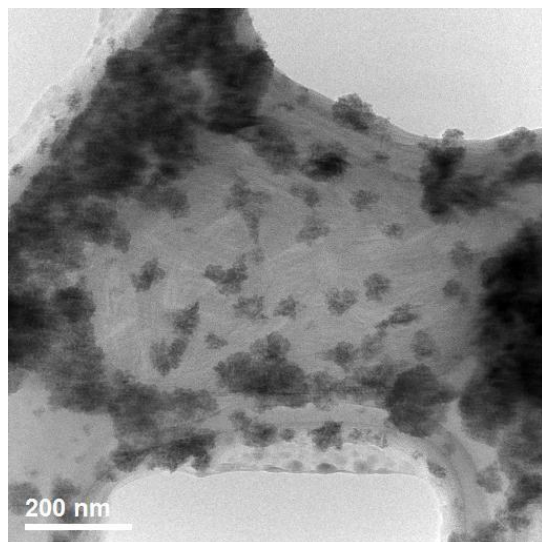


Imagen 4.3 Imagen TEM: 11 Gd 305

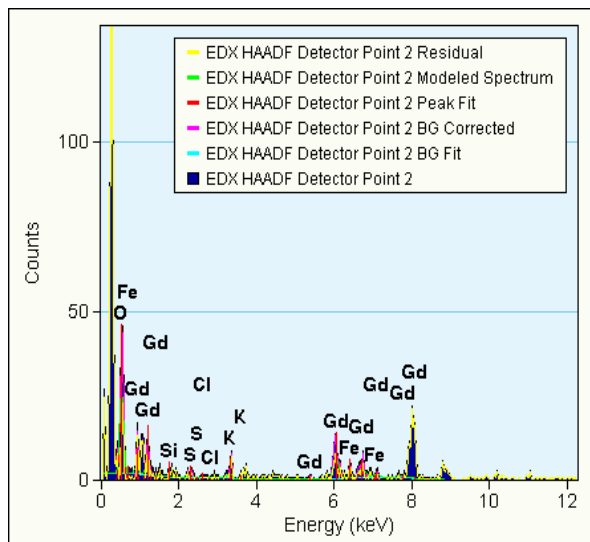


Imagen 4.4 EDS Gd 305

En la imagen 4.4 se presenta el estudio los materiales que fueron detectados en la muestra, como podrá ser notado, después de haber filtrado las señales de la rejilla y la biomasa aparece el Gd, ya que las nanopartículas son de tal tamaño que su detección química es complicada, aun así denota la formación de nanopartículas de gadolinio, mostrando que el método fue capaz de sintetizar partículas del elemento.

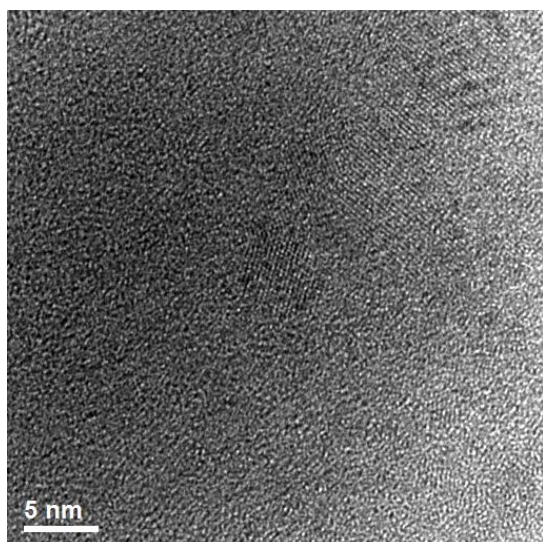


Imagen 4.5 HRTEM: 4 Gd 305

En la imagen 4.5 aparentemente solo se observan unas cuantas manchas que no tienen sentido ni dirección, sin embargo para un ojo entrenado en la lectura de este tipo de imágenes pueden apreciarse varias nanopartículas, así como algunos planos cristalográficos e inclusive una partícula con estructura, esto se puede apreciar más claramente en la imagen 4.6a, donde se ha marcado la nanopartícula con estructura y en la imagen 4.6b se encuentra ampliada mostrándola con mayor precisión. Con las imágenes 4.6 a y b permiten evidenciar claramente la formación de una nanopartícula de buen tamaño y estructura, en la cual se puede apreciar el

ordenamiento de los átomos de Gd.

En la imagen 4.6b se muestra una ampliación de la zona de interés, donde se nota la nanopartícula con una mayor claridad, eso nos brinda información adicional está formada, ya que a partir de ello, permitirá conocer las características que tendrá esta nanopartícula, ya que como lo muestra la imagen 4.7a, se puede conocer los planos cristalográficos y por lo tanto la composición del material por medio de una comparación con los cristales que el Gadolinio forma por lo tanto. Para que esto se vuelva evidente a la imagen se le realiza una transformada rápida de Fourier (FFT –por sus siglas en inglés) para conocer su patrón de difracción mostrado en la imagen 4.7b.

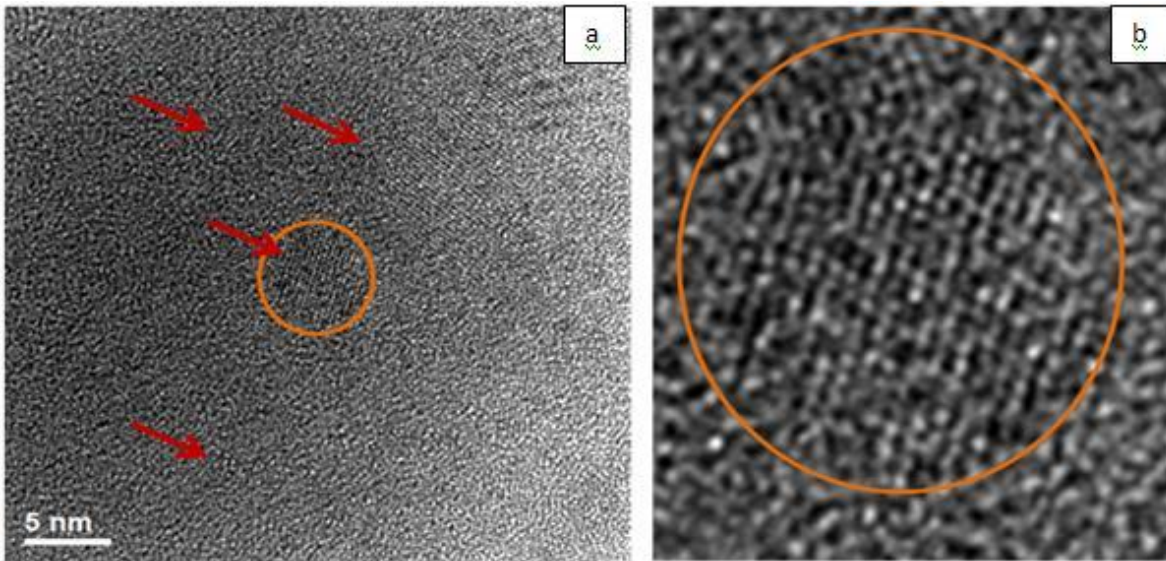


Imagen 4.6: a) HRTEM: 4 con partículas marcadas, b) detalle\_4

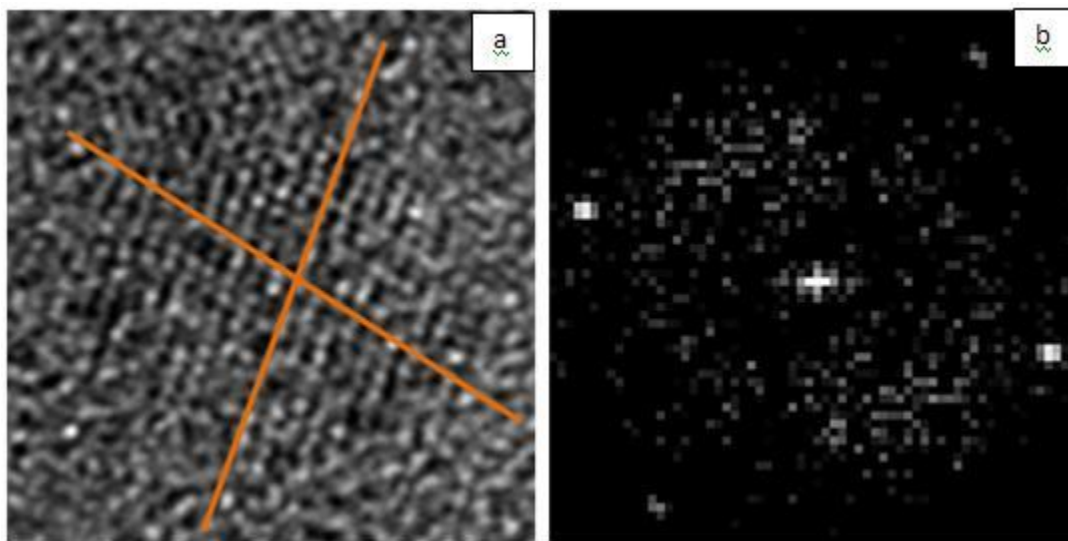


Imagen 4.7: a) detalle\_4 con los planos cristalográficos marcados, b) FFT\_4 (espectro de difracción)

Algo notable entre estas imágenes es que si se superponen las líneas que en la imagen 4.7a que marcan los planos sobre la FFT son prácticamente idénticos, las distancias contenidas en la imagen 4.7b pueden ser empleadas para ser analizadas mediante ecuaciones cristalográficas.

#### Análisis de espectro de difracción

Una vez obtenidos algunos espectros de difracción la información fue procesada por el software del Dr. Herrera, cuyos resultados se muestran en la tabla 4.1, mostrando la siguiente información: Material, Familia cristalográfica, diferencia entre el ángulo encontrado y el ángulo de la familia, el ángulo encontrado, la distancia entre átomos, los ejes de zona y los planos cristalográficos.

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
$\beta$ -Gd cub	Im3m (229)	0.335	108.435	4.05	1	0	0	0	0	-2	0	-3	1
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cub	Ia3 (206)	0.335	108.435	10.809	0	0	1	2	2	0	-4	2	0
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.422	46.102	5.76	0	0	1	1	0	0	1	3	0
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.422	46.102	5.781	0	0	1	1	0	0	1	3	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.422	46.102	5.777	0	0	1	1	0	0	1	3	0

En la tabla 4.1 se puede encontrar claramente que al analizar los diversos espectros, se puede apreciar que los materiales que forman las nanopartículas es el Gadolinio en diferentes formas. Debido al tamaño de las nanopartículas podemos descartar que sea el óxido de Gadolinio  $Gd_2O_3$  ya que no es posible su formación. Pero también se puede encontrar más claramente que en general son partículas de Gd en cristal hexagonal y posiblemente se formen algunas de Gd en cristal cúbico.



4.3.1.2 Muestra Gd 307:

En la imagen 4.8 se puede notar claramente la producción obtenida de nanopartículas, también se identifica que se encuentran dispersas en el medio, logrando una independencia entre cada una de ellas. Esto es importante ya que mantienen un tamaño muy pequeño, ya que en tamaños menores a 3 nm comienzan a presentarse efectos cuánticos, los cuales serán valiosos para futuras investigaciones.

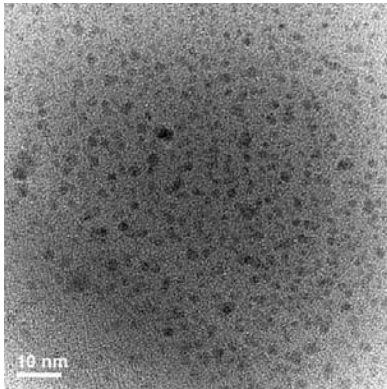


Imagen 4.8: TEM Im16 Gd 307

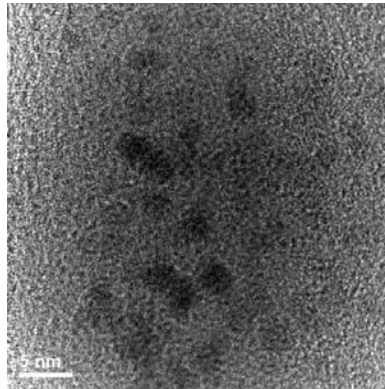


Imagen 4.9a: HRTEM hm2 Gd 307

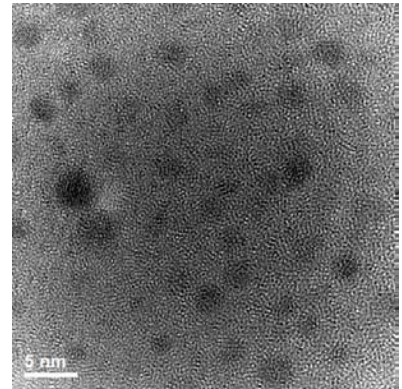


Imagen 4.9b: HRTEM hm8 Gd 307

En las imágenes de alta resolución de esta muestra se puede encontrar una mayor producción y claridad de nanopartículas, lo cual permite identificarlas más fácilmente para medirlas y encontrar las diferentes estructuras que presenta, claramente apreciable en las imágenes 4.9a y 4.9b.

Apreciado más claramente en la imagen 4.10a se encuentran marcadas algunas de las nanopartículas formadas en esta muestra y en la imagen 4.10b se amplifica una de ellas ya que posiblemente puede contener mayor información sobre los cristales que la forman.

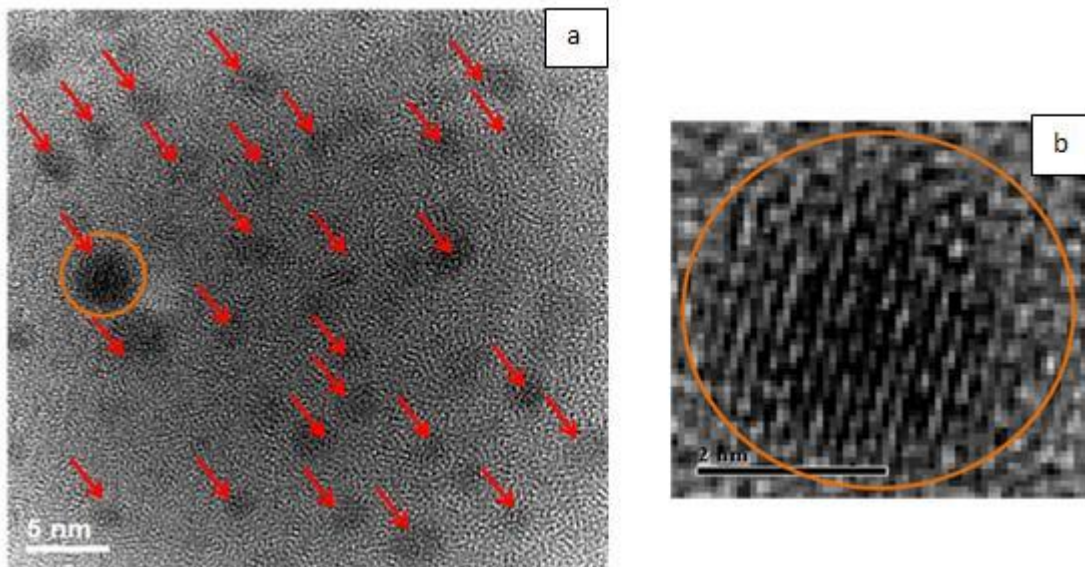
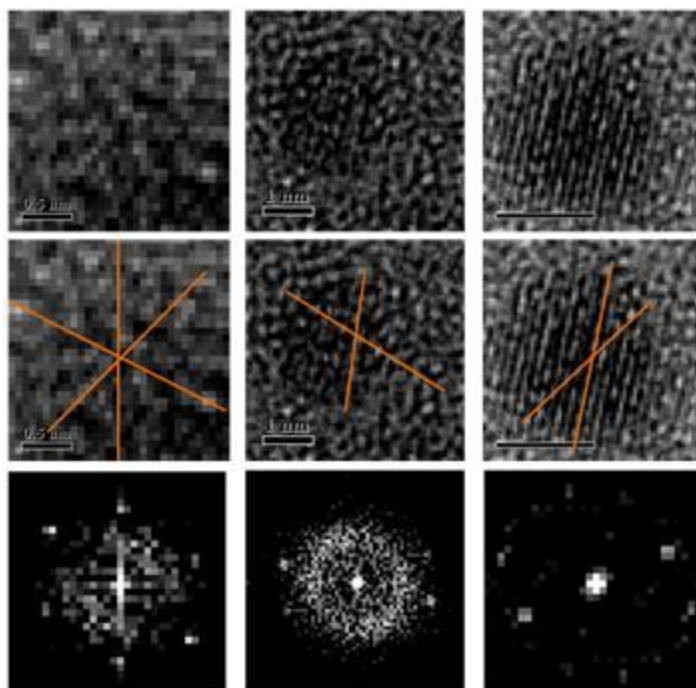


Imagen 4.10: a) HRTEM: hm8 con partículas marcadas, b) detalle\_8

En la imagen 4.11 se muestran 3 nanopartículas selectas, a las cuales se estudiaron más profundamente por medio de espectros de difracción ya que muestran características adicionales como pueden ser los planos cristalográficos así como su posición atómica. En la primera fila se muestra la nanopartícula, en la segunda se marcan los planos visibles y en la tercera se ha utilizado la Transformada Rápida de Fourier (FFT), donde se aprecia más claramente las direcciones atómicas.



Análisis de espectros de difracción

Una vez obtenidos todos los espectros de difracción de las nanopartículas que posiblemente tendrían estructura, se empleó nuevamente el software del Dr. Herrera para obtener los resultados que se muestran en la tabla 4.2

Tabla 4.2 Espectros de difracción para Gd 307

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
Gd a cub	Fm3m (225)	0.567	48.527	3.818	1	1	0	-1	1	-1	-3	3	1
Gd a cub	Fm3m (225)	0.138	51.498	3.818	1	1	0	-3	3	1	-1	1	3
Gd b cub	Fm3m (225)	0.567	48.527	3.896	0	1	1	1	-1	1	-1	-3	3
Gd b cub	Fm3m (225)	0.138	51.498	3.896	0	1	1	-1	-3	3	-3	-1	1
Gd2O3 cub	Ia3 (206)	0.567	48.527	7.643	1	1	0	-2	2	4	1	-1	6
Gd2O3 cub	Ia3 (206)	0.138	51.498	7.643	1	1	0	1	-1	6	3	-3	2
Gd a hex	P63/mmc (194)	1.624	38.926	3.143	0	1	0	3	0	-1	1	0	1
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.526	57.236	3.143	0	1	0	1	0	1	1	0	-1
Gd b hex	P63/mmc (194)	1.617	38.933	3.155	0	1	0	3	0	-1	1	0	1
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.536	57.246	3.155	0	1	0	1	0	1	1	0	-1

Con estos resultados encontramos nuevamente la producción de partículas de Gadolinio, a lo cual podemos nuevamente descartar los óxidos que debido a su tamaño no son posibles para la formación cristalográfica en estos tamaños, por lo que nuevamente encontramos que son nanopartículas de Gd, esta vez aparecen 6 resultados que concuerdan con una fase cúbica y 4 que son de fase hexagonal, indicando que posiblemente haya dos tipos de cristales formándose en la producción de nanopartículas.

#### 4.3.1.3 Muestra Gd 308

En la imagen 4.12 se puede notar la aglomeración de nanopartículas, con lo cual se demuestra que este es un pH más apto para su formación. Al mismo tiempo es fácil identificar que sus tamaños son pequeños y que tratan de formar cúmulos, con lo cual las propiedades se modificarían, igualmente se encuentra un poco borrosa la imagen, lo cual es provocado por la cantidad de biomasa que contiene, por lo tanto también provoca este pH que la alfalfa desprenda una mayor cantidad de sus compuestos. El análisis químico muestra las cantidades de materiales que forman las nanopartículas, en este caso se muestran dos puntos donde fue analizada la muestra, mostrados en las tablas 4.3a y 4.3b, donde se puede ver claramente que el Gd se encuentra formando las nanopartículas, ya que se encuentra en una proporción muy baja debido a que su formación requiere poco material para ser reducido adecuadamente por medio de la alfalfa.

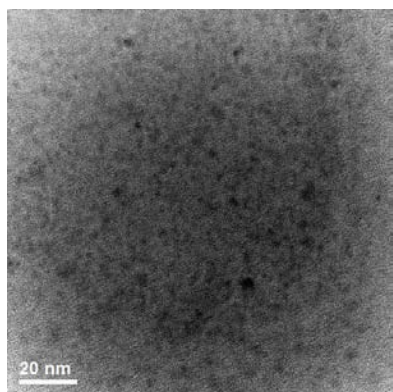


Imagen 4.12 TEM Im 11 Gd 308

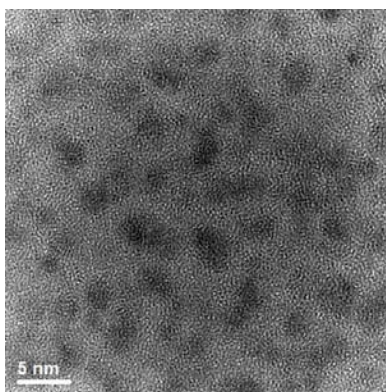


Imagen 4.13a: HRTEM  
hm8 Gd 308

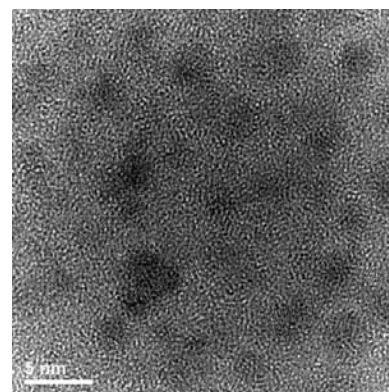


Imagen 4.13b: HRTEM  
hm11 Gd 308

Tabla 4.4b: EDS 2 Gd 308

Element	Weigth %	Atomic %	Uncertainty %	Detector Correction	k-Factor
O (K)	84.554	93.381	1.328	0.514	1.980
Cl (K)	3.649	1.818	0.225	0.936	1.138
K (K)	10.231	4.623	0.353	0.966	1.154
Gd (L)	1.564	0.175	0.384	0.780	4.689



Tabla 4.4a: EDS 1 Gd 308					
Element	Weigth %	Atomic %	Uncertainty %	Detector Correction	k-Factor
O (K)	2.002	7.011	0.153	0.514	1.980
Ni (K)	97.062	92.655	0.706	0.996	1.592
Gd (L)	0.935	0.333	0.128	0.780	4.689

En las imágenes 4.13a y 4.13b se muestra una ampliación de alta resolución de la muestra en una zona más apta para poder ser visualizada, presentando la formación de diferentes nanopartículas de tamaños diversos, igualmente se notan en algunas como han sido formadas por los diferentes átomos, arreglándolos en forma de cristal, lo cual puede ser visto más claro en la imagen 4.14b.

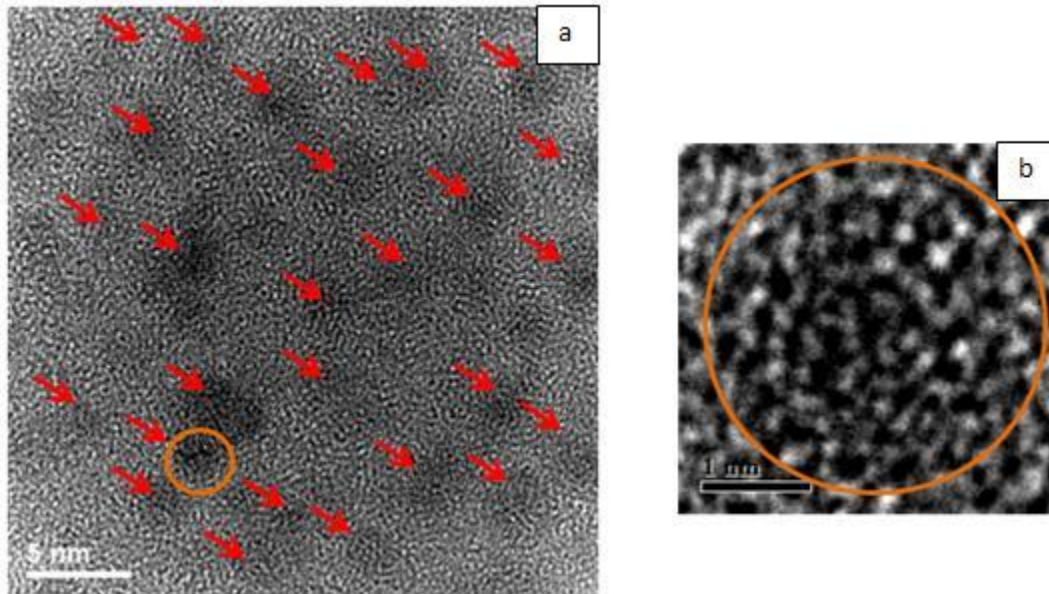


Imagen 4.14: a) HRTEM: hm11 con partículas marcadas, b) detalle\_hm11

En la imagen 4.14a se muestran más claramente algunas de las nanopartículas que aparecen en la micrografía, logrando identificar varias, además en la zona naranja se ha localizado una partícula que contiene información estructural, viéndose ampliada en la imagen 4.14b, donde se nota claramente una partícula redondeada con la posible formación cristalina.

En la imagen 4.15 se muestra una selección de tres partículas encontradas entre las diversas imágenes, donde se muestran amplificadas, después se colocan en perspectiva marcando las posibles localizaciones de los planos interatómicos, pasando finalmente la FFT para que se muestren de una manera clara todos los puntos que se encuentran involucrados, ya que en este caso no son tan obvios las direcciones de los planos son estrictamente necesarias para poder identificar la forma del cristal que forma las nanopartículas.

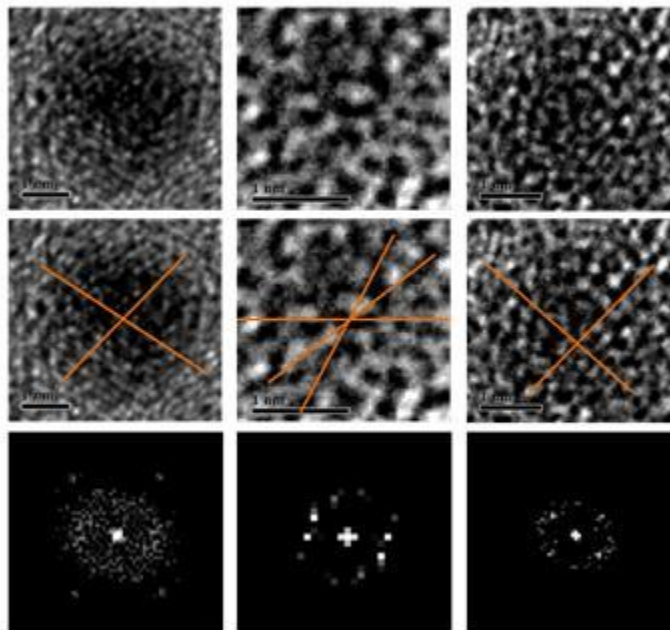


Imagen 4.15: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT

Análisis de espectros de difracción

Examinando los diferentes espectros, con el software se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 4.4, con lo cual se pueden identificar las nanopartículas estructuralmente.

Tabla 4.4 Espectros de difracción para Gd 308													
Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
$\beta$ -Gd cub	Im3m (229)	0.155	108.435	4.05	0	1	0	2	0	0	-1	0	3
$\beta$ -Gd cub	Im3m (229)	0.038	67.792	1.653	-1	1	2	1	1	0	3	-1	2
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cub	Ia3 (206)	0.038	67.792	4.413	-1	1	-2	2	2	0	-1	3	2
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.456	31.416	3.155	0	1	0	0	0	1	1	0	3
Gd a cub	Fm3m (225)	0.766	35.264	3.818	1	1	0	-2	2	0	-1	1	1
Gd a cub	Fm3m (225)	0.502	22.002	3.818	1	1	0	-1	1	1	-3	3	1
Gd b cub	Fm3m (225)	0.766	35.264	3.896	1	1	0	-2	2	0	-1	1	1
Gd b cub	Fm3m (225)	0.502	22.002	3.896	1	1	0	-1	1	1	-3	3	1
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.792	46.102	5.76	0	0	1	1	3	0	1	0	0
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.847	40.893	5.76	0	0	1	1	0	0	1	2	0

Tabla 4.4 Espectros de difracción para Gd 308 (continuación)

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.792	46.102	5.781	0	0	1	1	3	0	1	0	0
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.847	40.893	5.781	0	0	1	1	0	0	1	2	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.792	46.102	5.777	0	0	1	1	3	0	1	0	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.847	40.893	5.777	0	0	1	1	0	0	1	2	0
$\beta$ -Gd cub	Im3m (229)	0.064	77.396	1.811	0	1	-2	1	2	1	-3	2	1
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cub	Ia3 (206)	0.064	77.396	4.834	0	1	-2	1	2	1	-3	2	1
Gd a cub	Fm3m (225)	0.188	31.482	2.205	1	1	2	-2	2	0	-3	1	1
Gd b cub	Fm3m (225)	0.188	31.482	2.249	1	1	2	-2	2	0	-3	1	1
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.11	31.56	1.168	1	-3	1	-1	0	1	-3	-1	0

En estos resultados es posible identificar 3 cristales posibles en la composición de las nanopartículas, habiendo dos formaciones cúbicas diferentes y una hexagonal, lo cual indica que al menos para este pH, los átomos de Gadolinio tienen mayor libertad para poderse acomodar en diferentes estructuras logrando interactuar de diferentes maneras. Vuelven a aparecer posibles óxidos de gran tamaño pero poco probables.

#### 4.3.1.4 Muestra Gd 309

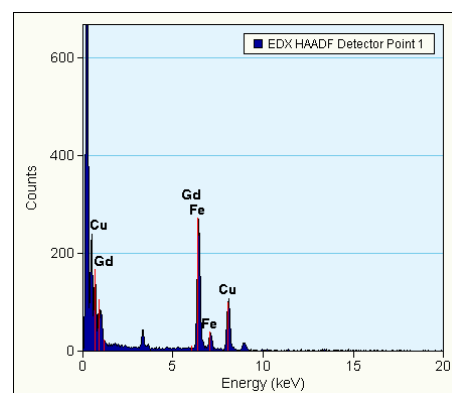
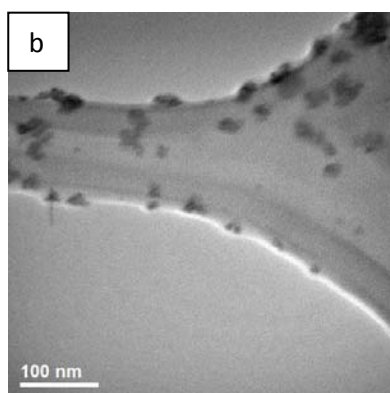
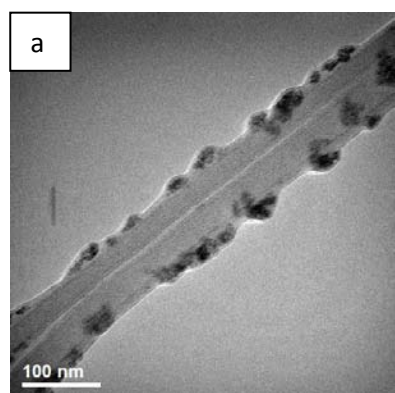


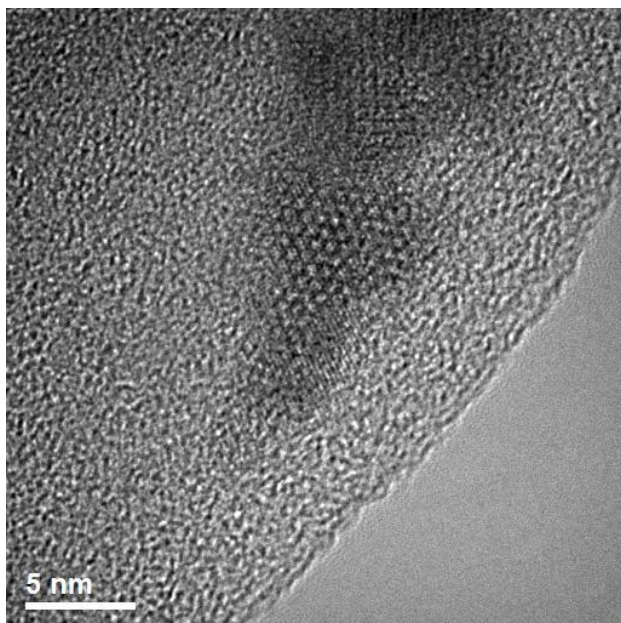
Imagen 4.16: a) TEM Im10 Gd 309, b) TEM Im11 Gd 309

Imagen 4.17: EDS Gd 309

En las imágenes 4.16a y 4.16b se pueden encontrar formaciones de cúmulos de nanopartículas donde es claro notar que la síntesis dio resultados ya que se pueden observar una gran cantidad de partículas generadas, aunque se complicará un poco la tarea de la obtención de la estructura de las nanopartículas ya que al encontrarse tan juntas provoca que la coalescencia de las partículas sea tan grande que los cúmulos de nanopartículas podrán ser muy cerrados provocando

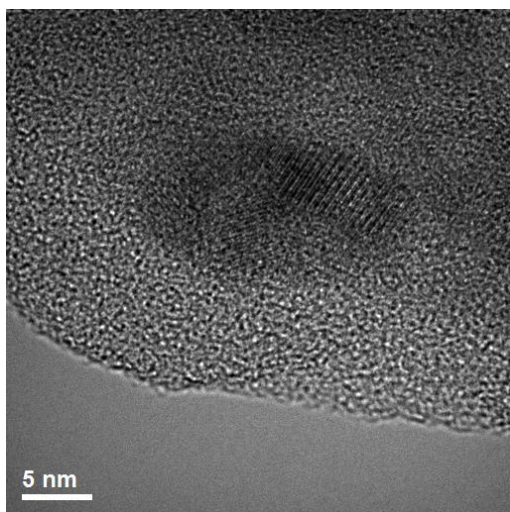
que las nanopartículas se encuentren juntas formando estructuras mayores, dificultando la búsqueda de partículas aisladas para poder obtener con claridad el tamaño, forma y distribución, esto podrá ser mejormente observado en imágenes de HRTEM. La imagen 4.17 presenta una gráfica del microanálisis realizado a la muestra anterior, marcando claramente la composición química de las partículas ya que se presenta en una cantidad proporcionalmente grande al Gadolinio. Como en los demás análisis, se muestra al cobre como presencia química debido a la rejilla que estaba siendo empleada para soportar la muestra.

Nos afirma este análisis que las partículas formadas son de Gd, permitiendo demostrar claramente que el método ha funcionado en este pH para sintetizar nanopartículas, aunque ellas se hayan encontrado en cúmulos.



En la imagen 4.18 se muestra un gran cúmulo de nanopartículas, como previamente se había indicado en las imágenes 4.16a y 4.16b, donde muestran parte de sus planos cristalográficos, sin embargo también existe una zona en la cual se han superpuesto partículas unas sobre otras, logrando un efecto óptico de planos virtuales llamado “Moires”, el cual se puede observar como la zona de hexágonos, lamentablemente esta zona no nos sirve para poder caracterizar las nanopartículas dado que no se está seguro de donde empiezan y donde terminan las nanopartículas.

Imagen 4.18: HRTEM hm 25 Gd 309



A diferencia de la imagen 4.18 con Moires, en la imagen 4.19 se notan nanopartículas alrededor de un cúmulo, el cual nos permite estudiar la estructura del mismo. Esto se nota en las líneas de planos que se encuentran en medio, claramente se aprecia que existen varias direcciones las cuales indican la forma en que los átomos se han alineado para formar el cristal que cada una de las formaciones la ha constituido.

Imagen 4.19: HRTEM hm 35 Gd 309



En la imagen 4.20a se muestran algunas nanopartículas individuales, dado que están bastante borrosas eso provoca confusión con el medio, pero si se presta atención comienzan a aparecer ante los ojos, incluyendo unas nanopartículas con estructura atómica, una de ellas mostrada en la imagen 4.20b, la cual podrá ser empleada para encontrar la composición de las partículas aquí formadas.

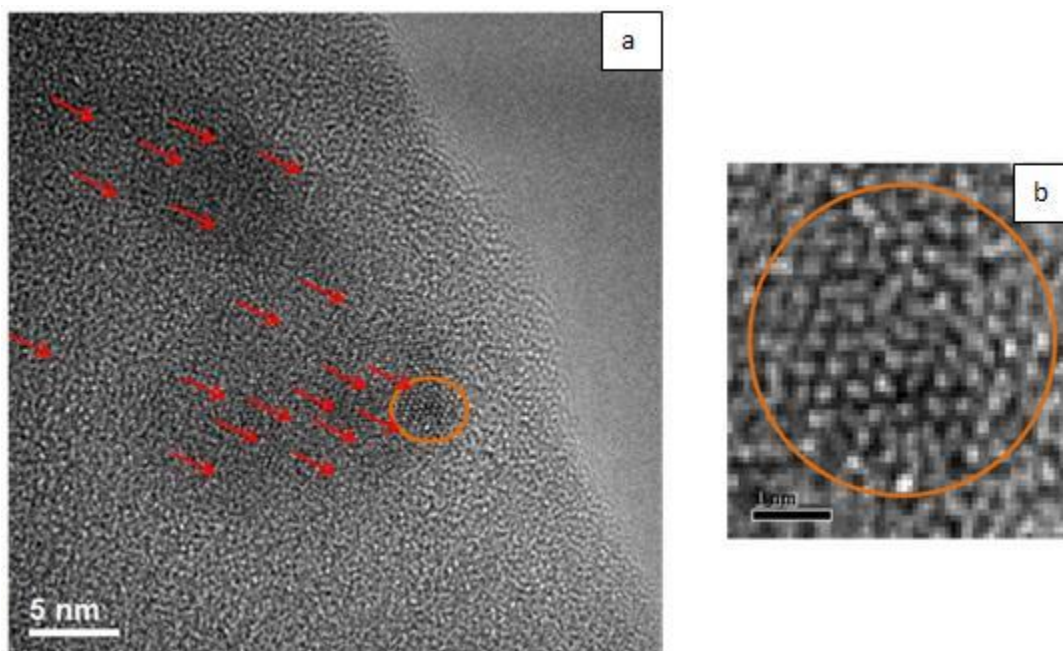


Imagen 4.20: a) hm2 con detalle de nanopartículas, b) detalle\_hm2

Algo interesante en este pH es que no son encontradas fácilmente partículas dispersas, lo cual provoca que se dificulte su análisis, sin embargo también permite encontrar los Moirés ya que las partículas tienen una gran atracción de unas para con otras. Esto indica que la coalescencia de las partículas es muy grande lo cual posiblemente provocará que las propiedades de las partículas sean diferentes a las que normalmente se encuentran dispersas, logrando un resultado diferente al esperado ya que en lugar que trabajen solas trabajan agrupadas.

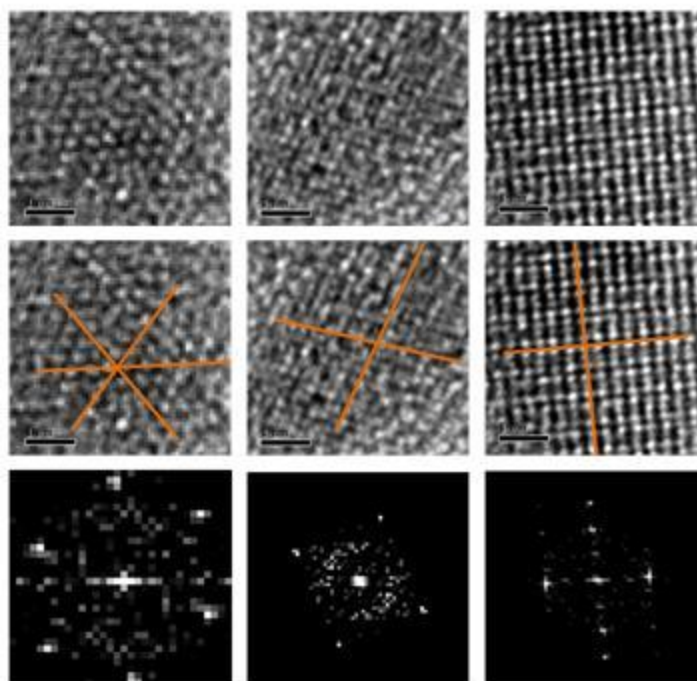


Imagen 4.21: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT

En la imagen 4.21 se muestra una muestra de las micrografías tomadas a partículas individuales y zonas cristalinas, las cuales son analizadas, primeramente se muestran los planos cristalinos visibles y por medio de FFT se aclaran para poderlos observar con mayor detalle. Seguidamente, serán analizados mediante software para identificar sus características.

Análisis de espectro de difracción

Ya que fueron procesadas las imágenes de las partículas, se analizan para poder identificar los cristales formados a nivel atómico, de esta manera se pueden claramente identificar y por lo tanto se puede predecir el comportamiento que podría llegar a tener. Los resultados se muestran en la tabla 4.5

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.893	63.967	2.769	0	1	1	0	1	-1	1	0	0
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.227	63.967	2.769	0	1	1	1	0	0	0	1	-1
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.91	63.95	1.732	1	1	1	-1	0	1	-1	1	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.21	63.95	1.732	1	1	1	-1	1	0	-1	0	1
Gd a cub	Fm3m (225)	1.141	97.611	1.443	2	1	-3	1	1	1	-3	3	-1
Gd b cub	Fm3m (225)	1.141	97.611	1.473	3	2	1	-1	1	1	1	-3	3
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.618	86.748	1.737	-1	2	1	-1	0	-1	0	1	-2
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.717	86.847	1.732	2	-1	1	0	1	1	-1	0	2
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.948	87.078	3.145	0	1	0	-1	0	1	-1	0	-3
Gd a cub	Fm3m (225)	1.331	64.761	3.818	0	1	1	0	-2	2	3	-1	1
Gd a hex	P63/mmc (194)	1.3	60	5.76	0	0	1	0	2	0	1	0	0
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.54	60	5.76	0	0	1	1	0	0	0	2	0
Gd b hex	P63/mmc (194)	1.3	60	5.781	0	0	1	0	2	0	1	0	0
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.54	60	5.781	0	0	1	1	0	0	0	2	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	1.3	60	5.777	0	0	1	0	2	0	1	0	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.54	60	5.777	0	0	1	1	0	0	0	2	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.65	61.44	3.145	0	1	0	0	0	1	1	0	1
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.019	57.121	3.145	0	1	0	1	0	1	1	0	-1

Tabla 4.5 Espectros de difracción para Gd 309 (continuación)													
Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	1.75	61.44	3.145	0	1	0	0	0	1	1	0	1
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	1.961	57.121	3.145	0	1	0	1	0	1	1	0	-1
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.731	42.501	3.143	0	1	0	0	0	1	1	0	2
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.311	37.191	3.143	0	1	0	1	0	2	3	0	1

Analizando los resultados encontramos que nuevamente son cristales de Gadolinio y para este pH son principalmente hexagonales normales y estilo  $\alpha$ , se presentan algunos cristales cúbicos y adicionalmente no se presenta ningún óxido, lo cual indica que mayormente la producción hasta este momento han sido cristales de Gd puro.

#### 4.3.1.5 Muestra Gd 310

En la imagen 4.22 se muestra la alta cantidad de nanopartículas sintetizadas, teniendo una excelente dispersión y tamaño, embebidas en la zona de biomasa, evitando la formación de grandes cúmulos. Todo esto nos da una excelente idea del aprovechamiento del método en este pH, llegando a ser altamente eficiente en producción y calidad. En la imagen 4.23 se presenta el microanálisis de la muestra, denotando claramente la presencia de Gadolinio en las nanopartículas. El estudio de espectro y el EDS se complementan ya que al ser primeramente observadas por el microscopio se asevera que existen las nanopartículas. Comparando las imágenes de sus cristales con el estudio químico muestra que el resultado son una gran cantidad de nanopartículas del material previamente mencionado, haciendo perceptible su composición.

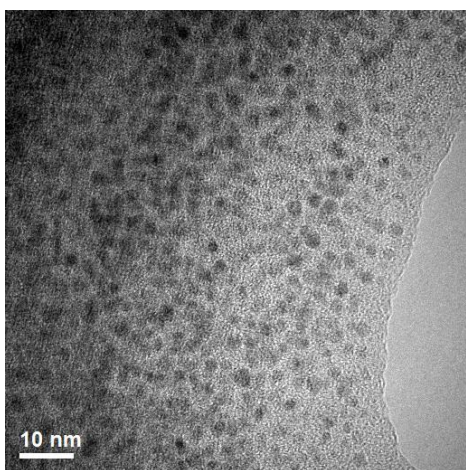


Imagen 4.22: TEM hm13 Gd 310

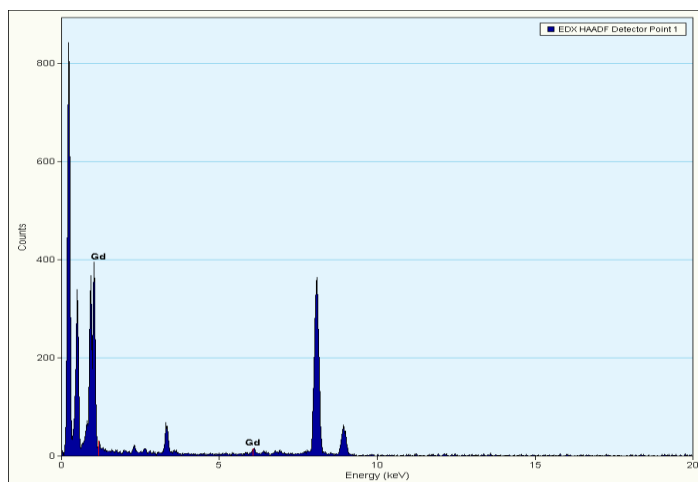


Imagen 4.23: EDS Gd 310

En las imágenes 4.24a y 4.24b se muestra una mejor amplificación con una gran producción y claridad en las imágenes, aunque la biomasa hace que sea un poco más difícil de localizar las estructuras atómicas. En estas imágenes se pueden obtener muchos datos, tanto su tamaño como parte estructural, aunque cabe mencionar que el estudio debió ser más detallado, como se puede observar en la imagen 4.24a aparece una zona cristalina, donde los planos atómicos se encuentran formando un cristal mayor y fijándose de una manera detenida en ambas imágenes se encuentran nanopartículas con información estructural en la imagen 4.25a se muestra un estudio más detallado de localización de nanopartículas al ser identificadas individualmente y en la imagen 4.25b se realiza una amplificación de una partícula localizada en la imagen 4.25a mostrando un poco de su estructura.

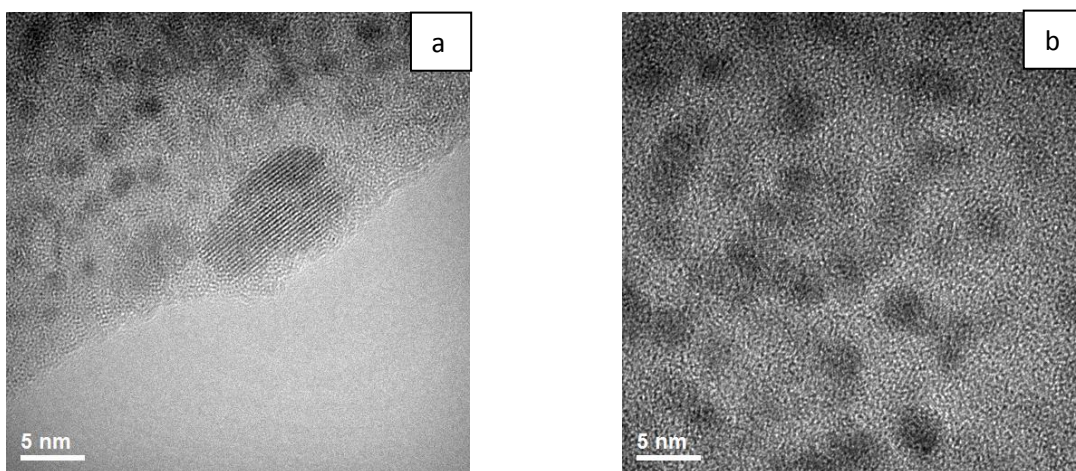


Imagen 4.24: a) HRTEM Im20 Gd 310, b) HRTEM Im21 Gd 310

En la imagen 4.26 se muestra un estudio de las mejores partículas obtenidas en los análisis, mostrando los planos cristalográficos y a su vez su imagen tratada por medio de FFT para poder realizar análisis cristalográficos, así se podrá conocer adecuadamente la composición de las nanopartículas sintetizadas.



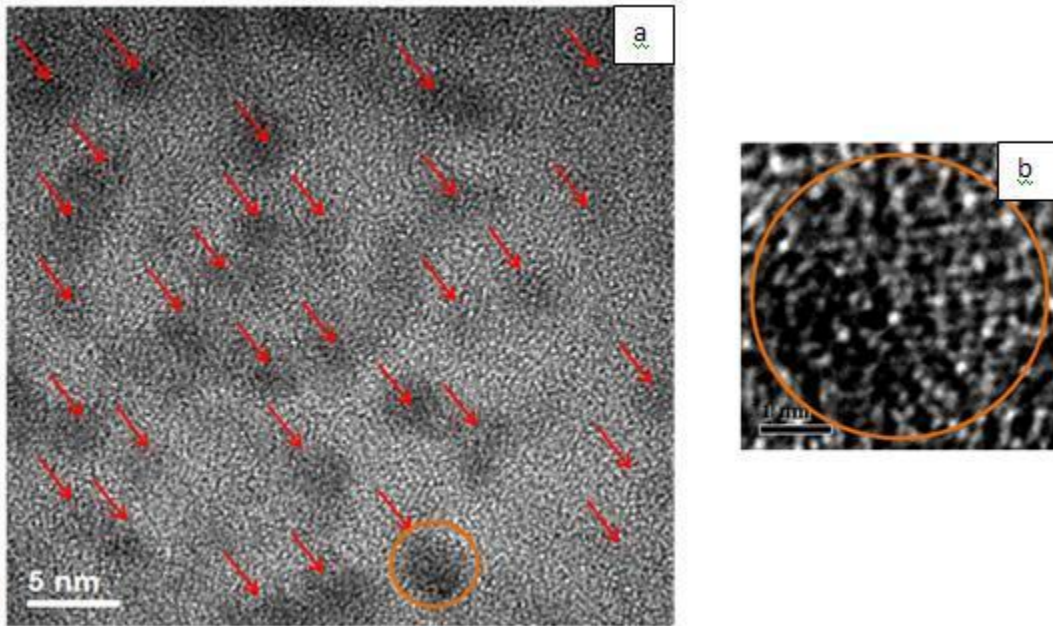


Imagen 4.25: a) Im 21 con detalle de nanopartículas, b) detalle\_Im21

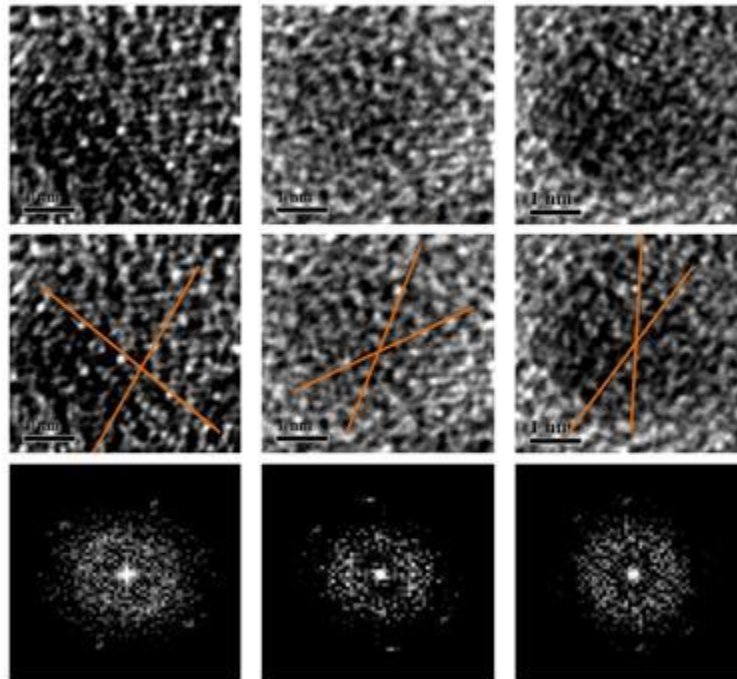


Imagen 4.26: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT

Análisis de espectro de difracción

Después de generar los puntos necesarios mediante las mejores imágenes y al haberlas procesado mediante la FFT, fueron introducidos en el software para poder conocer su composición. Los resultados se muestran en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6 Espectros de difracción para Gd 310**

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.139	40.479	2.762	1	-1	1	1	1	0	0	1	1
$\beta$ -Gd cub	Im3m (229)	0.111	19.471	2.864	1	1	0	-1	1	2	-2	2	2
Gd2O3 cub	Ia3 (206)	0.111	19.471	7.643	0	1	1	2	0	0	4	-1	1
$\beta$ -Gd cub	Im3m (229)	0.019	19.471	2.864	1	1	0	-2	2	2	-1	1	2
$\beta$ -Gd cub	Im3m (229)	2.766	54.736	2.864	1	1	0	-1	1	2	-1	1	0
Gd2O3 cub	Ia3 (206)	0.019	19.471	7.643	0	1	1	4	-1	1	2	0	0
Gd2O3 cub	Ia3 (206)	2.766	54.736	7.643	0	1	1	2	0	0	2	-2	2
Gd a cub	Fm3m (225)	0.599	25.239	3.818	0	1	1	2	0	0	3	-1	1
Gd b cub	Fm3m (225)	0.599	25.239	3.896	0	-1	1	2	0	0	3	-1	-1
Gd a cub	Fm3m (225)	0.088	46.508	1.708	0	1	3	2	0	0	3	3	-1
Gd b cub	Fm3m (225)	0.088	46.508	1.742	0	3	1	2	0	0	3	-1	3
Gd2O3 cub	Ia3 (206)	0.266	46.686	7.643	1	1	0	-3	3	4	0	0	6
Gd2O3 cub	Ia3 (206)	0.266	46.686	7.643	1	1	0	-3	3	4	0	0	6
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.147	109.107	5.76	0	0	1	-1	2	0	3	-1	0
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.147	109.107	5.781	0	0	1	1	-2	0	-3	1	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.147	109.107	5.777	0	0	1	1	-2	0	-3	1	0

Como resultado podemos observar la formación de cristales hexagonales y cúbicos de Gadolinio, nuevamente presentando posibles cristales de  $Gd_2O_3$  pero no hay algo que indique que realmente existan en estos niveles. También se observa una tendencia a la formación de cristales cúbicos de un tamaño muy pequeño, lo cual puede generar los esperados efectos cuánticos que son buscados en la formación de nanomateriales.

4.3.1.6 Muestra Gd 311

En las imágenes 4.27a y 4.27b encontramos una gran producción de nanopartículas de un tamaño muy pequeño, con lo cual he encontrado dos pH donde la producción es excelente así como su dispersión, permitiéndome obtener una visión más clara de los pH adecuados para su generación, buscando encontrar los mejores parámetros, para poder escalar este tipo de producción a la industria. Se puede notar claramente que en la imagen 4.27a se han formado grandes cantidades de nanopartículas, aprovechando la mayor parte del material utilizado por lo que tiene una alta eficiencia este pH para la formación de nanopartículas. Al acercarse más notamos un tamaño uniforme en las partículas, particularmente observado en la imagen 4.27b.

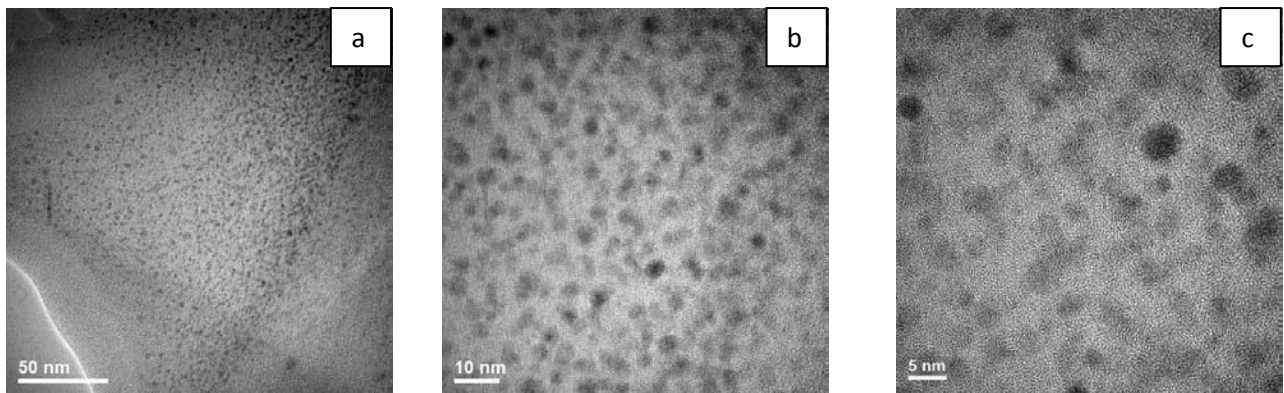


Imagen 4.27: a) TEM Im 8 Gd 311, b) TEM Im 12 Gd 311, c) HRTEM hm6 Gd 311

En la micrografía presentada en la imagen 4.27c, se puede observar claramente la producción de nanopartículas a una escala aumentada, también nos permite medirla de una manera precisa, donde la mayor parte de ellas tienen un diámetro inferior a 5 nm. Debido a la claridad de la misma se han logrado localizar varias nanopartículas con un excelente contraste y presentan estructura.

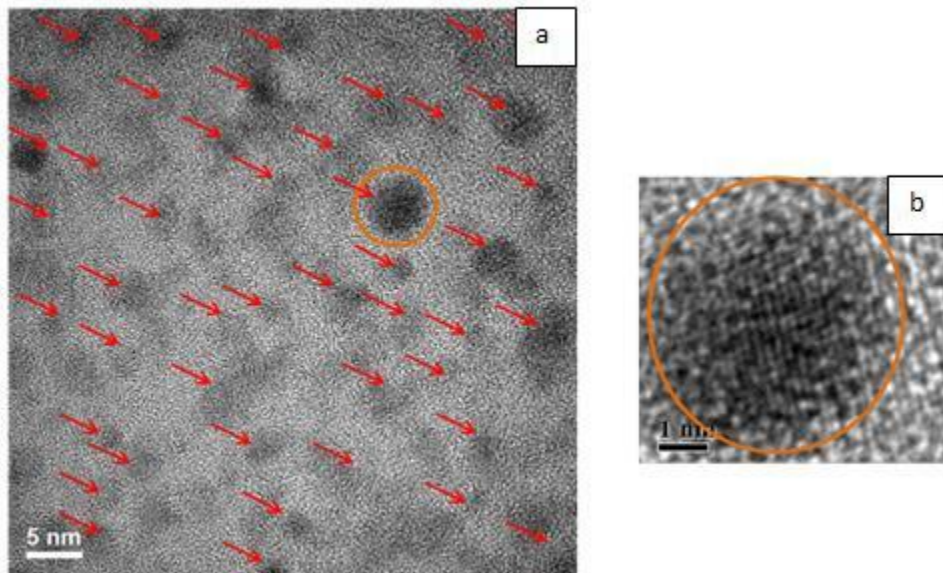


Imagen 4.28: a) hm 6 con detalle de nanopartículas, b) detalle\_hm6

En la imagen 4.28a se muestra a detalle la localización de algunas de las nanopartículas que fueron encontradas y encerrada en un círculo se muestra una nanopartícula que contiene estructura para ser analizada, esto se percibe con una mayor claridad en la imagen 4.28b que es una amplificación de la zona marcada, donde se pueden observar los átomos unidos en una red cristalina.

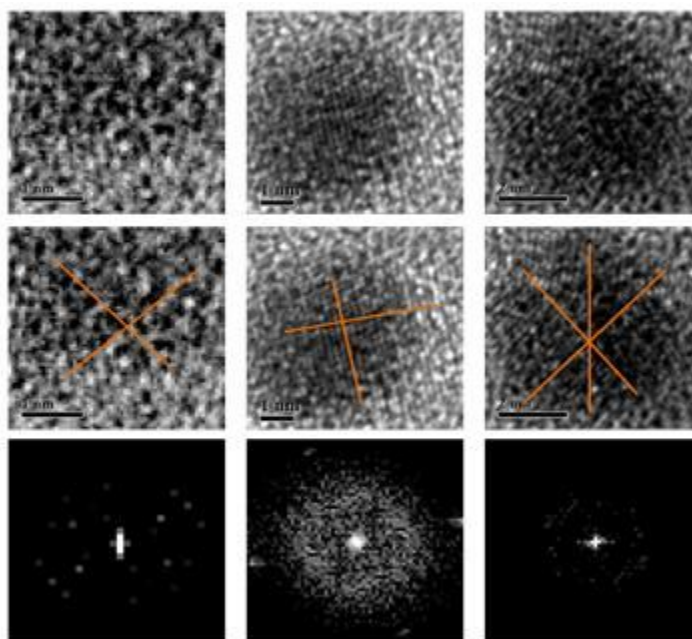


Imagen 4.29: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT

En la imagen 4.29 se muestra una selección de nanopartículas con estructura para este pH, donde también han sido marcados sus planos cristalográficos observados a simple vista y se han procesado las imágenes mediante la FFT para poder observar su patrón de difracción, donde claramente se puede analizar la partícula para identificarla correctamente.

Análisis de patrones de difracción

Con las imágenes procesadas y una vez obtenidos los espectros de difracción el software nos permite analizar de una manera correcta las características que cada formación cristalina en las partículas se presenta. Esos resultados son mostrados en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Espectros de difracción para Gd 311

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.007	29.957	3.145	1	0	0	0	-1	1	0	-1	3
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.191	57.121	3.145	1	0	0	0	1	1	0	1	-1
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.158	76.102	5.777	0	0	1	2	-1	0	1	3	0
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cub	Ia3 (206)	0.158	76.102	6.241	-1	-1	1	2	2	4	-3	4	1
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.561	52.069	1.731	-1	-1	1	0	1	1	1	0	1
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.659	52.069	1.731	-1	-1	1	1	0	1	0	1	1
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.21	42.57	3.145	0	1	0	-1	0	2	0	0	1



Tabla 4.7 Espectros de difracción para Gd 311 (continuación)													
Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	2.167	31.483	3.145	0	1	0	0	0	1	1	0	3
Gd a hex	P63/mmc (194)	1.333	49.107	5.76	0	0	1	3	-1	0	1	1	0
Gd a hex	P63/mmc (194)	0.76	60	5.76	0	0	1	1	1	0	-1	2	0
Gd b hex	P63/mmc (194)	1.333	49.107	5.781	0	0	1	3	-1	0	1	1	0
Gd b hex	P63/mmc (194)	0.76	60	5.781	0	0	1	1	1	0	-1	2	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	1.333	49.107	5.777	0	0	1	3	-1	0	1	1	0
$\alpha$ -Gd hex	P63/mmc (194)	0.76	60	5.777	0	0	1	1	1	0	-1	2	0
Gd a cub	Fm3m (225)	0.399	115.239	3.818	-1	1	0	2	2	0	-1	-1	3
Gd b cub	Fm3m (225)	0.399	115.239	3.896	-1	1	0	2	2	0	-1	-1	3
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cub	Ia3 (206)	0.399	115.239	7.643	1	1	0	-3	3	2	0	0	-6

A partir de estos datos extraídos es posible reconocer que las nanopartículas formadas son del en su mayoría de Gadolinio tipo hexagonal  $\alpha$ , mientras que la otra parte son también hexagonales sencillas. Aquí se presenta además un posible óxido de Gd ( $Gd_2O_3$ ). Unas cuantas partículas son de Gd cúbico.

#### 4.3.1.7 Muestra Gd 313

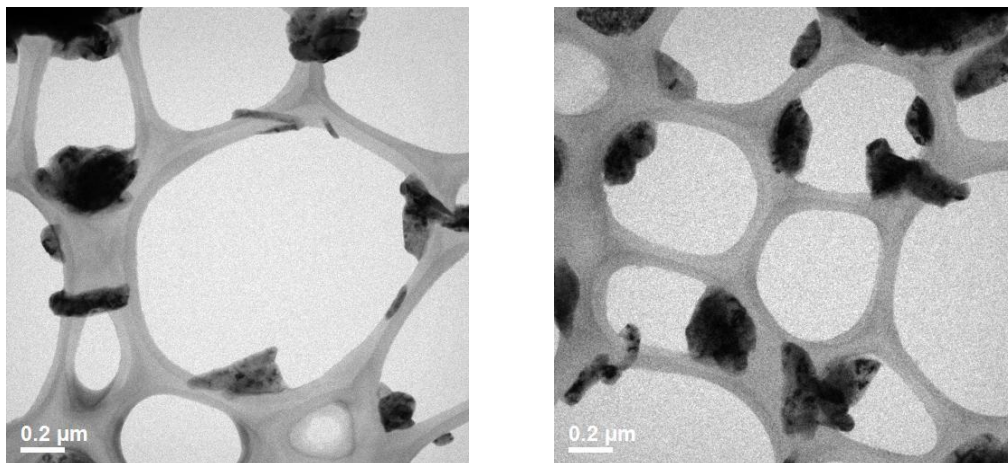


Imagen 4.30: a) TEM part grande Gd 313, b) TEM part grande 3 Gd 313

En las imágenes 4.30a y 4.30b encontramos unas partículas muy grandes, ya que están en el orden de los 200 nm, las cuales posiblemente son grandes cúmulos de nanopartículas, pero al estar en este tamaño han perdido una gran parte de sus cualidades atómicas aunque podría ser

que hayan obtenido otras cualidades útiles, sin embargo mediante estas imágenes no podemos obtener un poco más de información, por lo que se requiere de análisis químico para podernos adentrar adecuadamente a estas partículas.

En el estudio químico observado en la imagen 4.31 podemos notar la variedad de elementos que se encuentran presentes, incluyendo al Gd, sin embargo no estamos realmente seguros de la estructura que han formado, ya que igualmente el Gadolinio pudo haberse unido químicamente con otros elementos, formando otros compuestos con los componentes de la alfalfa. Dado que no se pudieron obtener imágenes correspondientes al HRTEM no podemos asegurar la formación de nanopartículas aunque si este presente el Gd en los grandes cúmulos.

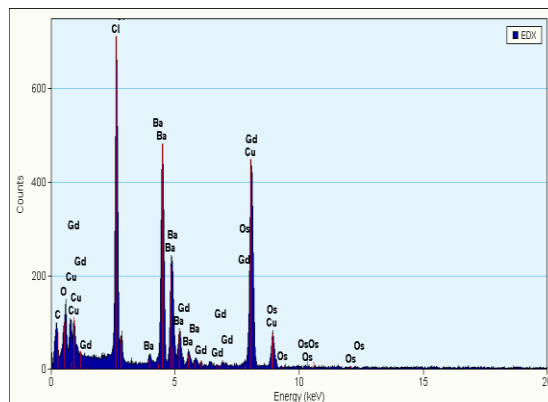


Imagen 4.31: EDS Gd 313

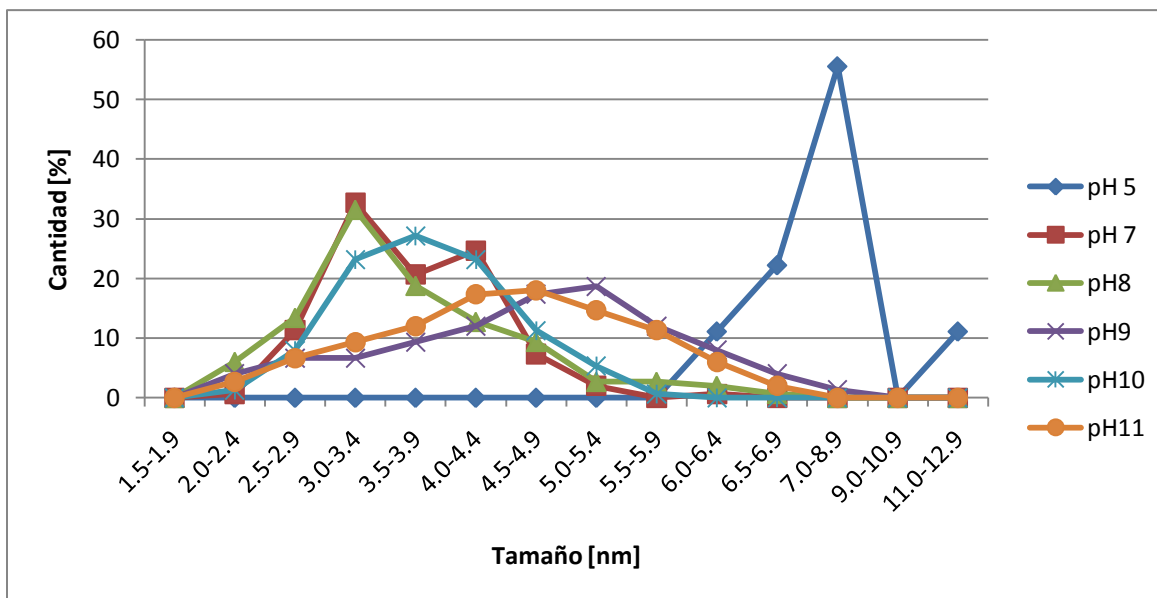
#### 4.3.1.8 Medición de partículas de Gd

Una vez completada la observación y medición de las nanopartículas en las micrográficas realicé las siguientes tablas, las cuales nos darán información suficiente y necesaria para conocer la distribución de tamaño que presentó la síntesis, en la tabla 4.8 se muestra la cantidad de nanopartículas sintetizadas por pH separadas por diferentes tamaños, en la tabla 4.9 se hace una relación porcentual, donde indica la mayor incidencia en el tamaño de la nanopartícula producida.

Tabla 4.8 Cantidad de nanopartículas						
Tamaño [nm]	pH5	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11
1.5-1.9	0	0	0	0	0	0
2.0-2.4	0	1	9	3	2	4
2.5-2.9	0	17	20	5	12	10
3.0-3.4	0	49	47	5	35	14
3.5-3.9	0	31	28	7	41	18
4.0-4.4	0	37	19	9	35	26
4.5-4.9	0	11	14	13	17	27
5.0-5.4	0	3	4	14	8	22
5.5-5.9	0	0	4	9	1	17
6.0-6.4	1	1	3	6	0	9
6.5-6.9	2	0	1	3	0	3
7.0-8.9	5	0	0	1	0	0
9.0-10.9	0	0	0	0	0	0
11.0-12.9	1	0	0	0	0	0
total	9	150	149	75	151	150

Tamaño [nm]	pH5	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11
1.5-1.9	0	0	0	0	0	0
2.0-2.4	0	0.66666667	6.04026846	4	1.32450331	2.66666667
2.5-2.9	0	11.33333333	13.4228188	6.66666667	7.94701987	6.66666667
3.0-3.4	0	32.6666667	31.5436242	6.66666667	23.1788079	9.33333333
3.5-3.9	0	20.6666667	18.7919463	9.33333333	27.1523179	12
4.0-4.4	0	24.6666667	12.7516779	12	23.1788079	17.33333333
4.5-4.9	0	7.33333333	9.39597315	17.33333333	11.2582781	18
5.0-5.4	0	2	2.68456376	18.6666667	5.29801325	14.6666667
5.5-5.9	0	0	2.68456376	12	0.66225166	11.33333333
6.0-6.4	11.11111111	0.66666667	2.01342282	8	0	6
6.5-6.9	22.22222222	0	0.67114094	4	0	2
7.0-8.9	55.55555556	0	0	1.33333333	0	0
9.0-10.9	0	0	0	0	0	0
11.0-12.9	11.11111111	0	0	0	0	0
suma	100	100	100	100	100	100

A partir de la tabla 4.9 es posible realizar la gráfica 4.1, donde será indicado visualmente la mayor producción de partículas de cierto tamaño, indicando la capacidad del proceso de biorreducción, con lo cual seremos capaces de escoger el mejor pH para trabajar, una vez que sea decidido que tamaño de partícula es el óptimo para obtener las mejores características:



Gráfica 4.1: Distribución de tamaño para nanopartículas de Gd

Lo que se puede apreciar es que el pH 5 tiende a producir nanopartículas entre 5.5 a 11 nm, pH 7 tiende a una producción entre 2 a 5 nm, pH 8 produce de un tamaño de 1.9 a 5 nm, pH 9 contiene un amplio espectro de tamaños localizando un máximo en 5 a 5.4 nm, pH 10 tiene una curva más parecida a la normal con límites en 2 y 5.9 nm con su máximo en 3.5 a 3.9 nm y por último aparece la curva de pH 11 muy parecida a la de pH 9, con un espectro desde los 1.5 hasta los 7 nm. Esto deja entrever que para obtener una de las características más buscadas, como lo es el tamaño, así como una muy buena cantidad y dispersión es necesario recurrir al pH 10 o 11 para lograr los mejores resultados.

#### 4.3.2 **Discusión: Partículas de Gd**

Se ha determinado que las principales partículas formadas son del tipo Gd hexagonal simple, seguido por cúbico simple, hexagonal tipo  $\alpha$  y cúbico tipo  $\beta$ , con apariciones repentinas de  $Gd_2O_3$ . Con una gran distribución de tamaños entre 1.5 a 10.9 nm aunque principalmente la gran mayoría de partículas se encontraban entre 2.5 a 6 nm. También podemos citar que de acuerdo a los colores observados en las soluciones de Gd y la relación de tamaños, el color amarillo muy transparente del pH 5 corresponde a partículas formadas del orden de 7 nm, subiendo un poco la tonalidad en pH 7 y 8 se encuentran partículas de un tamaño aproximado de 3-4 nm, en el verde transparente del pH 9 se sintetizaron partículas con una media de 5-5.4 nm aunque casi todas en cúmulos grandes, en el amarillo verdoso del pH 10 se encuentran las mejores nanopartículas de 3.5 a 3.9 nm con una gran cantidad y dispersión, en el siguiente amarillo verdoso de una tonalidad más oscura del pH 11 se encuentran una gran variedad de tamaños de nanopartículas, con una media en 4.5-4.9 nm con una excelente producción y dispersión, mientras que en la tonalidad transparente del pH 13 existen partículas que no están bien identificadas ya que se encuentran en el orden de los  $\mu m$  y que no pueden ser consideradas como nanopartículas.



### 4.3.3 Samario:

#### 4.3.3.1 Muestra Sm 305

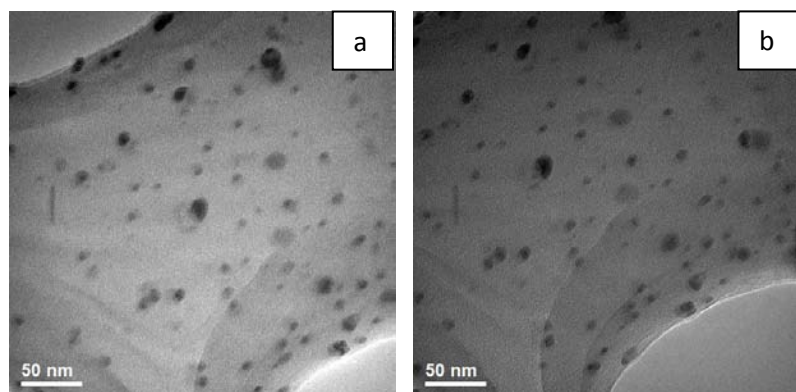


Imagen 4.32: a) TEM Im 15 Sm 305, b) TEM Im 18 Sm 305

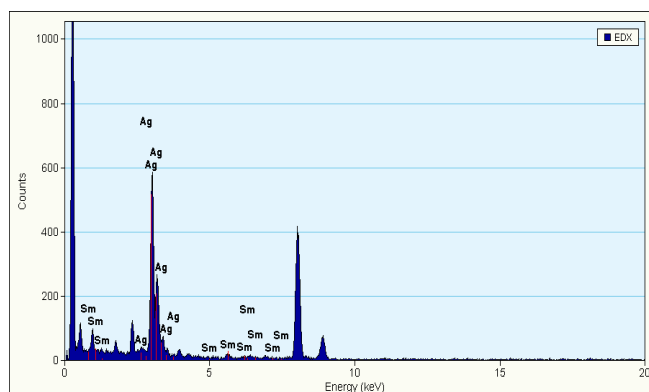


Imagen 4.33: EDS part\_chicas

Como es posible notar en las imágenes 4.32a y 4.32b la producción generada en pH 5 con la solución de Sm, a diferencia del Gd, tiene una superior producción de nanopartículas dispersas con tamaño grande. Aunque aquí no es posible distinguir si realmente son partículas del tamaño indicado o cúmulos de partículas más pequeñas. Sin embargo, nos da la posibilidad de obtener mejores imágenes con las cuales podrán ser distinguidas sus características de tamaño y forma de las partículas formadas para después poderlas analizar de mejor manera. En el microanálisis mostrado en la imagen 4.33 se muestra la presencia del Samario, al corroborar que las nanopartículas formadas son del elemento Samario, recordando que su poca cantidad indica que sólo se encuentra el material en las nanopartículas. También aparecen diversas presencias de otros elementos, como es la plata.

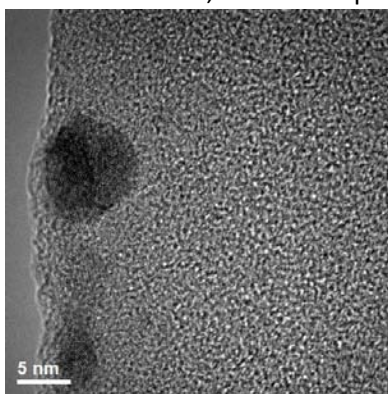


Imagen 4.34: HRTEM hm 4 Sm 305

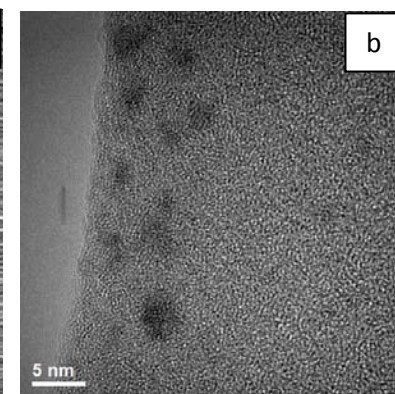
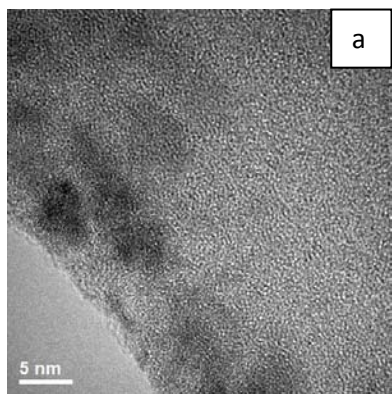


Imagen 4.35: a) HRTEM hm 2 Sm 305, b) HRTEM part\_chicas\_2

La imagen 4.34 muestra un cúmulo de nanopartículas formando estructuras compuestas, como anteriormente se había observado en partículas de Gd. Dichas constituyen un Moiré, logrando que se den diferentes efectos ópticos ya que el microscopio no alcanza a distinguir a las diferentes fases que la constituyen, logrando engañar al microscopio y al ojo humano con la presencia de estructuras diferentes a las encontradas en la muestra.

En las micrografías mostradas en las imágenes 4.35a y 4.35b se pueden distinguir claramente las diferentes nanopartículas y tamaños que cuentan, sin embargo se encuentran un poco borrosas dado que la biomasa se encuentra interfiriendo con el haz de electrones del microscopio, esto dificulta un poco el análisis de estructura por medio de espectros de difracción mas es posible encontrar zonas donde las nanopartículas pueden ser mejor identificadas, de tal suerte se logran localizar nanopartículas con estructura, estos casos son mostrados en la imagen 4.36a.

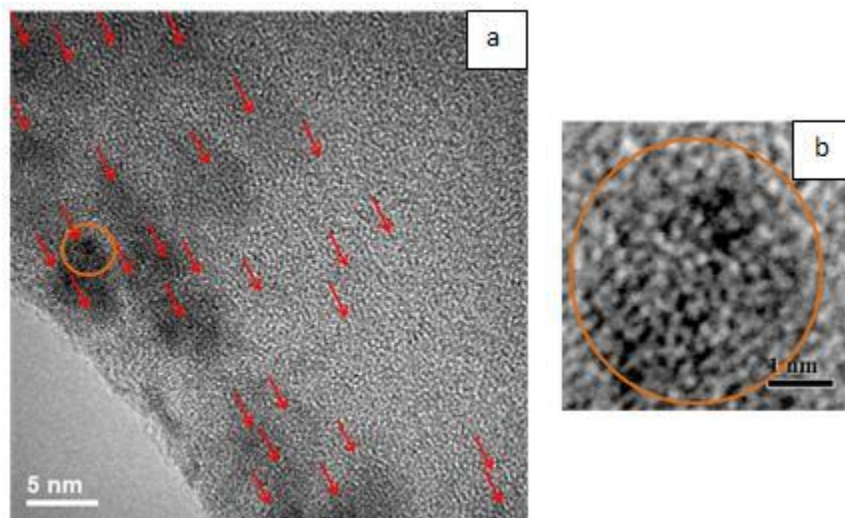


Imagen 4.36: a) part\_chicas\_2 con detalle de nanopartículas, b) detalle\_part\_chicas\_2

En la imagen 4.36a se muestra la imagen 4.35b con las nanopartículas encontradas, aunque claramente no se llegan a observar, con detenimiento y una amplificación adecuada se pueden encontrar más de las mostradas, adicionalmente en dicha imagen se ha localizado una zona con una nanopartícula con estructura, la cual se muestra amplificada en la imagen 4.36b, ahí puede realizarse estudios cristalográficos para poder identificar la composición de las nanopartículas.

En la imagen 4.37 se muestran tres de las mejores estructuras en nanopartículas encontradas para esta muestra, ahí mismo son marcados los planos cristalográficos observados a simple vista para después utilizar la FFT obteniendo los llamados espectros de difracción para poder encontrar más claramente las distancias interplanares. Con esta información se puede hacer un análisis más exhaustivo para identificar las nanopartículas.

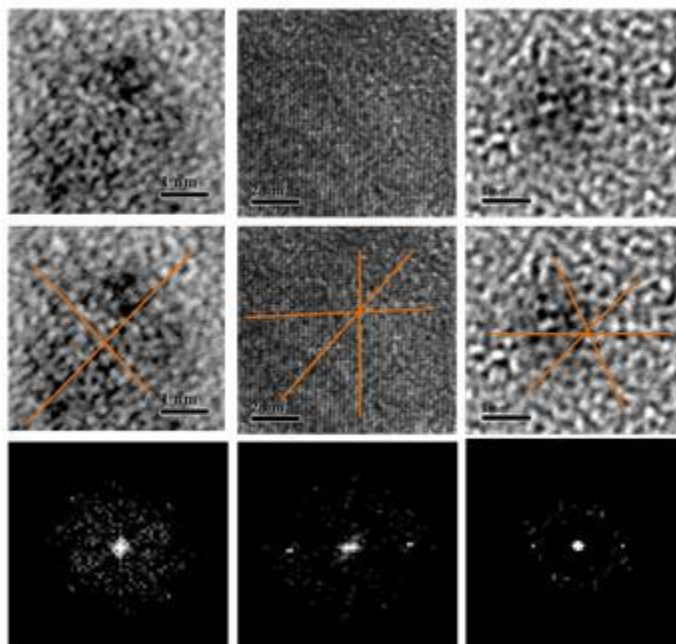


Imagen 4.37: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT

Análisis de espectro de difracción:

Después de haber obtenido los espectros de difracción como son mostrados en la imagen 4.37 fueron analizados por medio de software para encontrar las formaciones de los cristales que podrían estar componiendo las nanopartículas. Los resultados se muestran explícitamente en la tabla 4.10:

Tabla 4.10 Espectros de difracción para Sm 305													
Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
SmO	Fm3m (225)	0.651	64.761	3.558	-1	1	0	2	2	0	1	1	3
SmO	Fm3m (225)	0.814	54.736	3.558	1	1	0	-1	1	1	0	0	2
Sm Hex	P63/mmc	0.097	32.213	3.189	1	0	0	0	1	1	0	1	-1
Sm Hex	P63/mmc	0.193	49.117	3.189	1	0	0	0	2	-1	0	1	3
Sm Hex	P63/mmc	0.168	70.908	3.189	1	0	0	0	1	3	0	1	-2
Sm Hex	P63/mmc	0.299	54.791	11.043	0	0	1	2	1	0	-1	4	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.299	54.791	11.68	0	0	1	1	2	0	4	-1	0
Sm Hex	P63/mmc	0.045	89.985	3.189	0	1	0	1	0	3	-1	0	4

Lo que se encuentra como resultado es la formación de dos tipos de cristales en nanopartículas, el primero y más notable es un óxido de Samario (SmO), el cual a diferencia del óxido de Gadolinio que aparecía en las muestras anteriores, es más probable su formación dado el tamaño de los cristales que son presentados. La otra formación cristalina que se encuentra presente es el Samario de tipo hexagonal simple, la cual para este pH es más común que el SmO por lo tanto es mucho más simple que se forme para generar nanopartículas de Sm.

4.3.3.2 Muestra Sm 307

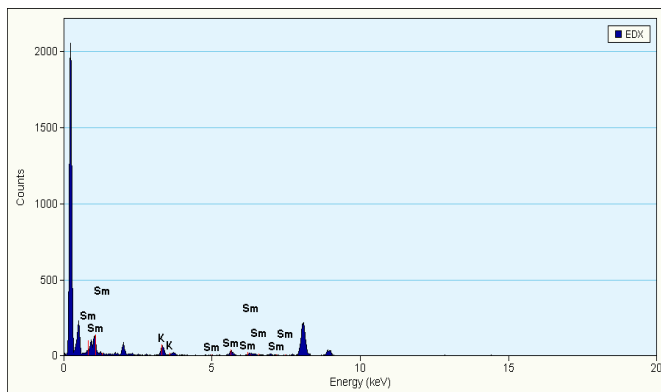
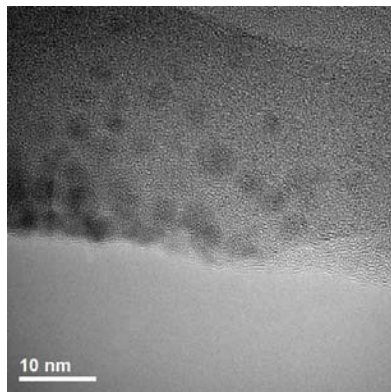
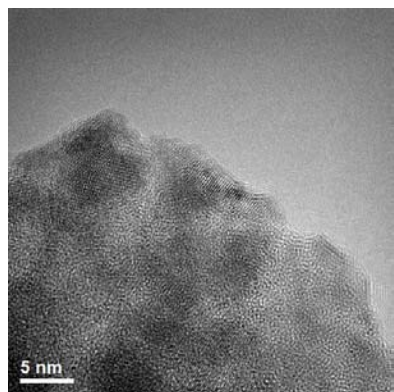


Imagen 4.38: TEM hm 22 Sm 307

Imagen 4.39: TEM hm 26 Sm 307

Imagen 4.40: EDS Sm 307



La imagen 4.38 muestra parte de la estructura que las partículas han formado, esto nos indica la facilidad que tiene dicho pH para formar unidades cristalinas. En la parte superior se observan varias zonas cristalinas orientadas, lo cual servirá para poder obtener un buen análisis de estructura, sin embargo solamente aparecen unas cuantas partículas claras, lo cual no sirve para poder analizar el tamaño ni la forma que han tomado. En la imagen 4.39 se muestra una micrografía donde se nota claramente las nanopartículas formadas, todas con un tamaño menos a los 5 nm, además manifiestan afinidad por juntarse en cúmulos de nanopartículas, esto se observa a la izquierda de la imagen. Asimismo, se ven como partículas individuales que se encuentran atrapadas en la biomasa. A partir de esto se pueden buscar por medio de imágenes de alta resolución la estructura de una manera precisa para determinar sus características físicas. En la imagen 4.40 se presenta este microanálisis donde muestra al samario como formador de las nanopartículas presentes, claro está aparece en cantidades pequeñas dado que aunque aparecen muchas nanopartículas, como estas son de un tamaño diminuto es que apenas alcanza a registrar la máquina y la biomasa así como la rejilla genera ruido en el análisis lo cual provoca que queden opacadas las señales que emite el Samario hacia el detector.

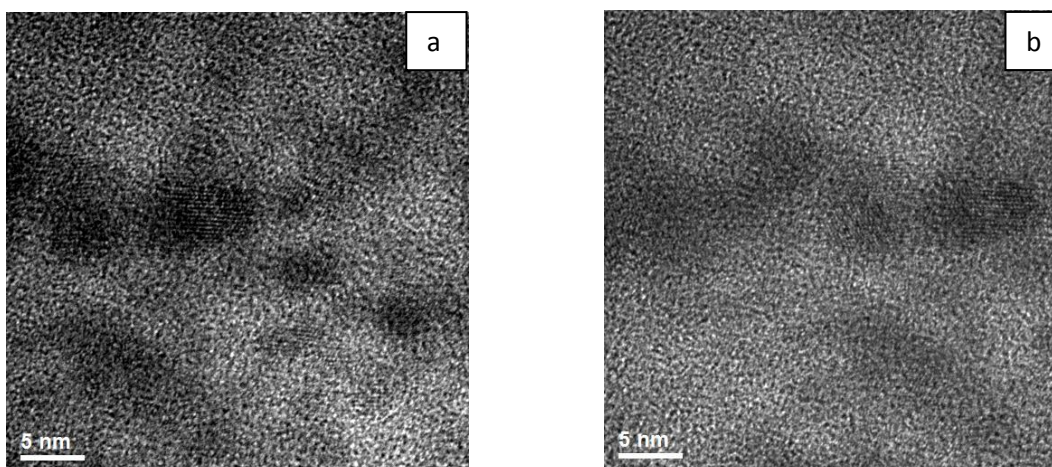


Imagen 4.41: a) HRTEM Im 21 Sm 307, b) HRTEM Im23 Sm 307

En las imágenes de alta resolución 4.41a y 4.41b se puede hacer visible que es la imagen pero a diferentes contrastes donde es posible distinguir las diferentes nanopartículas que se encuentran en la muestra e inclusive se puede observar muy claramente el orden que tienen los átomos al formarlas, igualmente se percibe el tamaño de todas ellas, que al medirlo con las herramientas adecuadas uno se percata que su tamaño se encuentra por debajo de los 5 nm, logrando la posibilidad que existan efectos cuánticos en dichas partículas. Como se había mencionado previamente, en este pH tiende a haber coalescencia en las partículas, eso se puede observar claramente en el centro de la micrografía.

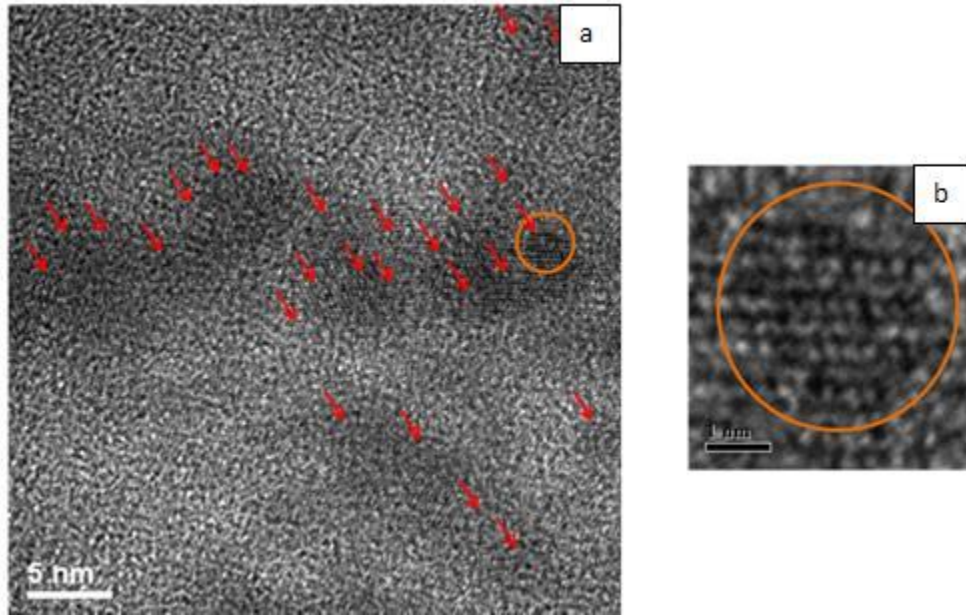


Imagen 4.42: a) Im 21 con detalle de nanopartículas, b) detalle\_lm21

En la imagen 4.42a se muestran señalizadas las nanopartículas que aparecían en la imagen 4.41a de tal suerte que sean reconocibles dado que se encuentran entre mucha biomasa lo cual dificulta su localización, adicionalmente se ha encontrado una zona donde se encuentra una nanopartícula definida, de la cual se puede extraer información a cerca de los planos cristalográficos e información estructural, con lo cual podrá obtenerse un espectro de difracción que indique el tipo de cristal que presenta.

En la imagen 4.43 se presentan algunas nanopartículas que contienen estructura, las cuales son marcadas en sus planos cristalográficos aparentes y después por medio de FFT se extrae la información necesaria para ser empleada en los espectros de difracción.

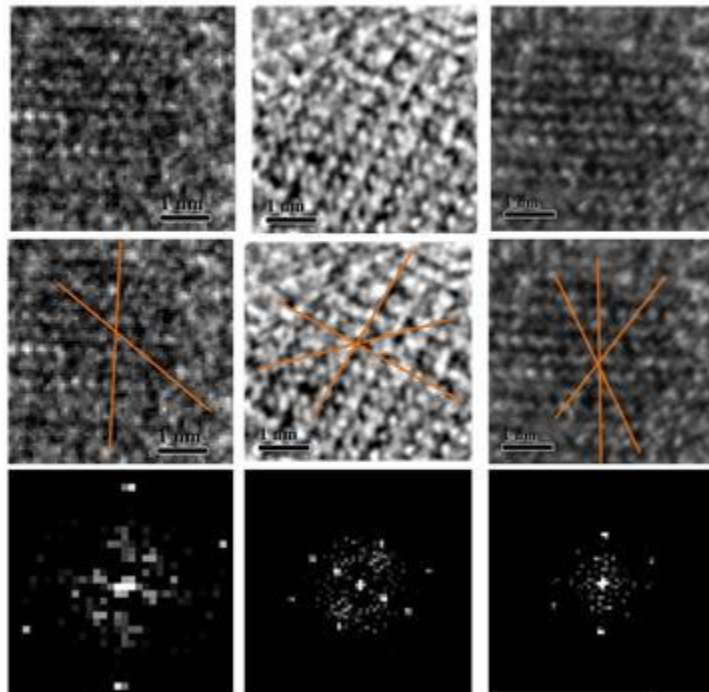


Imagen 4.43: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT

Análisis de espectro de difracción:

Una vez obtenidas las imágenes de partículas con estructura son analizadas por medio de software el cual nos indicará el tipo de cristales que han podido ser formados mediante el proceso de biorreducción para este pH con la solución de Samario. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Espectros de difracción para Sm 307

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
Sm Hex	P63/mmc	0.363	47.077	3.189	0	1	0	2	0	1	1	0	5
Sm Hex	P63/mmc	0.088	34.708	3.189	1	0	0	0	0	-2	0	1	-5
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.478	51.052	11.68	0	0	1	1	0	0	1	5	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.012	40.158	11.68	0	0	1	1	5	0	4	1	0
Sm Orto	Pmmn (59)	0.018	62.748	3.699	1	0	-2	-2	2	-1	0	3	0
Sm2O3	la3 (206)	0.429	64.761	7.727	-1	0	1	0	4	0	3	2	3
Sm2O3	la3 (206)	0.676	29.496	7.727	-1	0	1	3	2	3	1	2	1
SmO	Fm3m (225)	0.429	64.761	3.558	-1	1	0	2	2	0	1	1	3
SmO	Fm3m (225)	0.676	29.496	3.558	-1	1	0	1	1	3	1	1	1
Sm Orto	Pmmn (59)	0.196	112.76	6.987	1	1	0	0	0	-3	-2	2	1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.289	32.009	3.135	0	1	0	1	0	1	1	0	4
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.673	62.057	3.135	1	0	0	0	1	-4	0	1	1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.592	22.668	3.135	1	0	0	0	1	1	0	2	-1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.036	123	11.68	0	0	1	-1	-3	0	5	-1	0

En los resultados presentes en la tabla 4.11 encontramos una variedad de posibles cristales que han sido formados durante el proceso de biorreducción. El más abundante nuevamente ha sido los cristales de Samario Hexagonal Simple, apareciendo adicionalmente cristales ortorrómbicos de Samario. Por otro lado aparecen dos óxidos diferentes, uno de los cuales ya había aparecido previamente el SmO pero en este caso también aparece el Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuyo cristal es muy parecido al del Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los cuales, como anteriormente se había discutido, no pueden ser formados debido al tamaño que deberían presentar las partículas, sin embargo podría darse el caso que fueran formados.

#### 4.3.3.2.1 Fulerenos:

En otras ocasiones se ha presentado que una nanopartícula es capaz de volverse el centro de un fullereno, esta es una estructura formada por átomos de carbono, los cuales se van acomodando de forma ordenada alrededor de la nanopartícula formada como las capas de una cebolla. Esto provoca que no pueda observarse el núcleo que forma la nanopartícula ya que varias capas de átomos de carbono lo cubren. Esto se ha visto claramente en nanopartículas de Oro<sup>56</sup> las cuales fueron colocadas sobre rejillas de cobre recubiertas de una capa de carbono como sustrato, después se hizo crecer la estructura a 55°C durante 36 horas, subsecuentemente fue observada en un microscopio TEM. De esta forma fueron obtenidos los fulerenos y un ejemplo se muestra en la imagen 4.44.

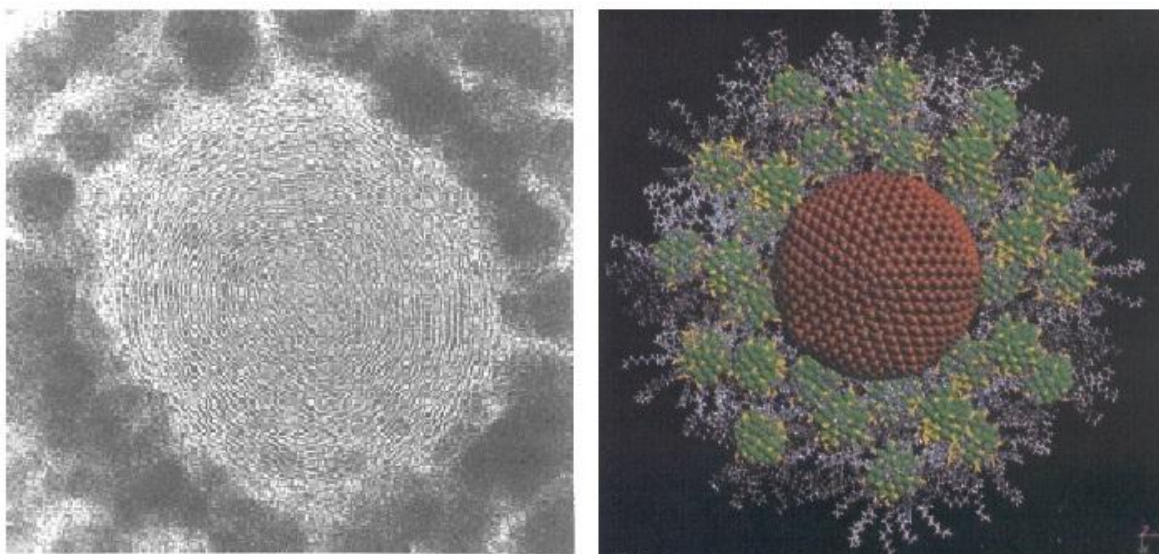


Imagen 4.44: Fulerenos generados a través de una nanopartícula de oro y su modelado computarizado<sup>56</sup>

Como es claramente observable en la imagen 4.44 parece una pequeña cebolla debido a las capas de átomos que forman la estructura. Ahora bien, cuando se realizó la síntesis de nanopartículas de Gadolinio no se esperaba encontrar ninguna de estas estructuras pero resultó que a partir de las nanopartículas de Gd generadas en el pH 7, debido a la interacción con las rejillas empleadas y al haz de electrones que es utilizado para generar las imágenes en el microscopio electrónico fueron formadas algunos fulerenos. Estos tomaron una nanopartícula como punto de partida, el material que usaron para formarse fue la misma capa de grafito en la cual se encuentran sustentadas la muestra y posiblemente parte de la biomasa que embebía a las nanopartículas. Es importante hacer notar que en este pH con esta concentración y material que está constituida la rejilla fue la única que propició el crecimiento de dichas estructuras, además se reitera que todos estos efectos son generados por la rejilla debido al material que la recubre y al haz de alta energía de electrones usado para poderlas observar provoca cambios en la estructura molecular, provocando una gemación de fulerenos en torno a las nanopartículas.



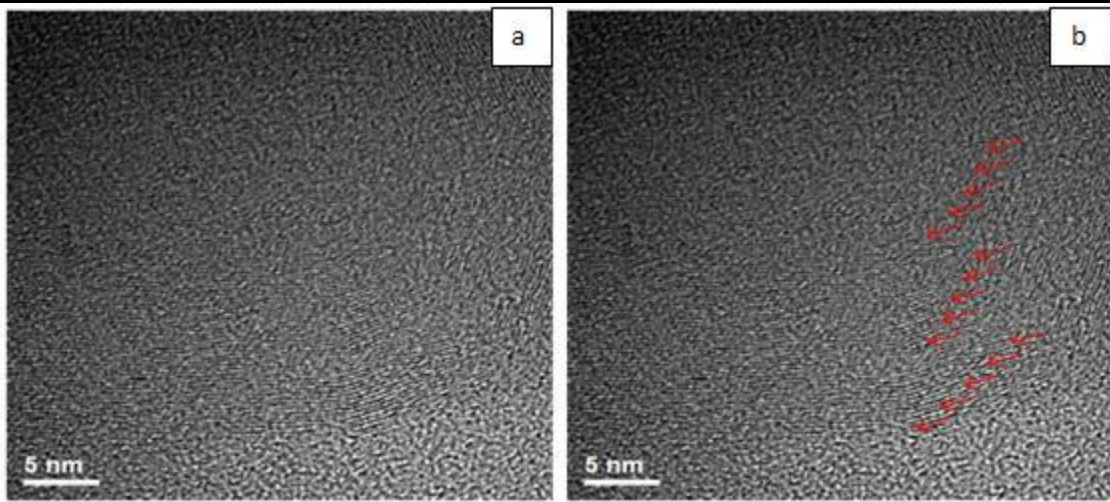


Imagen 4.45: a) HRTEM Ful , b) Con trayectoria de las capas

En la imagen 4.45a se notan las débiles líneas que van formando una especie de capas de cebolla alrededor de la nanopartícula, logrando obtener un gran tamaño, como se puede apreciar es casi del tamaño total de la imagen, esto es causado al agregarse capas y capas de carbono alrededor de una nanopartícula, la misma puede seguir creciendo dado que hay suficiente material de aporte en su entorno, la imagen 4.45b muestra mediante flechas rojas como se han ido acomodando los átomos de carbono para formar las capas.

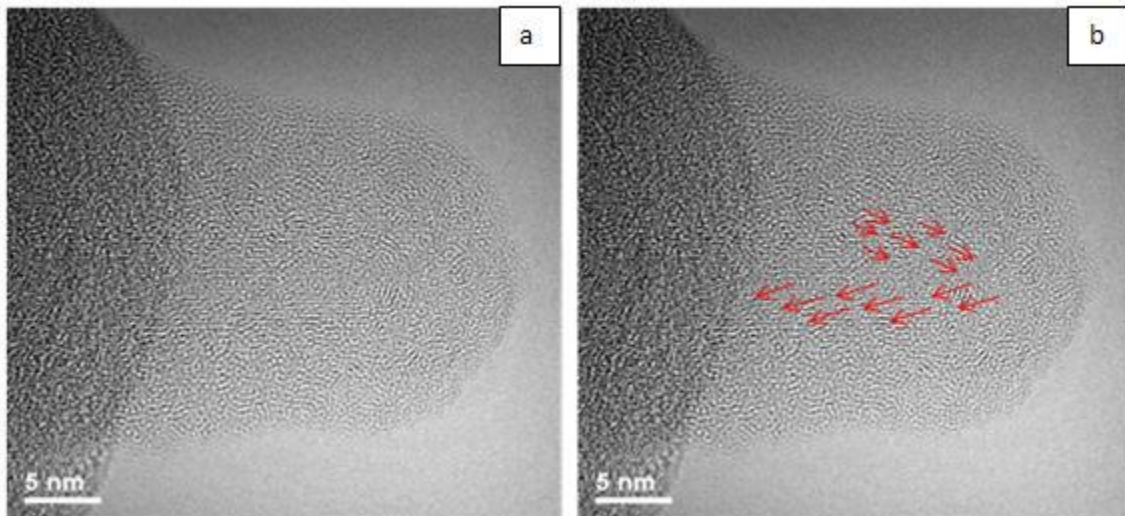


Imagen 4.46: a) HRTEM Ful 6, b) con capas marcada

En la imagen 4.46a se puede notar como si fuera una especie de cilindro, el cual ha ido creciendo igual que el fullereno anterior, capa tras capa va dando una apariencia de cilindro regordete, además no se alcanza a apreciar la nanopartícula que lo ha formado, adicionalmente algo parece que frenó su crecimiento, posiblemente en el momento que el haz de electrones lo enfocó pudo llegar a su límite de tamaño, mientras tanto en la imagen 4.46b se muestra parte de la trayectoria que ha formado al cilindro, internamente tiene varias capas que podrían crecer más.

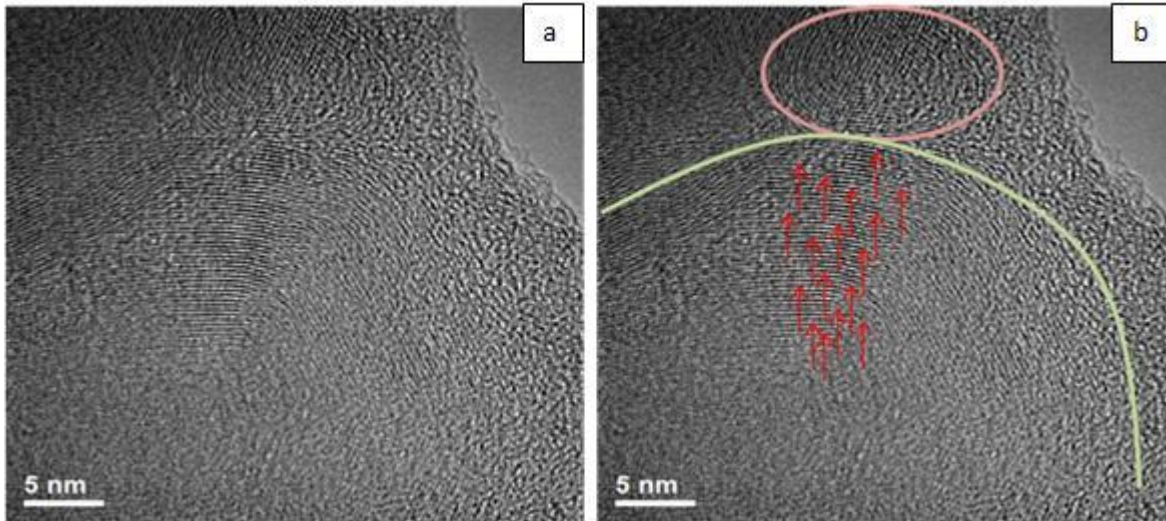


Imagen 4.47: a) HRTEM Ful 11, b) con fulerenos y trayectorias marcadas

En la imagen 4.47a, se muestran dos fulerenos claramente formados una encima de la otra. Adicionalmente, se puede observar cada nanopartícula que ha formado a ambas, cada una muestra las capas que han desarrollado. Aparentemente existe una tercera formación en la parte izquierda superior de la imagen, ésta parece que forma una especie de Moire con el fullereno más grande, con lo cual se puede asegurar que aun estas partículas podrían crecer más, generando otras partículas de mayor tamaño. Con más claridad la imagen 4.47b muestra los límites de los dos fulerenos formados y adicionalmente se indican donde se encuentran algunas de las capas de la estructura formada.

#### 4.3.3.3 Muestra Sm 308

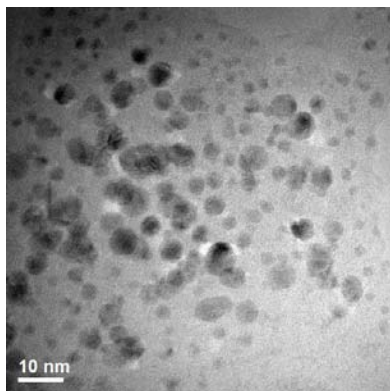


Imagen 4.48: TEM 4 Sm 308

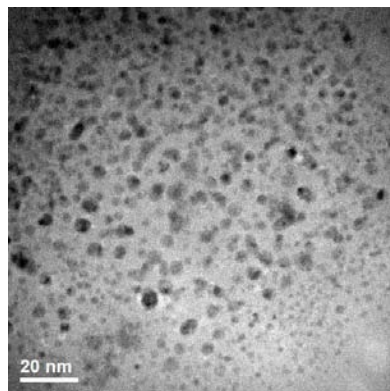


Imagen 4.49: TEM 13 Sm 308

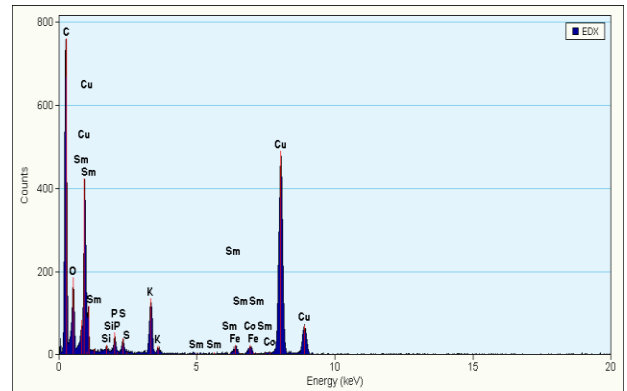


Imagen 4.50: EDS Sm308

En la imagen 4.48 se muestra una excelente producción de nanopartículas, todas de un tamaño muy pequeño con una excelente dispersión, lo cual indica que este pH es una muy buena posibilidad para generar nanopartículas de Sm a esta concentración. Adicionalmente se puede obtener un muy buen análisis de distribución de tamaño y su claridad permite que el haz de

electrones penetre en la muestra de una forma adecuada, de tal suerte que se podrá obtener una muy buena caracterización de estructura por espectros de difracción. En la micrografía mostrada en la imagen 4.49 se puede percibir mejor la producción de las nanopartículas para un pH de 8, también se nota la presencia de biomasa pero en este caso no causa tanto ruido en las imágenes, ya que no nos es posible olvidar que en todos los sitios se encuentra la biomasa dispersa por que las partículas se encuentran embebidas lo cual llega a causar problemas para su caracterización. En el microanálisis mostrado en la imagen 4.50 se presenta el samario en la concentración de los elementos detectados además se nota la capa de carbono y la composición de la rejilla de cobre, claramente se nota que las nanopartículas han sido formadas por Samario, logrando identificarlas entre los demás elementos que se encuentran en su entorno, reafirmando la existencia de las nanopartículas.

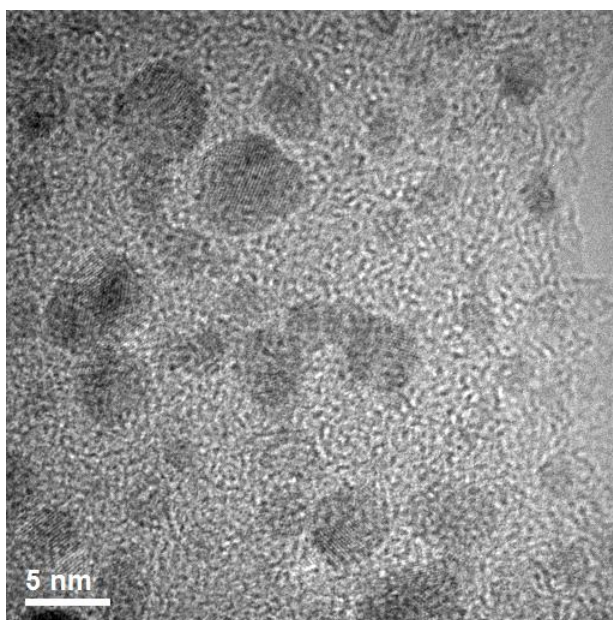


Imagen 4.51: HRTEM Im 28 Sm 308

En la micrografía de la imagen 4.51 se encuentra claramente el tamaño y la estructura que presentan las nanopartículas, así será posible analizar de una manera clara y concisa la composición atómica de las partículas presentadas aquí. En la imagen 4.52a se encuentran explícitamente marcadas las nanopartículas encontradas en la imagen 4.51, mostrando la capacidad de este pH de reunir los átomos en nanopartículas de una forma muy eficiente y en la imagen 4.52b se presenta una ampliación de una nanopartícula en la cual se puede observar claramente la estructura cristalina de la que están formadas.

En la imagen 4.53 se encuentra una selección de nanopartículas en las que la estructura cristalina puede ser analizada primeramente a simple vista, donde se encuentra marcado por líneas las cuales coinciden con los planos cristalográficos, para después ser empelada la FFT para obtener los espectros de difracción correspondientes, los cuales brindarán los datos para poder ser analizados después.



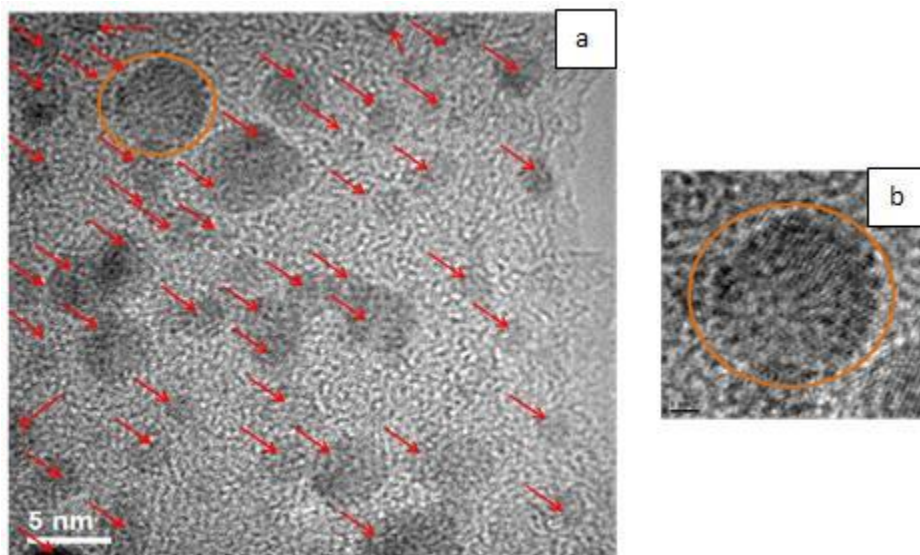


Imagen 4.52: a) Im 28 con detalle de nanopartículas, b) detalle\_lm28

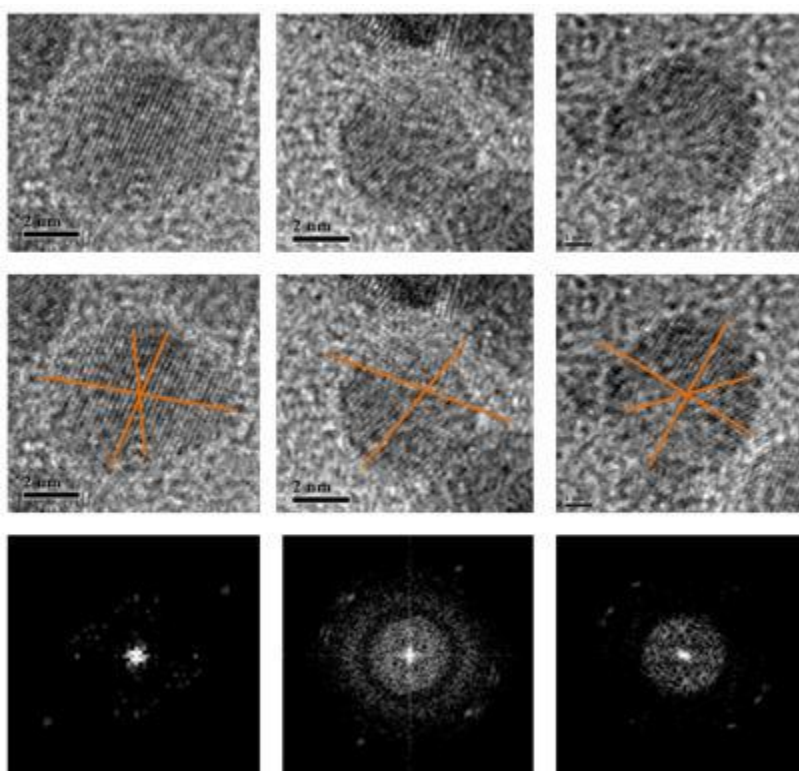


Imagen 4.53: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT

Análisis de espectros de difracción

Ya que se han analizado las imágenes de alta resolución donde se han encontrado nanopartículas con estructura y se han realizado los espectros de difracción correspondientes, fueron analizados con software. Los resultados se muestran en la tabla 4.12:

**Tabla 4.12 Espectros de difracción para Sm 308**

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
Sm Hex	P63/mmc	0.181	94.129	3.189	1	0	0	0	0	-1	0	4	1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.153	51.787	11.68	0	0	1	5	-1	0	1	2	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.153	38.213	11.68	0	0	1	1	2	0	-1	3	0
Sm Orto	Pmmn (59)	0.008	39.038	8.05	1	0	0	0	-1	4	0	3	3
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.028	35.768	3.135	1	0	0	0	-1	3	0	-5	1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.028	35.768	3.135	1	0	0	0	-1	3	0	-5	1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0	90	11.68	0	0	1	-3	1	0	1	-5	0
Sm Hex	P63/mmc	0.199	46.221	3.064	-1	1	1	0	-1	1	-2	-1	-1
SmO	Fm3m (225)	0.088	46.508	1.591	0	3	1	2	0	0	3	-1	3
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.065	46.485	3.135	0	1	0	2	0	1	1	0	-3
Sm Orto	Pmmn (59)	0.121	30.229	8.329	0	0	1	0	3	0	1	3	0
Sm Hex	P63/mmc	0.08	107.48	11.043	0	0	1	1	7	0	-3	1	0
Sm Orto	Pmmn (59)	0.05	68.9	8.05	1	0	0	0	3	-3	0	-4	-3
Sm Hex	P63/mmc	0.028	24.322	3.189	1	0	0	0	1	1	0	2	-1
Sm Orto	Pmmn (59)	0.026	32.354	8.05	1	0	0	0	3	-4	0	-1	-4
Sm Hex	P63/mmc	0.1	42.52	11.043	0	0	1	1	4	0	7	1	0

En los resultados de estas muestras se nota nuevamente que los cristales son de tres grupos, Samario Hexagonal Simple, Samario Ortorrómbico y SmO siendo más repetitivo el resultado de Sm Hexagonal, lo cual indica que son más fáciles de construir los cristales de Sm de este tipo. Reafirmando el conocimiento del tipo de nanopartículas que serán obtenidas cada vez que sean sintetizadas.

4.3.3.4 Muestra Sm 309

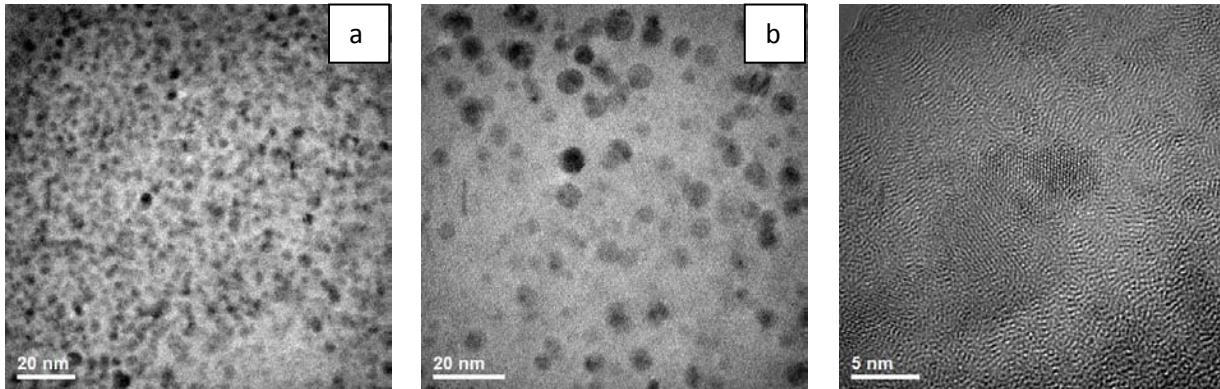


Imagen 4.54: a) TEM Im 14 Sm 309, b) TEM Im 25 Sm 309

Imagen 4.55: HRTEM 9 Sm 309

En la micrografía de la imagen 4.54a se ha localizado una zona con una gran cantidad de nanopartículas formadas con una alta densidad y un excelente tamaño, lo cual ayudará para obtener una distribución de tamaño representativa de la muestra, en la imagen 4.54b se muestra una zona diferente donde la dispersión que tienen entre ellas es mucho mayor, lo cual nos indica existen zonas con una mayor producción que otras, también al comparar ambas imágenes se muestra que en ciertas partes se provoca el crecimiento de mayores partículas con mayor dispersión mientras que en otras se genera el crecimiento de nanopartículas pequeñas con una alta densidad. En la micrografía de la imagen 4.55 se alcanza a apreciar en el centro una zona cristalina, donde no se distinguen las nanopartículas ya que se han formado en un cúmulo. Sin embargo, esta formación permite ser analizada por medio de espectro de difracción para conocer la estructura de las partículas que la han formado.

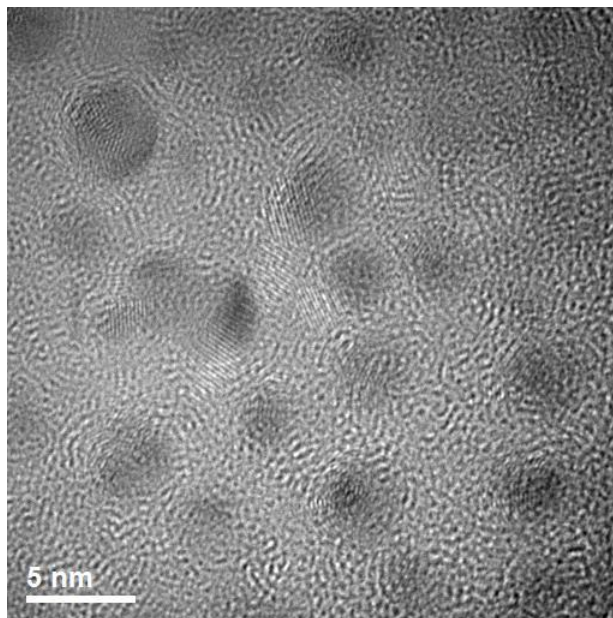


Imagen 4.56: HRTEM 15 Sm 309

La imagen 4.56 de alta resolución muestra totalmente a las partículas formadas incluyendo a su estructura atómica, con lo cual se puede hacer un mejor análisis, permitiendo conocer la composición química y formación de los cristales de Samario. Adicionalmente nos permite averiguar algunas de sus propiedades intrínsecas ya que al saber cómo y de qué están formadas permite adelantarse a las respuestas que tendrán ante el medio y otros compuestos.

En la imagen 4.57a se muestra a la imagen 4.56 con las nanopartículas mostradas explícitamente, para poderlas identificar de una manera más simple. Asimismo se encuentra marcada una nanopartícula con estructura y se ha amplificado para poderla observar más claramente mediante la imagen 4.57b.

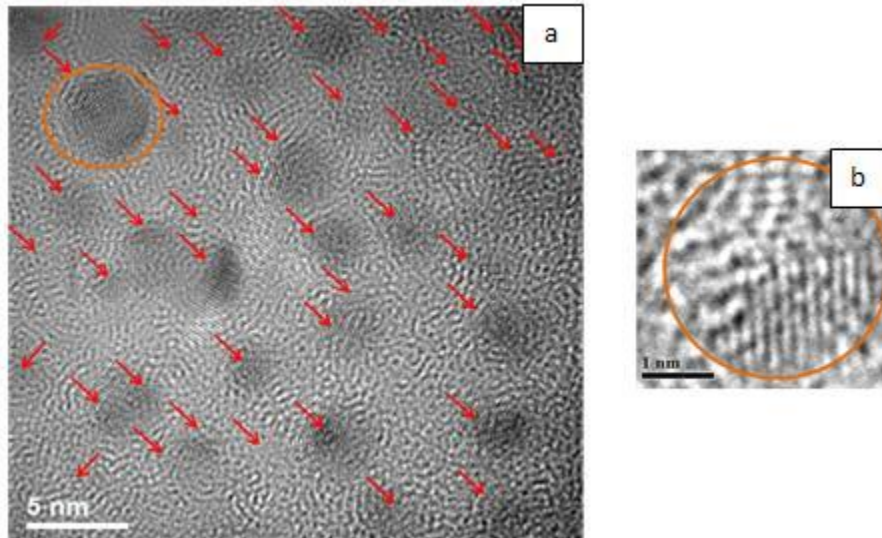


Imagen 4.57: a) 15 con detalle de nanopartículas, b) detalle\_15

En la imagen 4.58 se observa una selección de nanopartículas con estructura, después se han marcado los planos cristalográficos para encontrarlos con más claridad y por último se ha empleado la FFT para obtener los espectros de difracción de la imagen para ser procesados.

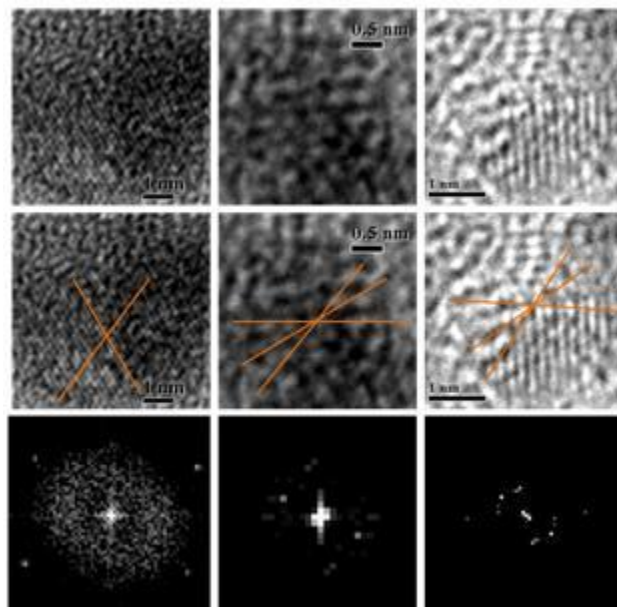


Imagen 4.58: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT



Análisis de espectros de difracción

Con las imágenes analizadas en espectros de difracción se han analizado mediante software lo cual ha arrojado los resultados que se presentan en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Espectros de difracción para Sm 309

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
Sm Hex	P63/mmc	0.012	68.948	11.043	0	0	1	1	-1	0	-1	-5	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.012	68.948	11.68	0	0	1	-5	-1	0	-1	1	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.123	49.107	11.68	0	0	1	0	1	0	4	1	0
Sm2O3	Ia3 (206)	0.123	49.107	6.309	-1	-1	1	1	1	2	-1	3	2
Sm2O3 a	I213 (199)	0.123	49.107	6.31	-1	1	1	2	1	1	2	3	-1
Sm Hex	P63/mmc	0.358	13.898	11.043	0	0	1	-1	4	0	0	2	0
Sm Hex	P63/mmc	0.023	10.893	11.043	0	0	1	0	2	0	1	4	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.358	13.898	11.68	0	0	1	4	-1	0	1	0	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.023	10.893	11.68	0	0	1	1	0	0	4	1	0

Como resultado se muestra la formación de un cristal, Samario Hexagonal Simple, que como se ha visto en la mayor parte de los resultados, es la formación cristalina que se produce más al emplear el método de biorreducción, indicando que tiende a formarse con facilidad este tipo de Samario. Sin embargo no es el único cristal que se ha identificado, también se ha mostrado dos óxidos grandes  $Sm_2O_3$  los cuales son poco probable que hayan sido formados debido a sus características.

4.3.3.5 Muestra Sm 310

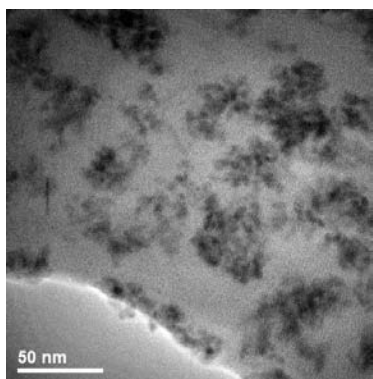


Imagen 4.59: TEM 7a Sm 310

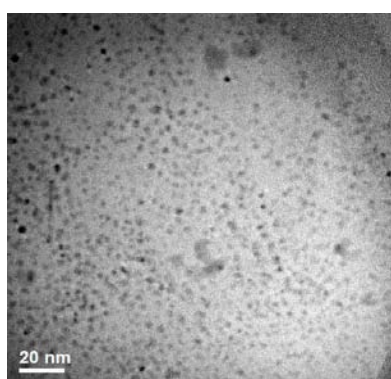


Imagen 4.60: TEM 15 Sm 310

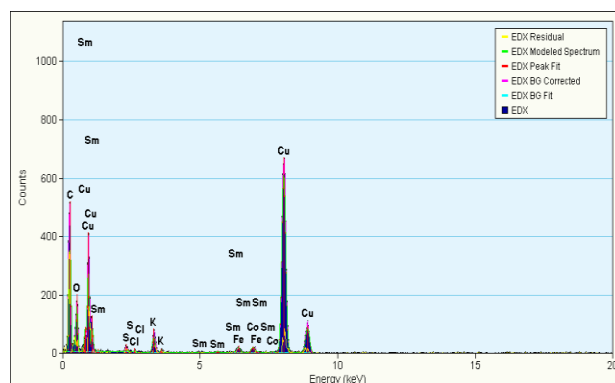


Imagen 4.61: EDS Sm 310

En la imagen 4.59 se nota claramente la formación de diferentes cúmulos de nanopartículas. Aparentemente, están juntándose en estructuras más grandes evitando la formación de partículas individuales, lo cual parecería perjudicial para la obtención de partículas pequeñas que son aquellas a quien deseáramos que fueran formadas, pero al menos sabemos por medio de la imagen que se ha formado algo, posiblemente en una mayor amplificación se puedan observar las partículas que buscamos. En esta micrografía mostrada en la imagen 4.60 se observa otra zona donde se presentan nanopartículas dispersas con gran densidad. Se podría decir que también al estar tan cercanas las nanopartículas aparentaba que eran cúmulos. Con mejores imágenes de diferentes zonas es posible observar la gran capacidad de producción para este pH para nanopartículas de Sm con diferentes formas de aglomeración. En la imagen 4.61 se muestra el microanálisis de las muestras anteriores, que corrobora los resultados, nos asegura que las nanopartículas son de samario al mostrar el elemento que ha sido usado para sintetizar las nanopartículas en una cantidad muy pequeña, ya que naturalmente y al emitir pocas señales indica que está formando nanopartículas.

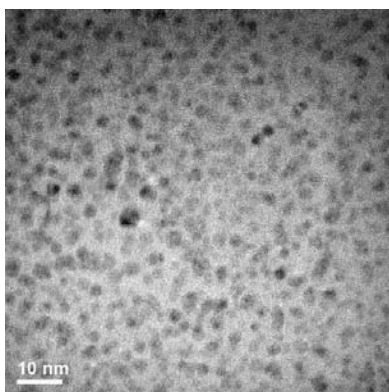


Imagen 4.62: TEM 50 Sm 310

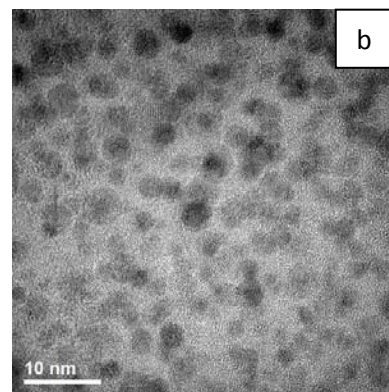
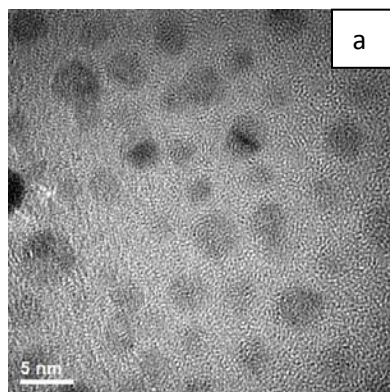


Imagen 4.63: a) HRTEM 29 Sm 310, b) HRTEM 63 Sm 310

Lo anteriormente mencionado se puede apreciar mejor en la imagen 4.62, que a una magnificación de 10 nm se puede apreciar claramente el tamaño de las partículas así como su distribución. Su gran cantidad indica que ha sido un método pH muy productivo, hasta el momento el más efectivo para producir nanopartículas de un tamaño muy pequeño y con una excelente cantidad para el Samario. En las imágenes 4.63a y 4.63b de alta resolución se presentan las nanopartículas previamente observadas, con lo cual podemos apreciar mejor la forma en que están estructuradas, permitiéndonos analizarlas de una manera más detallada, mostrando características físicas como lo son el tamaño, la forma y estructura cristalina entre otras. De esta forma es posible realizar los análisis de espectros de difracción, seleccionando las mejores partículas en la más alta resolución posible para poder asegurar de que están compuestas dichas partículas.

Por otro lado se pueden observar más claramente las nanopartículas resaltadas en la imagen 4.64a mostrando una gran parte de ellas con estructura cristalográfica, por lo tanto de esta imagen se han seleccionado dos partículas, las cuales se pueden observar mejor en las imágenes 4.64b y 4.64c, en ellas se puede notar el ordenamiento atómico que han formado a partir de la síntesis.

En la imagen 4.65 se han tomado las mejores 3 nanopartículas encontradas para mostrar el ordenamiento de los planos cristalográficos, una vez localizados han sido marcados para hacerlos resaltar, después se les ha aplicado la FFT para obtener sus espectros de difracción, de donde se extraerá la información necesaria para poder determinar todas sus características.

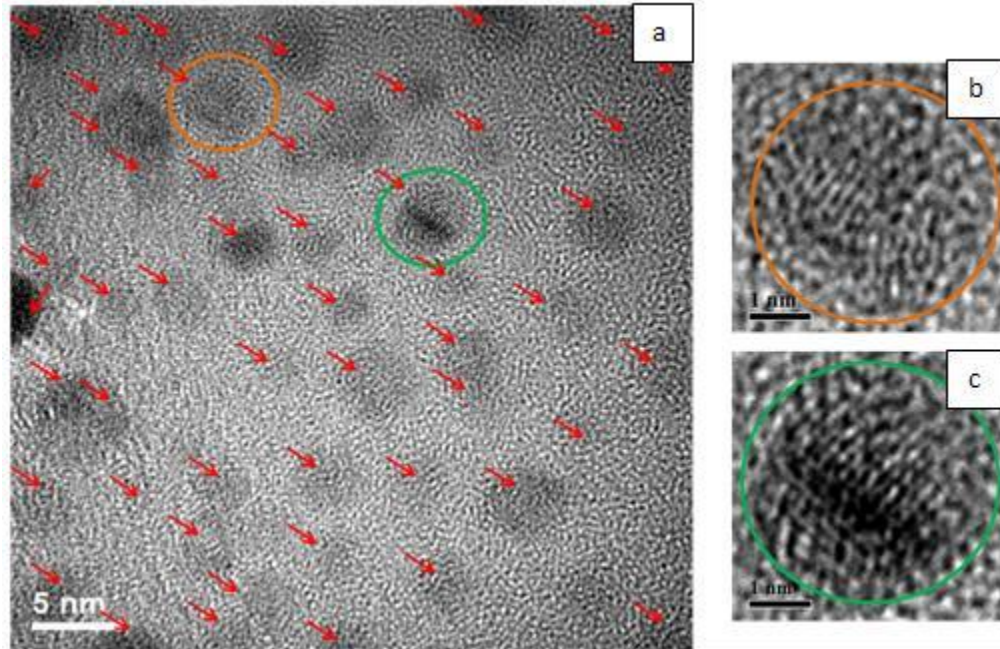


Imagen 4.64: a) 29 con detalle de nanopartículas, b) detalle\_29b, c) detalle\_29e

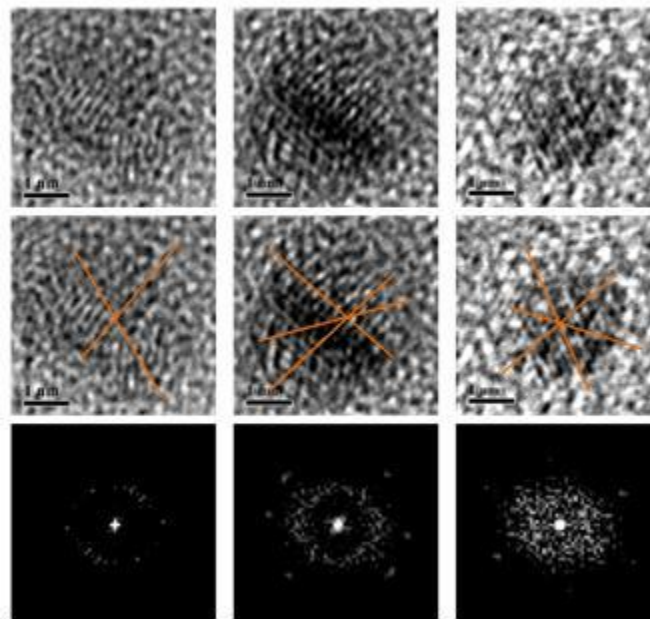


Imagen 4.65: Amplificaciones de diferentes partículas con sus correspondientes FFT

Análisis de espectros de difracción

Una vez que las imágenes de alta resolución han sido procesadas mediante FFT se han obtenido los espectros de difracción para cada partícula analizada se empleó el software para poderlas identificar por completo. El resultado del análisis de estos espectros se presenta en la tabla 4.14.

**Tabla 4.14 Espectros de difracción para Sm 310**

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.148	53.308	3.135	1	0	0	0	1	0	0	1	5
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.384	48.196	3.135	1	0	0	0	1	5	0	3	1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.477	18.097	3.135	1	0	0	0	5	-1	0	1	1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.441	32.009	3.135	1	0	0	0	1	1	0	1	4
Sm Hex	P63/mmc	0	61.29	3.064	0	1	1	2	0	0	0	1	-1
Sm Orto	Pmmn (59)	0.627	53.903	3.274	1	-2	2	-6	-2	1	-2	2	3
Sm Orto	Pmmn (59)	0.1	33.79	3.274	1	-2	2	-2	2	3	0	3	3
Sm Hex	P63/mmc	0.261	54.791	11.043	0	0	1	4	-1	0	1	2	0
Sm Hex	P63/mmc	0.686	33.004	11.043	0	0	1	1	2	0	-1	4	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.261	54.791	11.68	0	0	1	-1	4	0	2	1	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.686	33.004	11.68	0	0	1	2	1	0	4	-1	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.906	38.284	3.135	0	1	0	1	0	5	1	0	1
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.651	43.251	3.135	0	1	0	1	0	1	1	0	-2
Sm2O3	Ia3 (206)	0.194	35.264	7.727	0	-1	1	2	-1	-1	4	0	0
Sm2O3	Ia3 (206)	1.191	64.761	7.727	0	-1	1	4	0	0	2	3	3
SmO	Fm3m (225)	0.194	35.264	3.558	-1	1	0	1	1	-1	2	2	0
SmO	Fm3m (225)	1.191	64.761	3.558	-1	1	0	2	2	0	1	1	3
Sm Hex	P63/mmc	0.863	40.893	11.043	0	0	1	0	-2	0	-2	-1	0
Sm Orto	Pmmn (59)	0.281	55.099	8.329	0	0	1	2	6	0	7	1	0
Sm Orto	Pmmn (59)	0.005	31.675	5.788	1	0	1	2	3	-2	3	0	-3
Sm Hex	P63/mmc	0.033	32.213	3.189	0	1	0	1	0	1	1	0	-1
Sm Hex	P63/mmc	0.774	0.824	3.189	1	0	0	0	4	1	0	5	1
Sm Hex	P63/mmc	0.3	52.42	3.189	1	0	0	0	5	1	0	1	-4
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.192	38.948	11.68	0	0	1	-5	-1	0	-2	1	0



Tabla 4.14 Espectros de difracción para Sm 310 (Continuación)

Fórm	SG	Delta Angulo	Angulo	Distancia	Eje Zona X	Eje Zona Y	Eje Zona Z	Plano 1h	Plano 1k	Plano 1l	Plano 2h	Plano 2k	Plano 2l
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.107	10.893	11.68	0	0	1	-2	1	0	-3	1	0
Sm Hex	P63/mmc	0.569	54.791	11.043	0	0	1	2	1	0	-1	4	0
Sm Hex	P63/mmc	0.441	54.791	11.043	0	0	1	-1	4	0	2	1	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.569	54.791	11.68	0	0	1	1	2	0	4	-1	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.441	54.791	11.68	0	0	1	4	-1	0	1	2	0
SmO	Fm3m (225)	0.624	54.736	3.558	0	-1	1	4	0	0	1	1	1
SmO	Fm3m (225)	0.386	54.736	3.558	0	-1	1	1	1	1	2	0	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.292	38.948	11.68	0	0	1	-1	2	0	1	5	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.752	51.052	11.68	0	0	1	1	5	0	4	0	0
Sm Hex a	P63/mmc (194)	0.638	51.052	11.68	0	0	1	4	0	0	1	5	0

Como resultado podemos encontrar la formación de diversos cristales formados, principalmente Samario Hexagonal Simple, también se han formado cristales de Samario Ortorrómbico y de SmO, con lo que podemos asegurar que la síntesis de cristales tiende a generar de tipo hexagonal. También aparecen cristales de  $Sm_2O_3$  que como hemos observado a través de todos los resultados, no siempre son formados debido a su tipo de estructura y tamaño.

#### 4.3.3.6 Muestra Sm 311

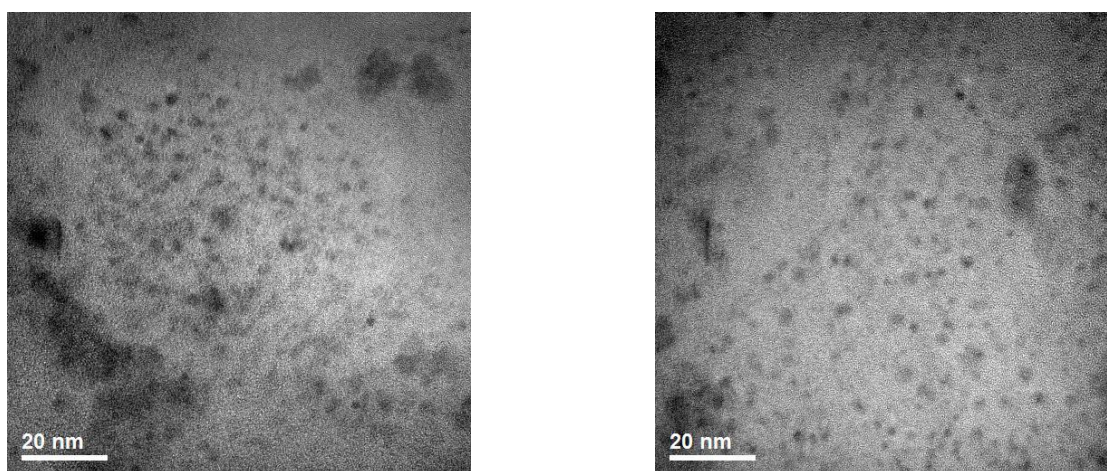


Imagen 4.66: a) TEM 5 Sm 311, b) TEM 7 Sm 311

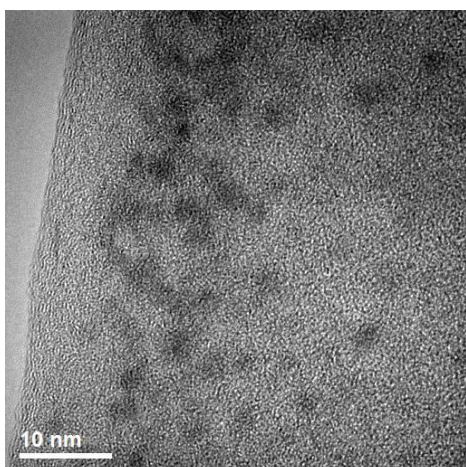


Imagen 4.67: TEM 2 Sm 311

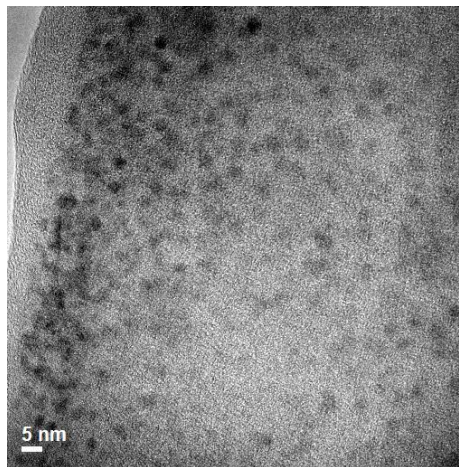


Imagen 4.68: TEM 3 Sm 311

Lo que se aprecia en las imágenes 4.66a y 4.66b es la cantidad de nanopartículas sintetizadas, estas se encuentran embebidas en mucha biomasa, por lo cual se dificulta mucho el poder observarlas, sin embargo nos es posible percibir las y medir su tamaño para realizar una adecuada distribución de tamaño, permitiendo establecer cuál es la medida promedio de las partículas.

Debido a la biomasa que interfirió con el estudio de estas partículas, el estudio de espectros de difracción no pudo ser obtenido correctamente ya que se requieren imágenes de alta resolución donde aparezcan las alineaciones atómicas de los cristales. Sin embargo ahora lo que se sabe es que también se han formado nanopartículas de un tamaño muy pequeño, pero por extensión de conocimiento se puede decir con toda certeza que los resultados serán muy parecidos a los expuestos en el pH anterior y las formaciones cristalinas serán en su mayor parte correspondientes al Samario Hexagonal Simple, con algunas trazas de Samario Ortorrómbico y pequeñas formaciones de SmO.

En una mejor amplificación mostrada en las imágenes 4.67 y 4.68 se aprecia mejor la formación de las nanopartículas, pudiendo observar con mejor claridad el tamaño y la forma que han presentado una vez que fueron formadas.

4.3.3.7 Medición de nanopartículas de Samario

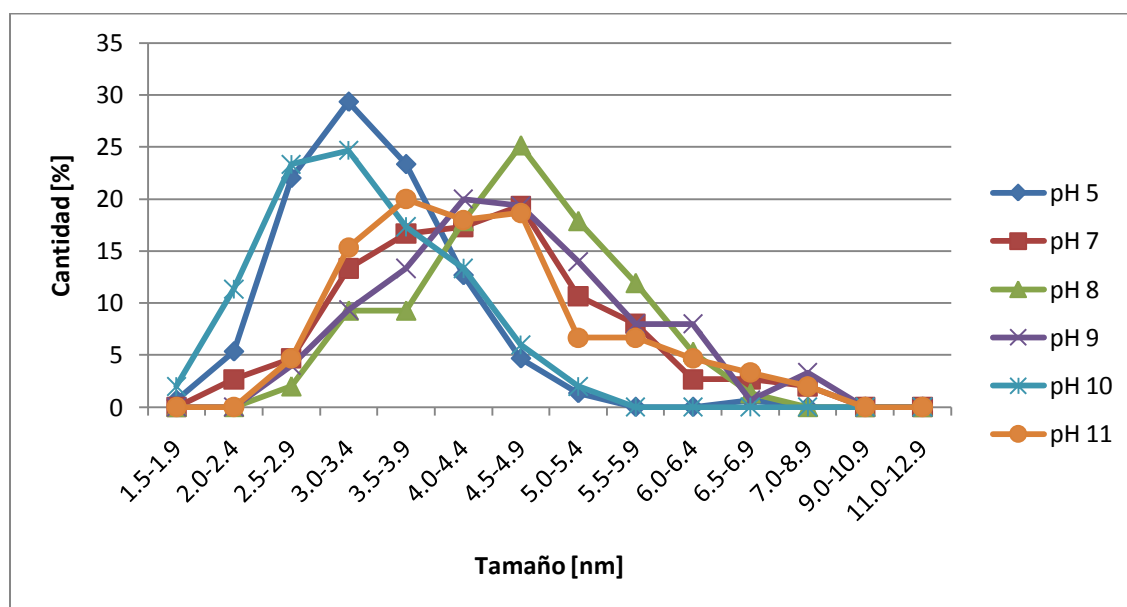
Nuevamente completada la observación y medición de las nanopartículas en las micrografías se realizaron las tablas 4.15 y 4.16, las cuales nos darán información suficiente y necesaria para conocer la distribución de tamaño que presentó la síntesis, en la tabla 4.15 se muestra la cantidad de nanopartículas sintetizadas por pH separadas por diferentes tamaños, en la tabla 4.16 se hace una relación porcentual, donde indica la mayor incidencia en el tamaño de la nanopartícula producida.

Tamaño [nm]	pH5	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11
1.5-1.9	1	0	0	0	3	0
2.0-2.4	8	4	0	0	17	0
2.5-2.9	33	7	3	6	35	7
3.0-3.4	44	20	14	14	37	23
3.5-3.9	35	25	14	20	26	30
4.0-4.4	19	26	27	30	20	27
4.5-4.9	7	29	38	29	9	28
5.0-5.4	2	16	27	21	3	10
5.5-5.9	0	12	18	12	0	10
6.0-6.4	0	4	8	12	0	7
6.5-6.9	1	4	2	1	0	5
7.0-8.9	0	3	0	5	0	3
9.0-10.9	0	0	0	0	0	0
11.0-12.9	0	0	0	0	0	0
total	150	150	151	150	150	150



Tabla 4.16 Porcentaje por cada pH						
Tamaño [nm]	pH5	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11
1.5-1.9	0.66666667	0	0	0	2	0
2.0-2.4	5.33333333	2.66666667	0	0	11.33333333	0
2.5-2.9	22	4.66666667	1.98675497	4	23.33333333	4.66666667
3.0-3.4	29.33333333	13.33333333	9.27152318	9.33333333	24.66666667	15.33333333
3.5-3.9	23.33333333	16.66666667	9.27152318	13.33333333	17.33333333	20
4.0-4.4	12.66666667	17.33333333	17.8807947	20	13.33333333	18
4.5-4.9	4.66666667	19.33333333	25.1655629	19.33333333	6	18.66666667
5.0-5.4	1.33333333	10.66666667	17.8807947	14	2	6.66666667
5.5-5.9	0	8	11.9205298	8	0	6.66666667
6.0-6.4	0	2.66666667	5.29801325	8	0	4.66666667
6.5-6.9	0.66666667	2.66666667	1.32450331	0.66666667	0	3.33333333
7.0-8.9	0	2	0	3.33333333	0	2
9.0-10.9	0	0	0	0	0	0
11.0-12.9	0	0	0	0	0	0
suma	100	100	100	100	100	100

Como la vez anterior, a partir de la tabla 4.16 es posible realizar la gráfica 4.2, donde será marcado visualmente la mayor producción de partículas de cierto tamaño, indicando la capacidad del proceso de biorreducción. Con lo cual seremos capaces de escoger el mejor pH para trabajar, una vez que sea decidido que tamaño de partícula es el óptimo para obtener las mejores características:



Gráfica 4.2: Distribución de tamaño para nanopartículas de Sm

Lo claramente apreciable en la formación de partículas de Samario tienden a ser de un diámetro muy pequeño, comenzando por el pH 5 se ve claramente en la gráfica que su tamaño abarca de 1.5 a 5.5 nm con una media en 3-3.4 nm, el pH 7 muestra un amplio espectro de resultados teniendo nanopartículas desde 1.9 hasta 9 nm con una media aproximada de 4 a 4.4 nm, el pH 8 tiene una tendencia más marcada con tamaños desde 2.4 hasta 6.5 nm con una media muy marcada de 4.5 a 4.9 nm, mientras que el pH 9 presenta nanopartículas desde 3.4 nm hasta 6.5 nm con un adicional de algunas partículas con tamaño de 7-8.9 nm con una media no muy definida pero se podría aproximar a los 4 a 4.4 nm, el pH 10 tiene un espectro más marcado hacia las partículas pequeñas teniendo como resultado partículas de entre 1.5 a 5.5 nm con una media entre 3 a 3.4 nm y por último el pH 11 muestra una curva muy parecida al pH 9 obteniendo nanopartículas entre los 2 a 9 nm con una media en 4 a 4.4 nm de tamaño.

Esto permite ver claramente que para tamaños pequeños nuevamente los pH altos como lo son el 10 y 11 generan una gran cantidad de nanopartículas de este elemento con tamaños muy pequeños y con alta dispersión.

#### 4.3.4 Discusión: Partículas de Sm

Resumiendo los resultados obtenidos se puede decir que la mayor parte de las nanopartículas formadas durante este proceso corresponden a la fase cristalina del Samario Hexagonal Simple, seguidas por cristales de Samario Ortorrómbico y de SmO indicando que existen la formación de óxidos simples para este elemento con apariciones repentinas de dos diferentes formaciones cristalinas de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La distribución de tamaños que presentan es localizada entre los 1.5 a 7 nm encontrándose la mayoría de las partículas entre 3 a 5 nm haciendo notar que mayor parte de las partículas sintetizadas son de tamaño muy pequeño. Si nos guiamos por los colores de soluciones mostrados al inicio de este capítulo podemos notar que una coloración se puede notar que en los primeros frascos aparece una coloración casi transparente con un tono de amarillo muy pálido correspondiente al pH 5, eso indica la formación de nanopartículas de 1.5 a 5 nm con una media de 3 – 3.4 nm en tamaño, con bastante dispersión, con un poco más de tono se localiza el pH 7 donde se localizan partículas de 1.5 a 7 nm de longitud, con una media de 4 – 4.4 nm donde pueden llegarse a producir fulerenos si son colocados en medios con carbono (condiciones especiales) y son radiados con energía, como pasó con el microscopio TEM y HRTEM. En las tonalidades medias como lo muestra el pH 8 con un amarillo rosado se localizan nanopartículas de 2 a 6.5 nm en tamaño con una media de 4.5 – 4.9 nm con posibilidad de formar cúmulos, mientras que en su compañera de tono que está formada por el pH 9 se encuentran nanopartículas 2 a 7 nm con gran dispersión y tiene una media de 4 a 4.4 nm. Las soluciones más productivas fueron las coloreadas de amarillo verdoso, que corresponden a los pH 10 y 11. El pH 10 mostró nanopartículas con un tamaño entre 1.5 – 5.5 nm con una media en 3 – 3.4 nm, excelente dispersión y poca formación de cúmulos, para el pH 11 se encontró que sus partículas median entre 2 – 9 nm con una media en 4 – 4.4 nm con grandes aglomeraciones de nanopartículas y sin formar cúmulos. Del pH 13 no hubo resultados de microscopio por lo tanto no fueron incluidos en los estudios previamente mostrados.

## 4.4 Efectos ópticos

Estos resultados muestran dos efectos, el primero es la cantidad de luz reflejada a cierta longitud de onda, conocido como reflectancia y el segundo es la cantidad de radiación que emite después de haber sido excitada la muestra por radiación UV.

### 4.4.1 Reflectancia

Para este experimento, como previamente ha expuesto en el capítulo tercero, sobre un sustrato de silicio poroso, se trató de diferentes maneras y se colocaron diferentes nanopartículas, en las siguientes gráficas se observan los resultados.

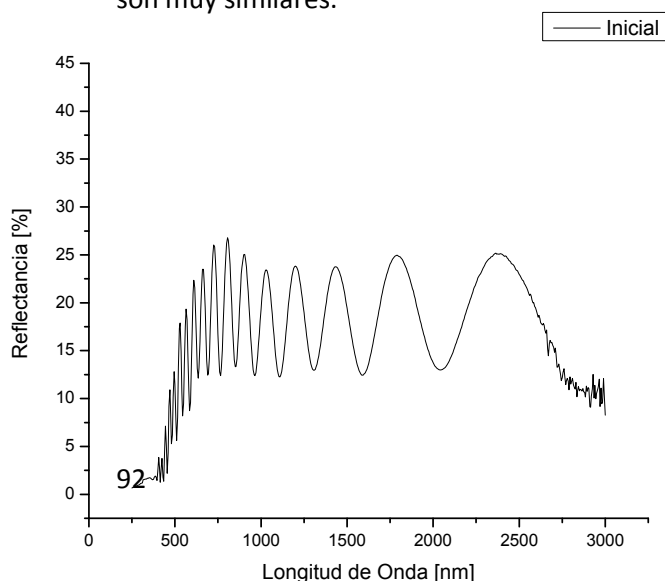
Es importante que primero se puedan leer correctamente para comprender lo que está sucediendo. Dentro de cada resultado se exhiben 3 gráficas, cada una de ellas representa la respuesta ante la luz reflejada, cada una se encuentra marcada por color diferente y necesitan ser leídas en el mismo orden para poder ser analizadas, en algunos casos no se realizó gráfica roja dado que en algunos casos no fue requerida, por lo que deberá ser omitida su lectura:

**Negro** : reacción del sustrato sin modificar, sustrato inicial.

**Rojo** : reacción sustrato tratado, depende de cada caso (en algunas gráficas no aparece, dado que no fue tratado).

**Azul** : reacción del sustrato con nanopartículas.

En el mismo análisis de la gráfica se midieron las distancias de pico a pico de los últimos 5 para poder cuantificar el desplazamiento que tuvo analíticamente, para que de esta manera sean identificados de una manera cualitativa los cambios que tuvieron lugar entre los sustratos vírgenes, los tratados y por ultimo aquellos que fueron adicionados con las nanopartículas. Cada uno presentó diferentes comportamientos que serán analizados individualmente ya que la comparación debe ser realizada entre cada sustrato y su cambio subsecuente. Adicionalmente se realizaron estudios de los sustratos que sirvieron como objetos de referencia de cada muestra, a continuación se muestra una de las gráficas que fueron obtenidas después de dicho análisis, todas son muy similares.



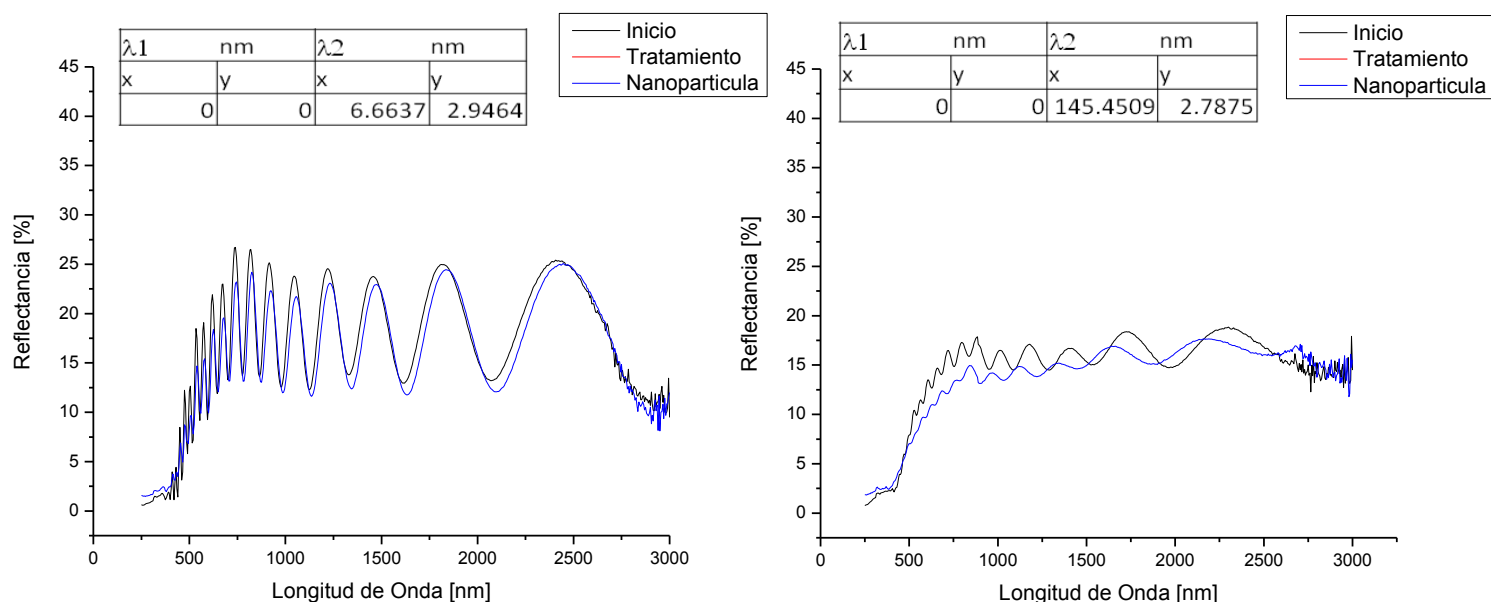
Lo que muestra la gráfica 4.3 es el resultado del comportamiento inicial del sustrato de silicio ante diferentes longitudes de onda de luz. Lo que se observa sobre el eje "x" es la longitud de onda con la que fue bombardeado la muestra y el eje "y" la cantidad de luz que ha reflejado la muestra del total que fue empleado para iluminarla.

Gráfica 4.3: Comportamiento inicial del sustrato

La información que podemos extraer de dichas gráficas indica el comportamiento de la luz ante los sustratos en los diferentes procesos que fueron expuestos, lo cual es identificado en las tres gráficas superpuestas que son expuestas en cada caso. Cuando existe un desplazamiento de la onda reflejada entre las gráficas brindará información del comportamiento de la luz, un desplazamiento de entre las gráficas de derecha a izquierda indicará un cambio de afinidad hacia la luz ultravioleta, en cambio un movimiento de izquierda a derecha mostrará un cambio de afinidad hacia las ondas de luz infrarrojo, también los picos muestran una amplificación en la reflexión de la luz y los valles una mayor absorción. Además, de las gráficas encima de ellas se muestra una tabla con la diferencia que existe entre las gráficas desde el último pico hasta el último pico de la siguiente gráfica indicando su tamaño en nm.

## Resultados

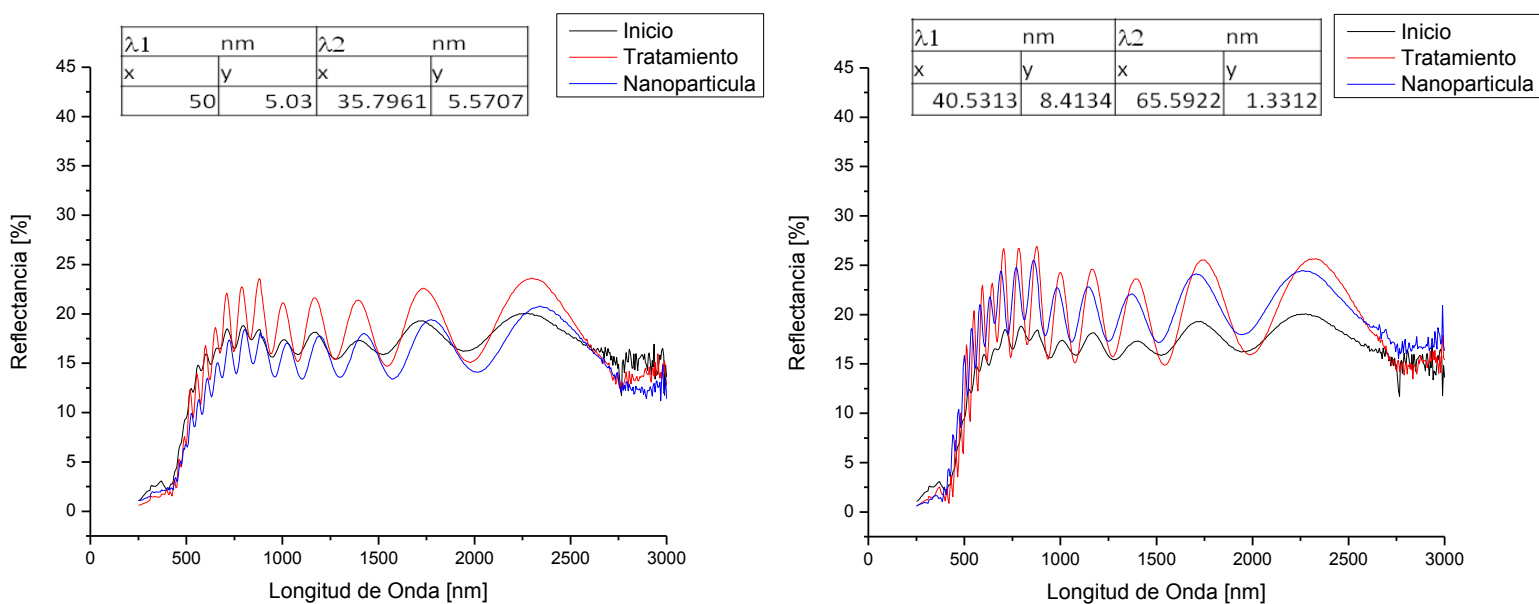
### 4.4.1.1 Gd 305, Sustrato no tratado



Gráfica 4.4: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

Las siguientes gráficas contendrán los resultados de nanopartículas de Gd 305, en la gráfica 4.4a podemos reconocer que tanto el espectro inicial como el de las nanopartículas coinciden casi en totalidad con un desfase de 6.66 nm en reflectancia, con un cambio de afinidad hacia el infrarrojo y un pequeño descenso de 2.94 % en reflectancia, para el caso de mientras que en la gráfica 4.4b se presentan diferencias en fase habiendo un desplazamiento de 145.45 nm hacia el área del ultravioleta con un descenso similar en la reflectancia de 2.78%, recordando que las biomasa fue evaporada a 300°C. Lo observado es debido a que las nanopartículas tenderán a jalar el espectro de luz hacia los rojos lo cual es claramente observable en la primera gráfica pero el proceso de secado de las nanopartículas que se observa en la segunda gráfica oxida un poco el silicio, el cual tenderá a jalarlo hacia el espectro de los azules, esto será mejor percibido en los siguientes resultados.

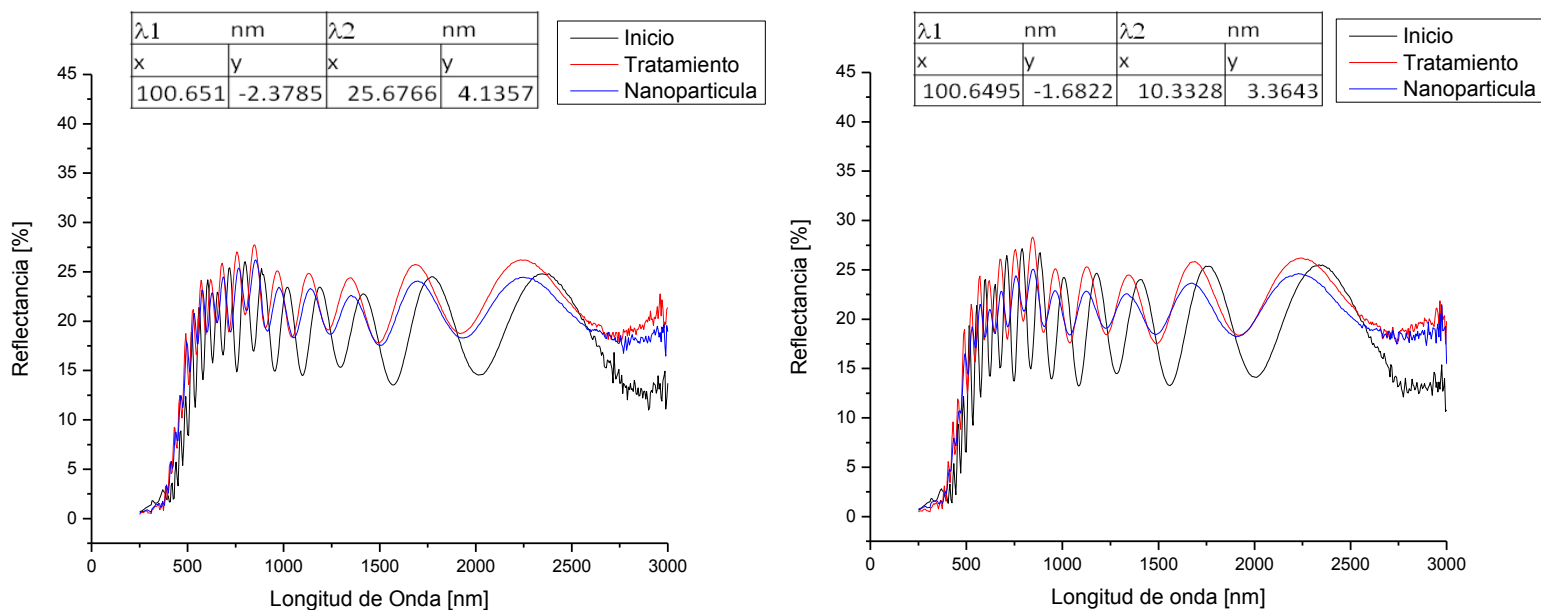
4.4.1.2 Gd 305, Sustrato tratado a 300°C



Gráfica 4.5: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En la gráfica 4.5a es posible notar las diferencias que se encuentran entre el sustrato inicial y el sustrato que fue tratado, una de las principales características encontradas es la amplificación que hubo en la reflectancia, la cual aumentó en 5.03% lo cual es bastante, mientras que respecto a las longitudes de onda se ha movido 50 nm, notando con más cautela se puede que el desplazamiento se ha dirigido hacia la zona de los azules. A continuación cuando la solución de nanopartículas es colocada sobre el sustrato, se percibe un cambio muy fuerte en la afinidad de longitud de onda ya que es desplazada 35.79 nm hacia los rojos y disminuye su reflectancia en 5.57 %, esto es debido a la combinación de las nanopartículas con la biomasa de la solución que fue depositada sobre el sustrato. En la gráfica 4.5b, se observa un comportamiento similar entre la gráfica de inicio y la gráfica del tratamiento del sustrato, donde la reflectancia fue aumentada en 8.41%, con un marcado comportamiento tendencial azul ya que se presenta un desplazamiento de 40.53 nm. Una vez que es colocada la solución de nanopartículas sobre el sustrato, la biomasa es evaporada a 300°C para evitar su aportación en los resultados de la reflectancia, lo observado es un desplazamiento hacia la izquierda de 65.59 nm pero disminuyó su reflectancia en 1.33%, esto indica que las nanopartículas se encuentran interactuando con los poros de los sustratos, pero el tratamiento térmico al que fue expuesto el sustrato hizo que se oxidara la placa de silicio haciendo que la tendencia fuera hacia el espectro ultravioleta.

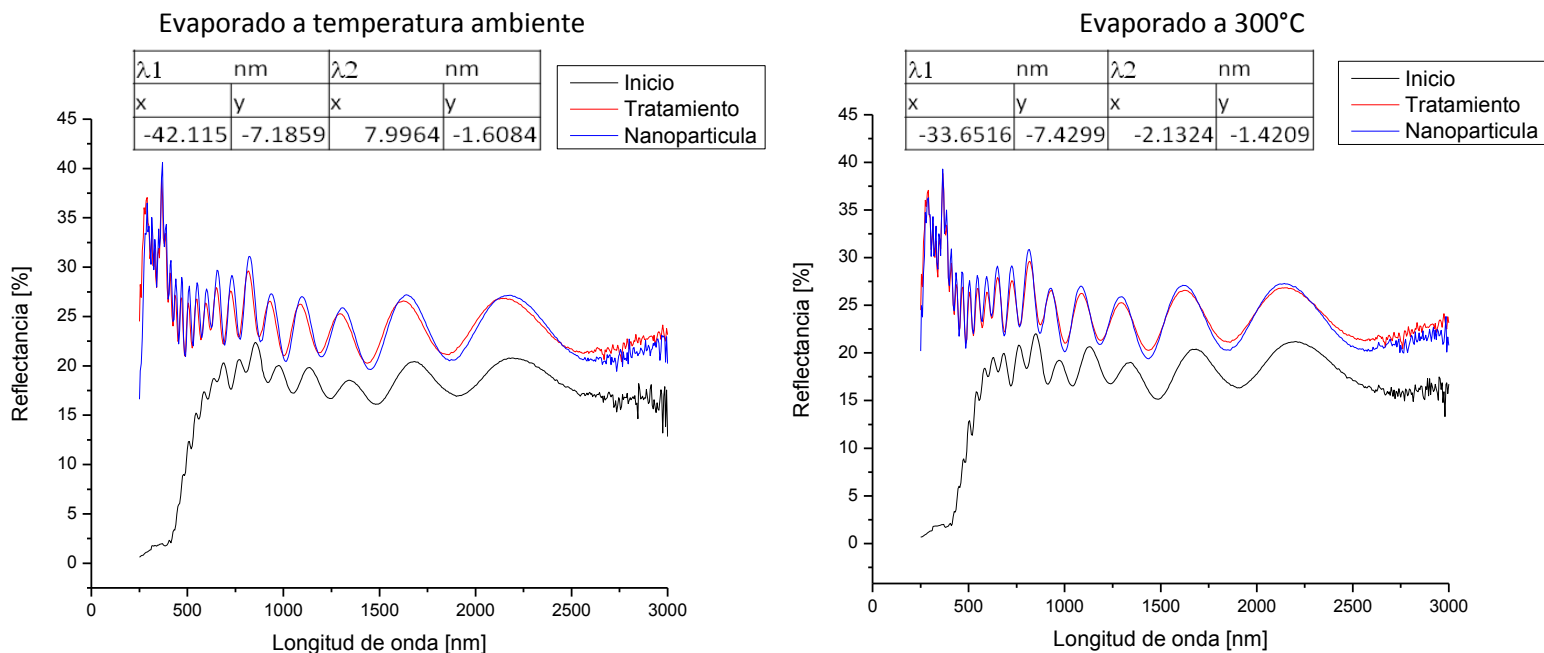
### 4.4.1.3 Gd 305, Sustrato tratado a 600°C



Gráfica 4.6: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En la gráfica 4.6a se muestra el cambio de comportamiento que tenía el sustrato inicial comparándolo con el sustrato tratado a 600°C, se observa un cambio fuerte en la afinidad de las ondas de luz, lo cual se percibe en el cambio de fase ya que se ha desplazado 100.65 nm hacia la zona de los azules y se ha amplificado en 2.37% la reflectancia de la luz. Cuando la solución de nanopartículas es colocada sobre el sustrato y dejada secar a la intemperie tiene un efecto contrario, pero de menor proporción sobre la fase, al hacer que se mueva 25.67 nm hacia el espectro del infrarrojo, al mismo tiempo se disminuye su reflectancia en 4.13%. En la imagen 4.6b se muestran efectos similares, cuando se compara la gráfica de inicio con la del tratamiento se encuentra un desplazamiento en la fase de 100.64 nm hacia la banda ultravioleta con un aumento en la reflectancia de 1.68%. Esta vez al evaporar la biomasa a 300°C y al analizar el cambio de las nanopartículas se detecta un movimiento de fase de 10.33 nm hacia el espectro del infrarrojo, mientras que su reflectancia disminuyó en 3.36%. Lo que es importante observar es el cambio que se presenció en la gráfica 4.6b, ya que en las anteriores indicaba que las nanopartículas que eran evaporadas a 300°C generaban un cambio hacia el espectro ultravioleta, sin embargo lo que encontramos aquí es que ha sido un avance progresivo del avance hacia la zona de los rojos ya que el sustrato al ser tratado a 600°C ha sido estabilizado y al ser una segunda vez tratada con calor por la biomasa ya no se puede oxidar más provocando que lo único que pueda cambiar el efecto de la luz sean las características intrínsecas de las nanopartículas.

4.4.1.4 Gd 305, Sustrato tratado a 900°C

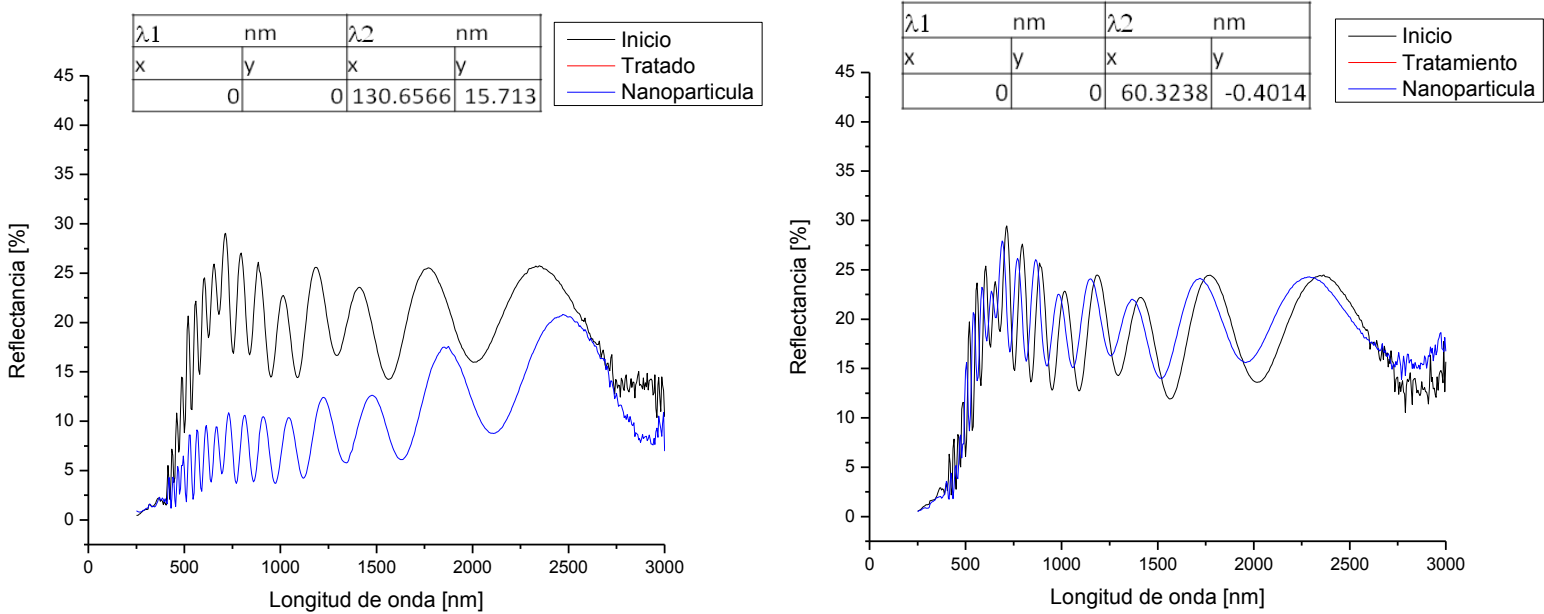


Gráfica 4.7: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En la gráfica 4.7a se muestra un comportamiento muy diferente entre al que presentaba el sustrato antes, al comparar los dos comportamientos se puede observar claramente que ha habido un desplazamiento hacia los azules como en los casos anteriores con un movimiento de fase de 42.11 nm con un incremento en la reflectancia de 7.18 %, uno de los mayores cambios que hasta este momento hemos encontrado, al analizar y comparar esta gráfica con las anteriores también notamos que en la zona de los azules la actividad de reflectancia cambia, en lugar de descender aumenta. Ahora, si comparamos las gráficas del tratamiento con las nanopartículas encontramos que el movimiento de las fases ha sido de 7.99 nm hacia la zona del infrarrojo y ha aumentado la reflectancia en 1.61%, otra característica que se encuentra muy presente es que el comportamiento de las nanopartículas es muy similar a la gráfica de tratamiento. En la gráfica 4.7b encontramos un movimiento en las fases entre la gráfica inicial y la del tratamiento, respecto a la luz se ha movido 33.65 nm y en reflectancia ha aumentado 7.42 %, mostrando los efectos del tratamiento. Cuando se añaden las nanopartículas y se evapora la biomasa a 300°C, los efectos de dicho tratamiento se ven reflejados sólo en la acción de las nanopartículas ya que como pasó a partir de los 600°C ya no puede ser oxidado más el sustrato, por lo que sólo se presentan los efectos mencionados, esto se observa ya que en la fase se ha movido hacia la zona de los rojos en 2.13 nm y la reflectancia también ha aumentado en 1.42 %. Comparando los resultados de esta partícula podemos observar que al aplicarla cambian las propiedades del sustrato pero también algo crítico para observar diferentes resultados es el tratamiento del sustrato y la eliminación de la biomasa.



4.4.1.5 Sm 305, Sustrato no tratado

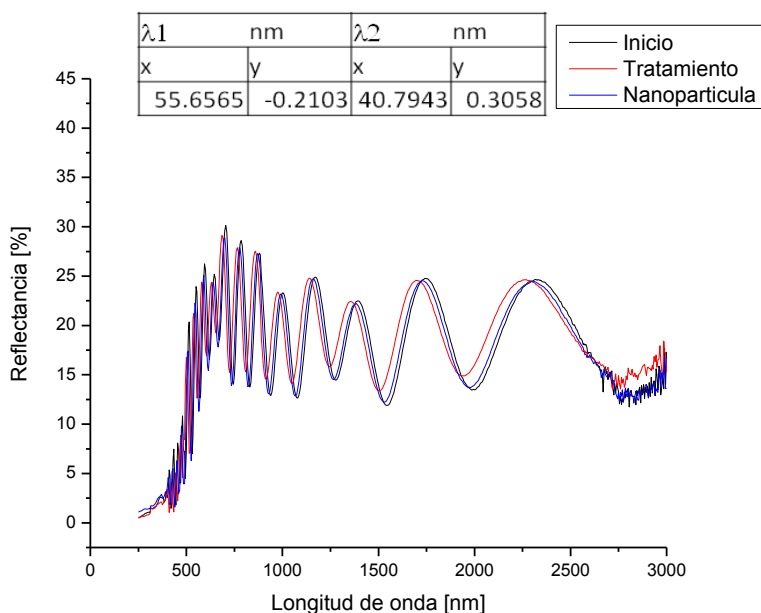


Gráfica 4.8: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

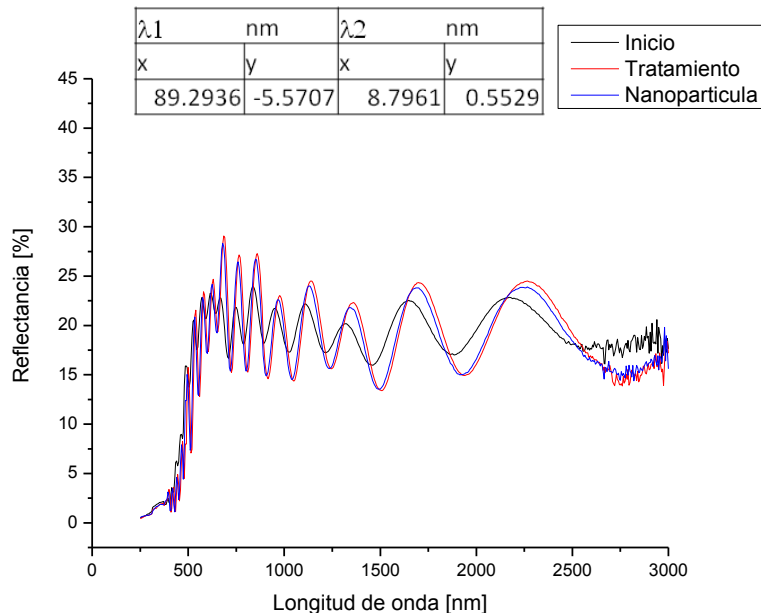
Las siguientes gráficas contendrán los resultados de nanopartículas de Sm 305, en la gráfica 4.8a se muestra el comportamiento del sustrato inicial y después de poner nanopartículas sobre él, en esta ocasión el tratamiento térmico fue omitido. Lo que se nota claramente es el desplazamiento en la fase al haberse movido 130.65 nm hacia el espectro de los rojos y disminuyó su reflectancia en 15.71 %, lo que indica que la luz ha sido absorbida por las nanopartículas. Mientras tanto, en la gráfica 4.8b se identifica un comportamiento distinto, ya que se realiza un tratamiento térmico una vez que las nanopartículas han sido puestas sobre el sustrato de silicio, como se desea eliminar la biomasa se ha calentado a 300°C, lo cual ha provocado un cambio mayor en la estructura del sustrato por lo tanto los efectos de las nanopartículas han sido opacados ya que se ha desplazado 60.32 nm hacia el espectro de los azules y la reflectancia ha aumentado en 0.4 %. Aunque el efecto de las nanopartículas aparente no estar presente, es posible percatarse que el cambio de fase hacia los azules no ha sido tan grande ni su reflectancia ha aumentado tanto, por lo que las nanopartículas están afectando estos cambios, esto será corroborado en las siguientes pruebas.

4.4.1.6 Sm 305, Sustrato tratado a 300°C

Evaporado a temperatura ambiente



Evaporado a 300°C

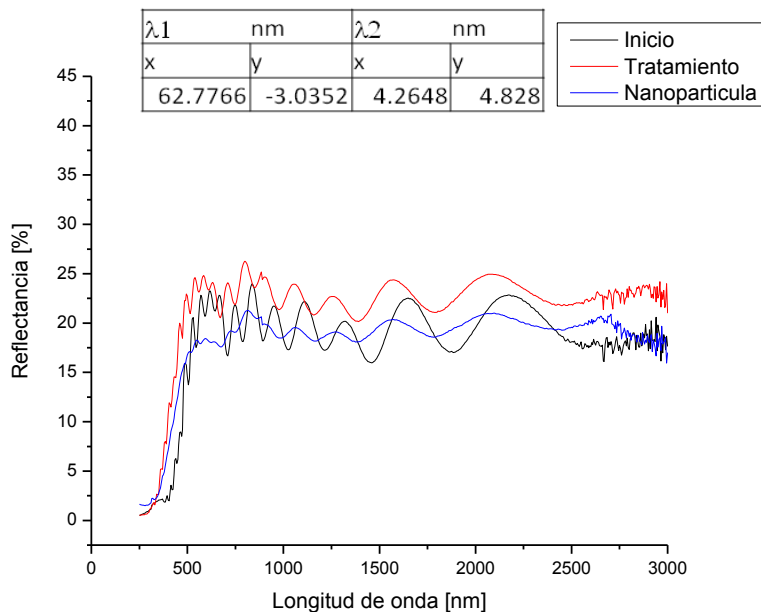


Gráfica 4.9: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

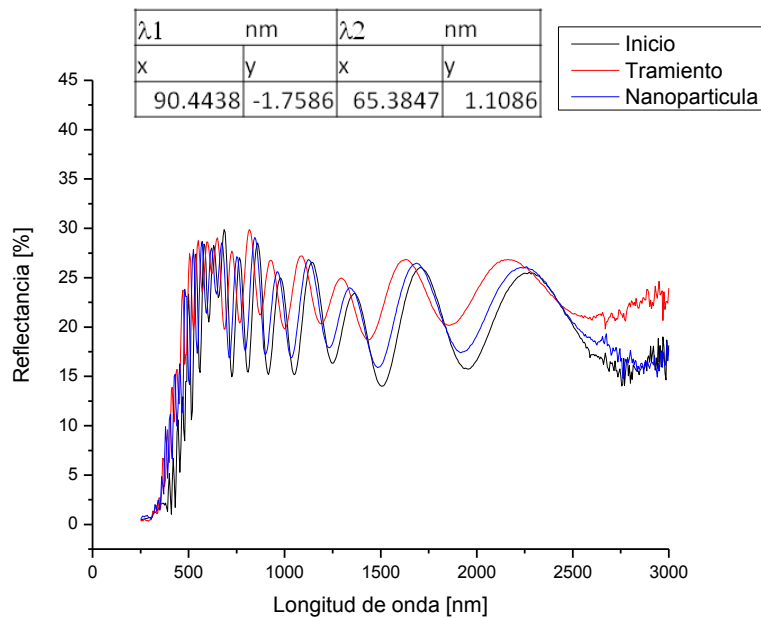
En esta muestra se presenta que en la gráfica 4.9a ha cambiado hacia la región ultravioleta en 55.65 nm la fase que presentaba al comparar la gráfica inicial con el resultado del tratamiento también aumentó en 0.21 %, este resultado es muy similar al de todos los sustratos tratados. A continuación la solución de nanopartículas es colocada sobre el sustrato y se deja secar al medio ambiente, dando como resultado un movimiento en la fase de 40.79 nm hacia el infrarrojo, disminuyendo la reflectancia en 0.31 nm. La gráfica 4.9b exhibe un comportamiento extraño al observado previamente, ya que el movimiento de fase ha sido contrario al mostrado en los casos anteriores ya que la diferencia entre la gráfica inicial y aquella que tiene tratamiento ha sido de 89.29 nm pero con afinidad hacia el espectro infrarrojo pero el tratamiento también ha traído como consecuencia con un aumento en reflectancia de 5.57 %, después cuando las nanopartículas son colocadas sobre el sustrato y se les vuelve a aplicar tratamiento de calor para eliminar los efectos de la biomasa se nota un pequeño cambio de afinidad hacia el espectro infrarrojo con una magnitud de 8.79 nm, al mismo tiempo presenta una pequeña disminución en la reflectancia de 0.55 %. Dicho comportamiento podría deberse a que el tratamiento no fue aquel al que habían sido expuestos los sustratos ya que posiblemente faltó tiempo o calor dentro del horno para que el silicio fuera calentado de una manera uniforme, esto se muestra después de haber sido colocado el silicio nuevamente en el horno para eliminar la biomasa.

### 4.4.1.7 Sm 305, Sustrato tratado a 600°C

Evaporado a temperatura ambiente



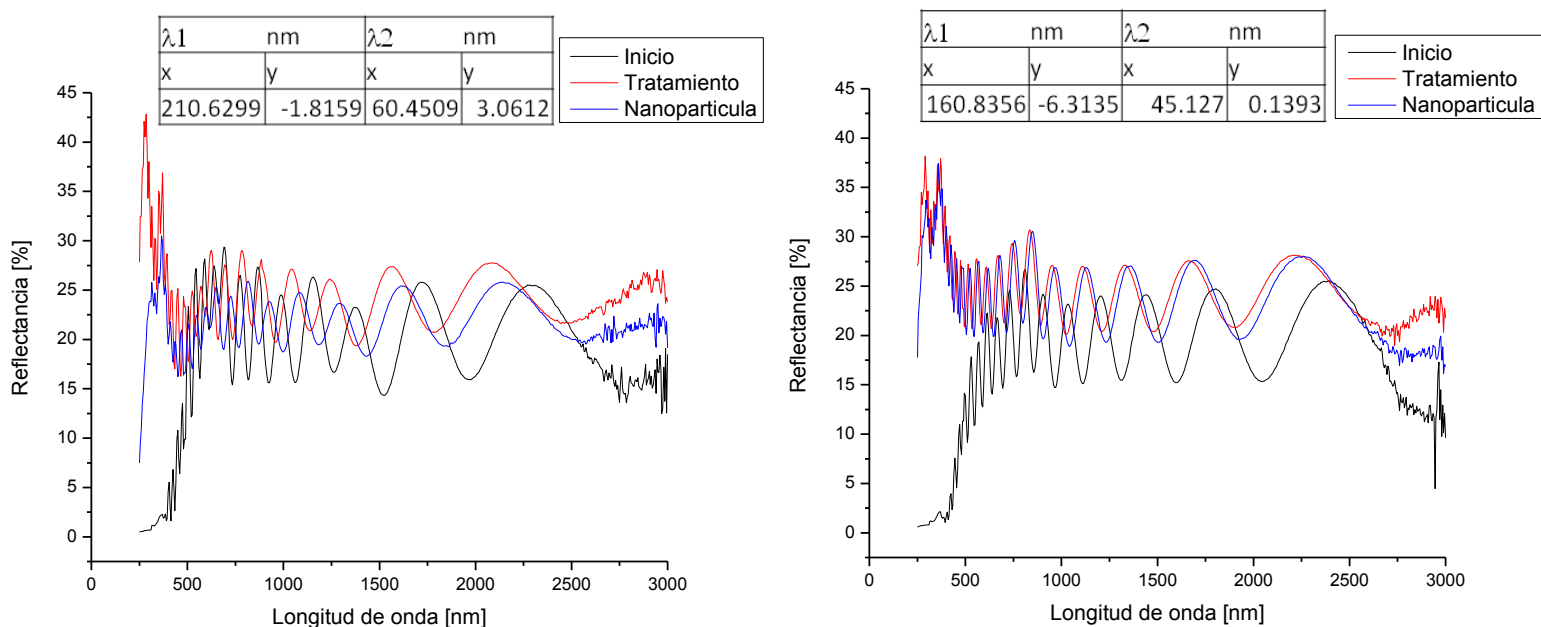
Evaporado a 300°C



Gráfica 4.10: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En la gráfica 4.10a se muestra el cambio que hubo entre el sustrato inicial y el tratamiento, donde claramente se percibe el cambio de fase al moverse 62.77 nm hacia la izquierda obteniendo una afinidad del espectro ultravioleta, adicionalmente su reflectancia aumentó en 3.03 % lo que indica que el tratamiento afectó de manera considerable al sustrato ya que aumentó y cambió algunas de sus propiedades. Cuando la solución de nanopartículas es aplicada sobre el sustrato, la reflectancia disminuyó en 4.82 % y se detectó un desplazamiento hacia la derecha de 4.26 nm, lo cual indica una aproximación hacia el espectro rojo. En la gráfica 4.10b se encuentra una muestra diferente, aquí se muestra el cambio realizado entre la gráfica del inicio y la del tratamiento, como en el caso anterior se muestra un desplazamiento de 90.44 nm y un aumento en la reflectancia de 1.75 %, lo cual indica que el tratamiento cambia las propiedades del sustrato, aumentando la reflectancia y cambiando las longitudes de onda a las que responde. Cuando la solución de nanopartículas es agregada y secada a 300°C, presenta un comportamiento esperado ya que el sustrato al ser vuelto a calentar presentará los efectos de las nanopartículas dispuestas sobre él, en este caso se ha desplazado 65.38 nm hacia el espectro infrarrojo y la reflectancia disminuyó en 1.11 %. Aquí claramente se observa el comportamiento de las nanopartículas al interactuar con la luz y el sustrato ya que al ser agregadas tienden a cambiar las propiedades ópticas del mismo, haciendo que los espectros a los que amplifican o destruyen las ondas de luz sean modificadas.

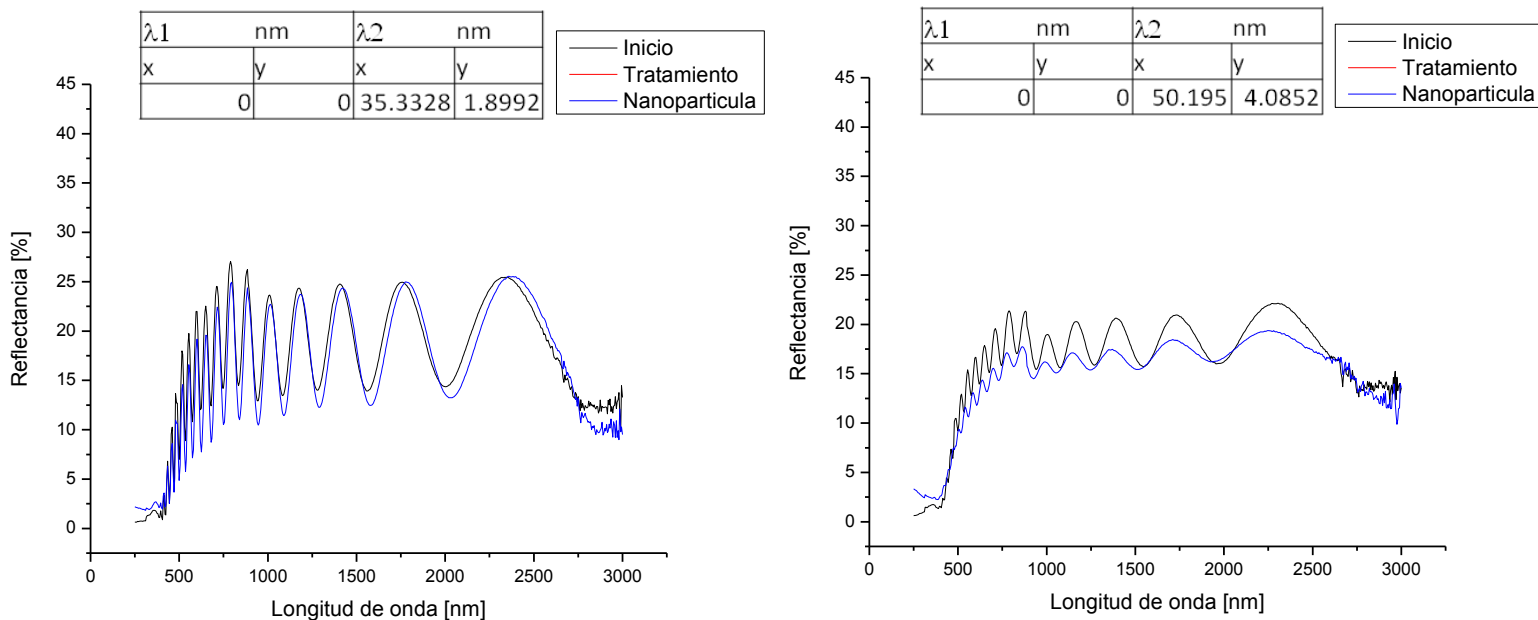
4.4.1.8 Sm 305, Sustrato tratado a 900°C



Gráfica 4.11: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En los resultados encontrados en estas gráficas se nota nuevamente el cambio radical al que fueron expuestos ya que entre el resultado del sustrato inicial y el tratado a 900°C provoca un desplazamiento de las fases. Mostrado en la gráfica 4.11a se encuentra un cambio de fase de 210.62 nm hacia con tendencia al espectro ultravioleta, aumentando a la par su reflectancia en 3.81 %. Cuando la solución de nanopartículas es agregada y se deja secar a la intemperie se muestra el cambio encontrado entre la gráfica de tratamiento y la de nanopartícula se encuentra un cambio de fase contrario de 60.45 nm hacia los rojos y ha disminuido parte de la reflectancia ganada, al descender 3.06 %. En la gráfica 4.11b se encuentra el resultado encontrado entre el inicio y el tratamiento, donde se desplazó 160.83 nm con tendencia a los azules aumentando la reflectancia en 6.31 %, a continuación las nanopartículas fueron agregadas y se les dejó secar a 300°C para eliminar la biomasa, los efectos del tratamiento térmico lograron mostrar las características de las nanopartículas al lograr que se desplazara 45.12 nm hacia el espectro infrarrojo, adicionando un decremento de 0.13 % en reflectancia, algo muy notable es que casi todas las propiedades adquiridas al tratar el sustrato fueron conservadas, ya que sólo las nanopartículas modificaron las longitudes de onda en las cuales amplificaban o provocaban destrucciones de onda, por lo tanto las nanopartículas interactúan de formas diferentes con la luz emitida. Otra cosa notable es el cambio provocado por el tratamiento del sustrato ya que en la gráfica 4.11a se puede notar el comportamiento modificado de la luz en la zona del ultravioleta, donde aumenta su reflectancia y al agregar las nanopartículas vuelve a recobrar parte del comportamiento inicial, mientras que en la gráfica 4.11b que presenta el mismo efecto del tratamiento, sin embargo después de observar las nanopartículas a las que fue retirada la biomasa se conserva la reflectancia en la zona ultravioleta.

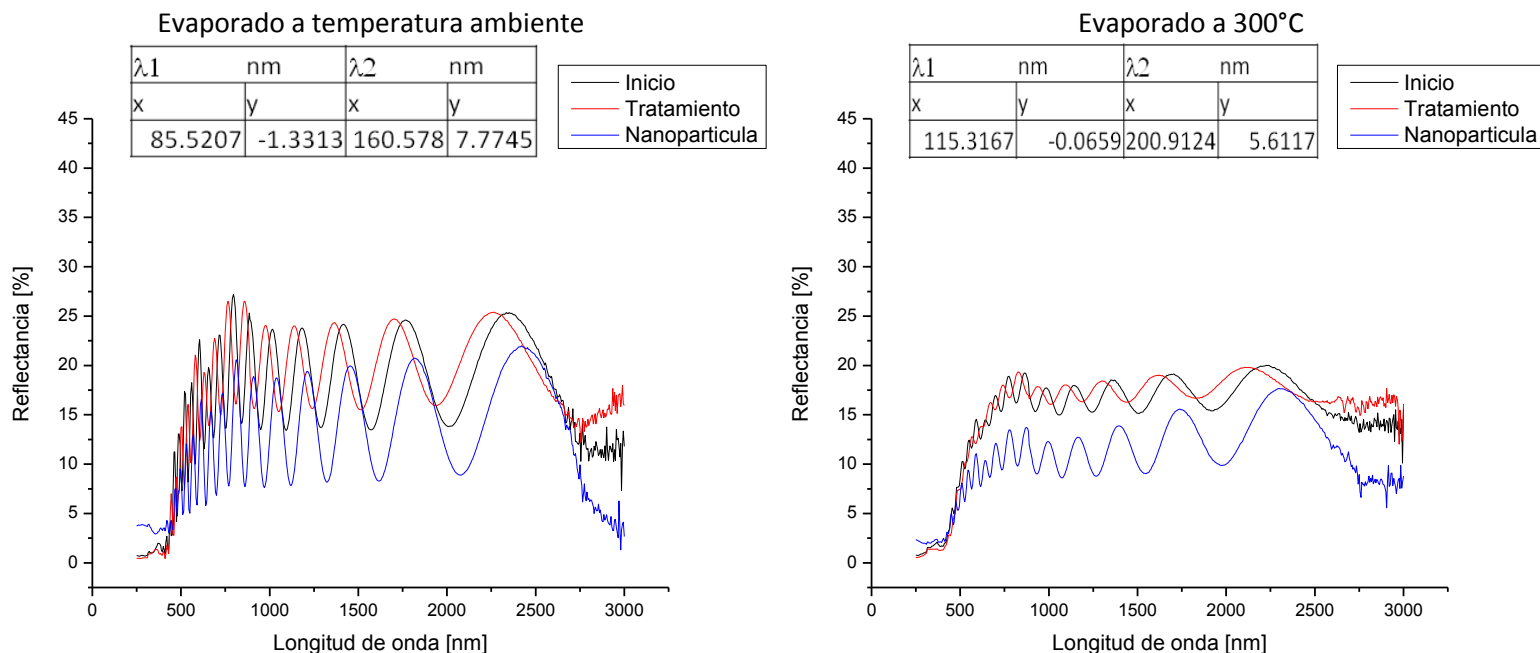
#### 4.4.1.9 Gd 311, Sustrato no tratado



Gráfica 4.12: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

Las siguientes gráficas contendrán los resultados de nanopartículas de Gd 311, en la gráfica 4.12a es mostrado el comportamiento entre la situación inicial examinada y el resultado con una nanopartícula diferente, la cual se dejó secar en el medio ambiente. Lo obtenido es un desplazamiento hacia los rojos, donde se muestra claramente que la gráfica de la nanopartícula sigue fielmente al comportamiento inicial, el cambio de fase fue de 35.33 nm y tuvo un aumento en la reflectancia de 1.89 %. A su lado se encuentra la gráfica 4.12b, donde se presenta la relación que existe entre el comportamiento inicial y el resultante después de haber agregado la solución de nanopartículas, sin olvidar que esta vez se realizó un tratamiento térmico para evitar la presencia de biomasa sobre el sustrato, para este caso se observa un claro desplazamiento hacia el espectro azul con una magnitud de 50.19 nm pero al contrario de los resultados obtenidos en casos similares, la reflectancia fue disminuida en 4.08 %, esto puede ser debido a la interacción que tienen las nanopartículas con el óxido de silicio formado después del tratamiento térmico, lo cual podrá ser comprobado mediante los experimentos siguientes.

4.4.1.10 Gd 311, Sustrato tratado a 300°C

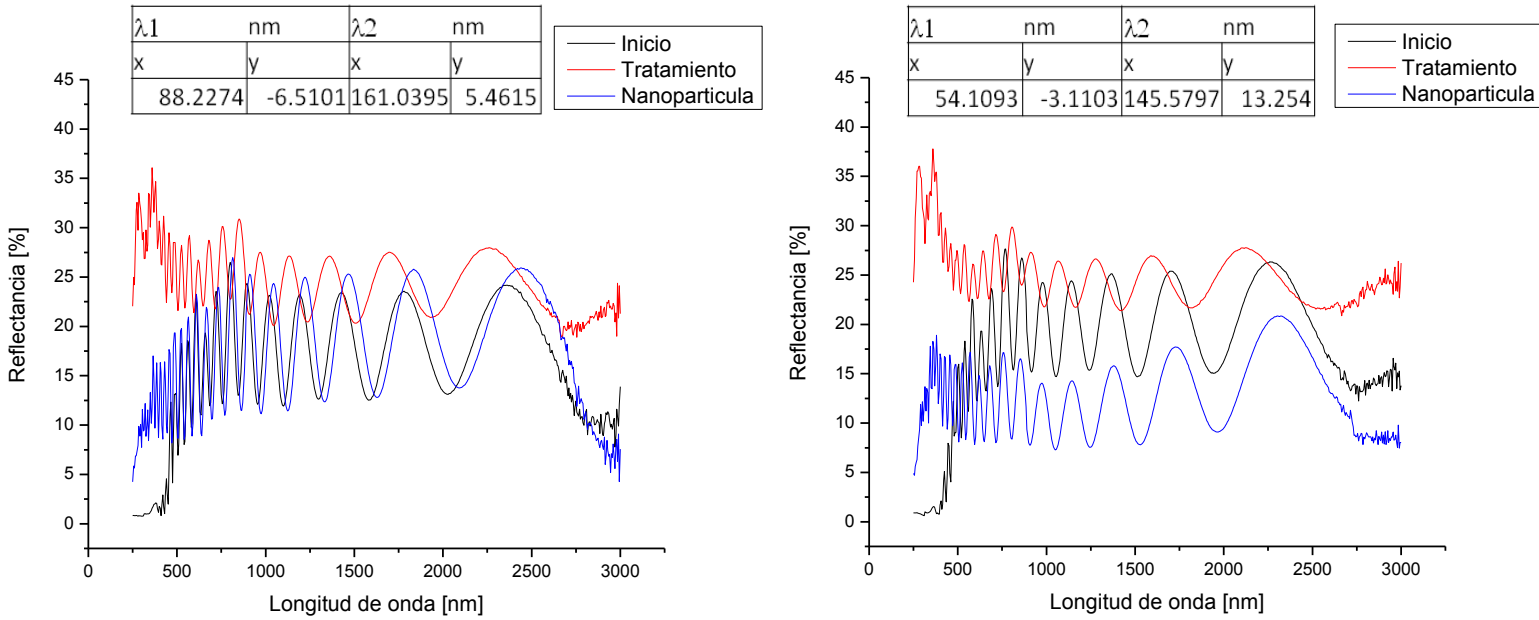


Gráfica 4.13: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

Esta vez en ambos sustratos fue realizado un tratamiento térmico, como es fácilmente apreciable en la gráfica 4.13a se muestra un cambio de fase con tendencia al ultravioleta cuyo tamaño fue de 85.52 nm, con un aumento en la reflectancia de 1.33 %, sin embargo en el momento que las solución de nanopartículas fue puesta sobre el sustrato, la cual se dejó secar en el medio ambiente, modificó fuertemente la tendencia de la luz reflejada al desplazar 160.57 nm la fase mostrada y disminuyó su reflectancia en 7.77 %. Mientras tanto en la gráfica 4.13b, se encuentra un cambio ya visto entre el tratamiento e inicialmente donde se cambia la afinidad de la luz hacia el espectro ultravioleta moviendo la fase 115.31 nm y aumentando ligeramente la reflectancia en 0.07 %. Nuevamente encontramos un comportamiento especial cuando las nanopartículas son agregadas ya que al ser eliminada la biomasa con la temperatura se espera una tendencia hacia el azul debido a la forma de purificar las nanopartículas, sin embargo sucede lo contrario ya que se encuentra un desplazamiento hacia los rojos, con una magnitud de 200.91 nm, siendo mayor la influencia mostrada por las partículas que por los óxidos de silicio, igualmente la reflectancia se ve disminuida en 5.61 %. Esto indica claramente que las nanopartículas que se encuentran en estas soluciones tienen tendencias más marcadas y fuertes que aquellas realizadas en pH más ácido.



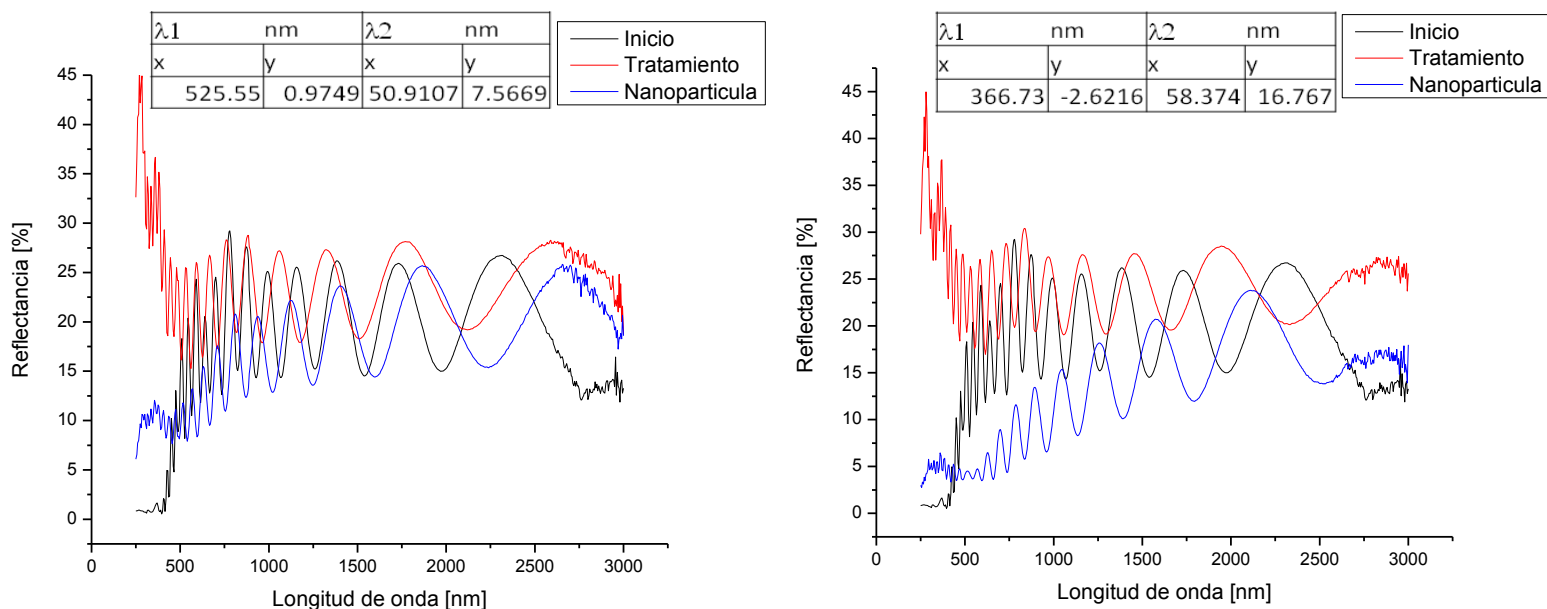
4.4.1.11 Gd, 311 Sustrato tratado a 600°C



Gráfica 4.14: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En la gráfica 4.14a observamos primeramente la respuesta del tratamiento térmico con respecto al sustrato inicial, donde encontramos un cambio desplazamiento de fase de 88.22 nm hacia la zona de los azules y un aumento de la reflectancia de 6.51 %, cuando las nanopartículas son agregadas y la solución es dejada evaporarse en el medio ambiente, se pueden percibir de nuevo los cambios fuertes que sufre el sustrato ya que genera un cambio de fase de 161.03 nm hacia el infrarrojo, siendo uno de los cambios más radicales encontrados hasta este momento, portando también una pérdida de 5.46 % en reflectancia. En la gráfica 4.14b encontramos también el cambio provocado por el tratamiento térmico, donde se presenta afinidad por el espectro ultravioleta, al moverse 54.11 nm a la izquierda y aumentó su reflectancia en 3.11 %. Cuando las nanopartículas son colocadas sobre el sustrato y la biomasa es eliminada mediante calor, es presentado un cambio enorme de tendencia al desplazarse la fase 145.57 nm hacia el espectro infrarrojo, adicionando disminución del 13.25 % en la reflectancia. Nuevamente se presentan efectos similares provocados por las nanopartículas, lo que indica que éstas tienden a absorber una mayor cantidad de luz y que su tendencia general es desplazar la fase de luz hacia un espectro rojo, esto podría tener aplicaciones en la optoelectrónica como en la fotónica ya que manipula las ondas de luz al reflejarla y absorber parte de su energía.

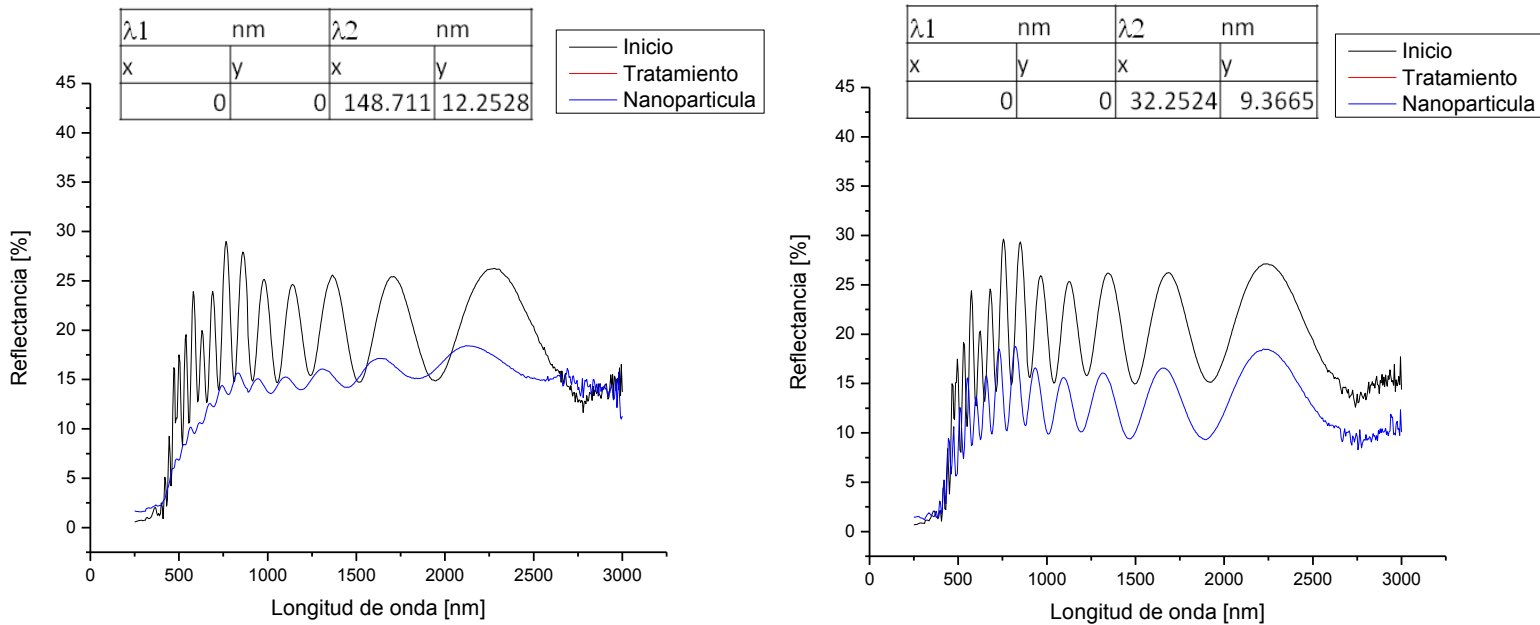
4.4.1.12 Gd 311, Sustrato tratado a 900°C



Gráfica 4.15: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En este caso encontraremos que nuevamente los sustratos antes de ser expuestos a las nanopartículas recibieron un tratamiento térmico que provocó grandes cambios en la materia que los conforma ya que fueron expuestos a 900°C, los cuales pueden ser observados en el área del ultravioleta ya que modifican claramente, antes del tratamiento la reflectancia descendía bruscamente, después de éste aumenta claramente contraponiéndose al anterior comportamiento. Siendo más específicos, en la gráfica 4.15a se encuentra un gran desplazamiento en la fase de 525.55 nm hacia el espectro ultravioleta y tuvo un aumento en reflectancia de 0.97 % que aumenta de una gran manera después de las longitudes de onda de 500 nm, a continuación cuando se añaden las solución de nanopartículas y es secada al medio ambiente, se encuentra un cambio muy importante donde la tendencia cambia hacia el espectro infrarrojo marcado por un desplazamiento de 50.91 nm y la reflectancia disminuyó 7.56 %, algo notable es el nuevo cambio de reflectancia en la zona de los 500 nm de longitud de onda ya que al agregar las nanopartículas trata de recuperar su estado anterior al tratamiento, muy posiblemente debido por las nanopartículas y en parte por la biomasa. En la gráfica 4.15b también presenciamos el cambio provocado por el tratamiento, esta vez se ha desplazado la gráfica 366.73 nm hacia el ultravioleta y la reflectancia ha aumentado 2.62 % donde también se muestra el cambio en las longitudes de 500 nm. Al agregar la solución de nanopartículas y ser secadas a 300°C para retirar la biomasa encontramos que se han movido nuevamente, ahora hacia el infrarrojo con una magnitud de 58.37 nm mientras que la reflectancia disminuyó 16.76 %, además nuevamente la tendencia en los 500 nm de longitud vuelve a tratar de tomar la misma tendencia que el sustrato inicial, lo cual indica que las nanopartículas evitan la reflectancia de radiación con longitudes de onda menores a 500 nm.

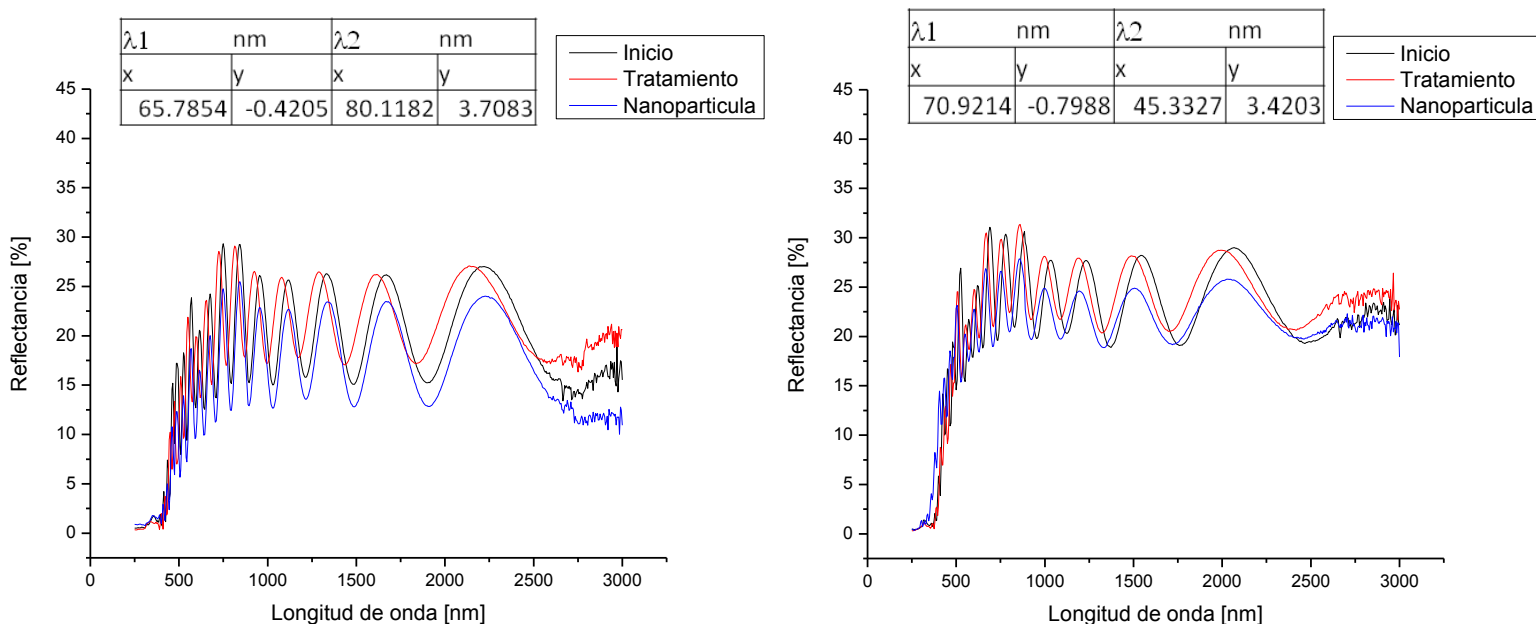
4.4.1.13 Sm 311, Sustrato no tratado



Gráfica 4.16: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

Las siguientes gráficas contendrán los resultados de nanopartículas de Sm 311, en la gráfica 4.16a se muestra el comportamiento inicial comparado con aquel obtenido después de agregar las nanopartículas sobre su superficie y se dejó evaporar el líquido al medio ambiente, esta vez se ha desplazado hacia los azules, contrariamente a lo observado en las anteriores nanopartículas donde los sustratos no fueron obtenidos, su magnitud fue de 148.71 nm y disminuyó su reflectancia 12.25 %, este movimiento extraño puede ser explicado, ya que las nanopartículas pudieron haber oxidado al sustrato. Mientras tanto la gráfica 4.16b se encuentra un comportamiento parecido, solamente que esta vez las nanopartículas fueron tratadas térmicamente para evitar el efecto de la biomasa, donde encontramos que la gráfica resultante se ha desplazado 32.25 nm hacia los azules y su reflectancia disminuyó 9.36 %, cuyos resultados son parecidos a los de las nanopartículas de Gd 311. Para observar los efectos totales de las nanopartículas es necesario compararlos con aquellos obtenidos con sustratos tratados.

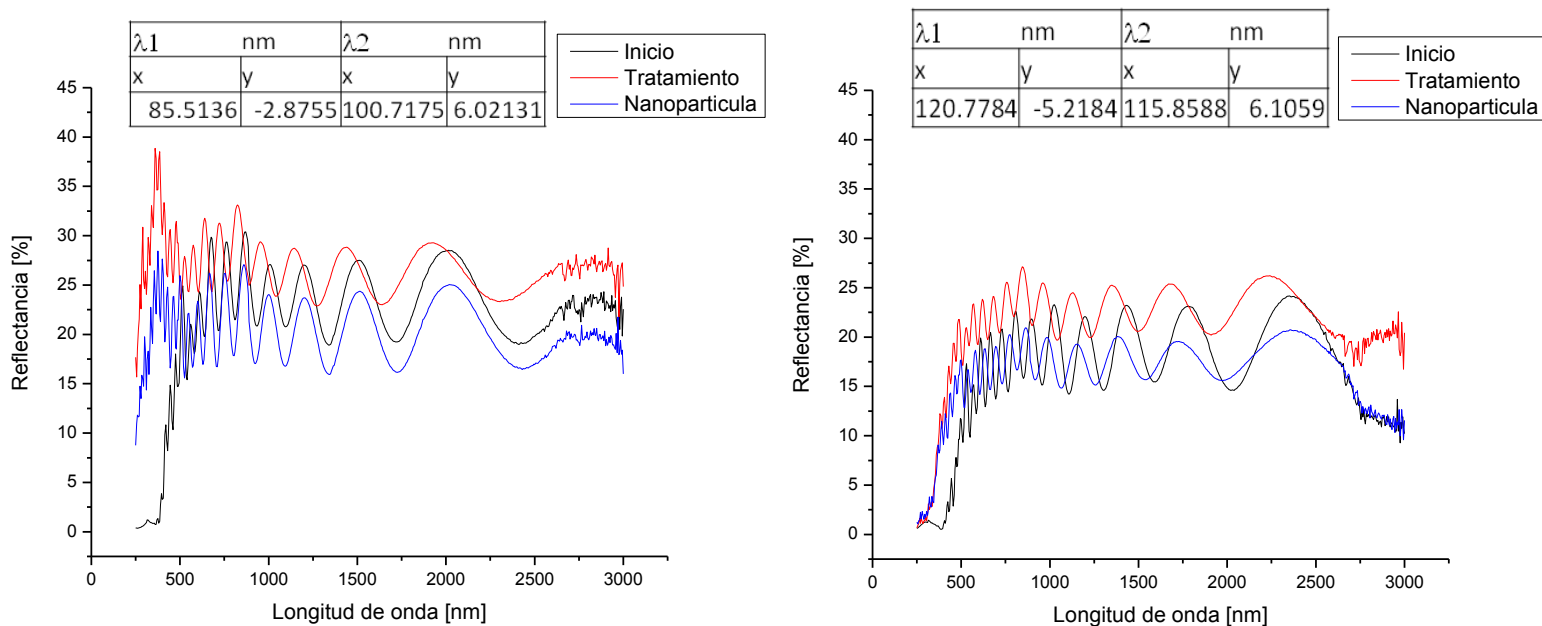
4.4.1.14 Sm 311, Sustrato tratado a 300°C



Gráfica 4.17: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En este caso se muestra a la gráfica 4.17a donde se comparan la gráfica inicial y la del tratamiento, esta vez se encuentra un movimiento de fase de 65.78 nm hacia el ultravioleta y un aumento de reflectancia de 0.42 % indicando que el tratamiento fue exitoso, a continuación la solución de nanopartículas fue colocada y la biomasa fue evaporada en el medio ambiente, como resultado se obtuvo un movimiento de 80.11 nm hacia el infrarrojo y una disminución de 3.71 % en reflectancia, esto indica que las nanopartículas provocan un gran desplazamiento de las longitudes de onda que son capaces de reflejar en la superficie de la onda, provocando amplificaciones y destrucciones en longitudes que antes no estaban presentes. En la gráfica 4.17b se muestran los efectos encontrados entre el sustrato inicial y aquel que fue tratado, para este caso se observó afinidad para el espectro ultravioleta encontrando un movimiento en la fase de 70.92 nm y un aumento de 0.79 % de reflectancia, a continuación la solución de nanopartículas fue agregada y la biomasa fue eliminada mediante calor, se encuentra un cambio de afinidad ahora hacia el espectro infrarrojo encontrando un movimiento de 45.33 nm y un decremento de 3.42 %, lo más importante que hay que notar es que estas nanopartículas tienen gran interacción con la luz al provocar tales desplazamientos en la fase de luz reflejada.

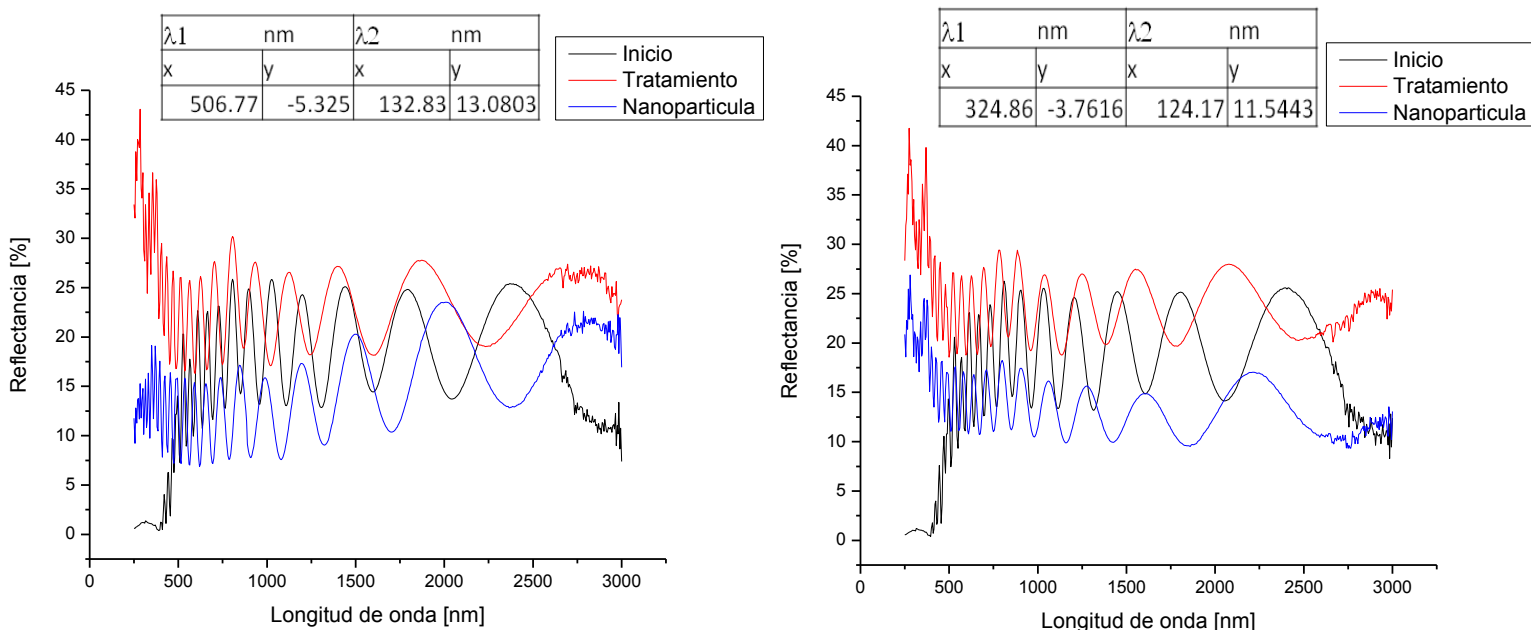
4.4.1.15 Sm 311, Sustrato tratado a 600°C



Gráfica 4.18: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

Para este grupo de muestras se realizó el tratamiento térmico a 600°C, lo cual provocó algunos cambios en el sustrato, en la gráfica 4.18a se encuentra la comparación entre el sustrato inicial y después del tratamiento, donde se nota un cambio de afinidad hacia el ultravioleta con una magnitud de 85.51 nm y un aumento en la reflectancia de 2.87 %, este sustrato comienza a presentar los picos característicos de aquellos sustratos tratados a 900°C, posiblemente porque el tiempo usado para éste fue incrementado un poco o la temperatura no se encontraba estable en el horno, después las nanopartículas fueron agregadas y secadas en el medio ambiente, provocando nuevamente cambios de afinidad ahora para el infrarrojo con magnitud de 100.71 nm y disminuyendo 6.02 % la reflectancia del sustrato. En la gráfica 4.18b se muestra el mismo procedimiento entre el sustrato inicial y después de haber sido tratado, para este caso se encontró un desplazamiento de 120.77 nm en la fase tendiendo al ultravioleta con un aumento de 5.21 % en reflectancia, a continuación la solución de nanopartículas fue colocada sobre el sustrato y éste fue calentado a 300°C para eliminar la biomasa en la que estaban las partículas embebidas, se mostraron nuevos cambios en el comportamiento, ya que la tendencia nuevamente se modificó cambiando hacia el infrarrojo con un desplazamiento de 115.85 nm y presentando disminución en la reflectancia de 6.11 %. Se encontró nuevamente que estas nanopartículas tienen un gran poder para modificar el comportamiento del poder del sustrato para reflejar ciertas longitudes de onda, además de la cantidad de luz que es reflejada.

4.4.1.16 Sm 311, Sustrato tratado a 900°C



Gráfica 4.19: a) Evaporado a temperatura ambiente, b) Evaporado a 300°C

En estas muestras el sustrato fue tratado a 900°C provocando fuertes cambios en su comportamiento, lo cual se observa a partir de la longitud de onda de 500 nm, donde cambia totalmente la reflectancia, aumentando en lugar de disminuir. Haciendo una observación más cuidadosa encontramos en la gráfica 4.19a se presenta un desplazamiento de 506.77 nm hacia el espectro ultravioleta y un aumento en la reflectancia de 5.32 %, después se agregó la solución de nanopartículas sobre el sustrato y se dejó secar al medio ambiente, encontrando otro desplazamiento pero hacia el infrarrojo con magnitud de 132.83 nm y mostrando decremento en la reflectancia de 13.08 %, mostrando nuevamente que al agregar las nanopartículas trata de retomar la trayectoria presentada inicialmente. Observando la gráfica 4.19b se presenta un cambio similar entre la gráfica de inicio y la de aquel que fue tratado, encontrando un desplazamiento de 324.86 nm en la fase con una tendencia hacia el espectro ultravioleta y mostrando un incremento de reflectancia de 3.76 %. A continuación la solución de nanopartículas fue agregada sobre el sustrato y la biomasa fue eliminada mediante tratamiento térmico de 300°C, mostrando un cambio de fase de 124.17 nm con tendencia al espectro infrarrojo y la reflectancia disminuyó 11.54 % pero continuó con la tendencia de aumentar la reflectancia después de los 500 nm de longitud de onda, probablemente esto sucede por el tratamiento térmico que recibió el sustrato después de haber colocado las nanopartículas. En estos resultados se queda muy claro que estas nanopartículas afectan el comportamiento del sustrato de silicio modificando sus propiedades de reflectancia ya que provocan cambios muy fuertes tanto como el tratamiento térmico que provoca oxidación pero los efectos que las nanopartículas provocan son opuestos.

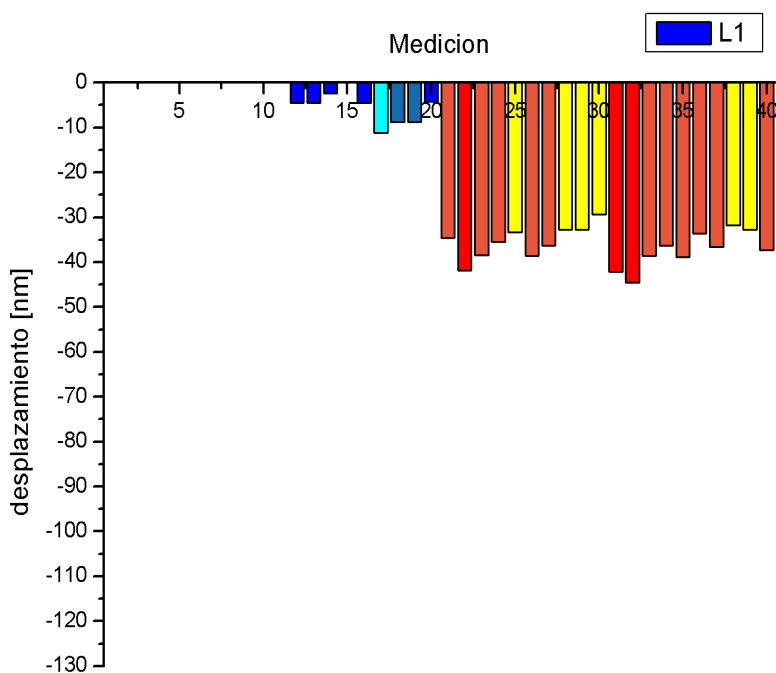


#### 4.4.2 Análisis del comportamiento total de las nanopartículas sobre sustrato de silicio.

A continuación se muestran cualitativamente, en gráficas de barras, como se comportó el sustrato primeramente viendo las diferencias presentadas entre su reflectancia inicial y después del tratamiento, donde es claramente esperado un cambio de tendencia hacia el ultravioleta, después se encuentran los resultados presentes entre los comportamientos de los tratamientos y aquellos que presentan una vez que son agregadas las nanopartículas, esperando cambio de tendencia al infrarrojo, en la última parte se muestra una superposición de ambos comportamientos para poderlos comparar de una manera más sencilla, esto será realizado con cada tipo de nanopartícula diferente.

Para ser leídos correctamente, se tiene que tomar en cuenta que dada 5 barras, indicadas como mediciones, es 1 sola muestra a la cual se le midieron la diferencia entre 5 picos para obtener la información más acertada, adicionalmente una cantidad negativa es para mostrar el desplazamiento con tendencia ultravioleta mientras que una cantidad positiva indica desplazamiento con tendencia infrarroja.

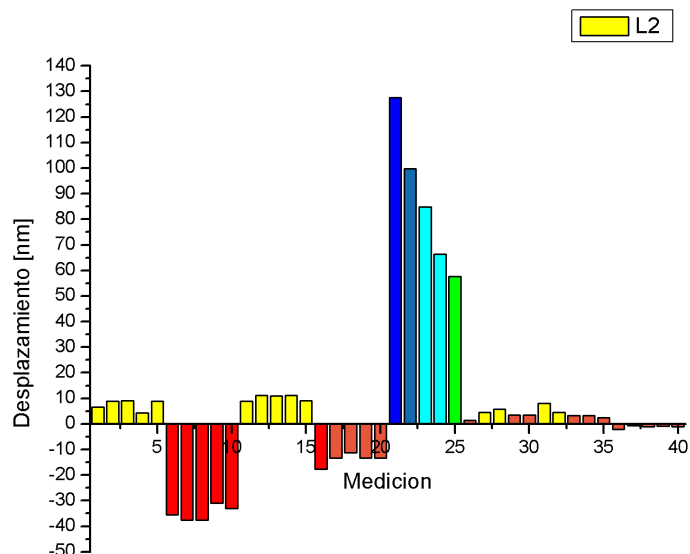
##### 4.4.2.1 Gd 305



Grafica 4.20: Diferencia entre sustrato inicial y sustrato tratado

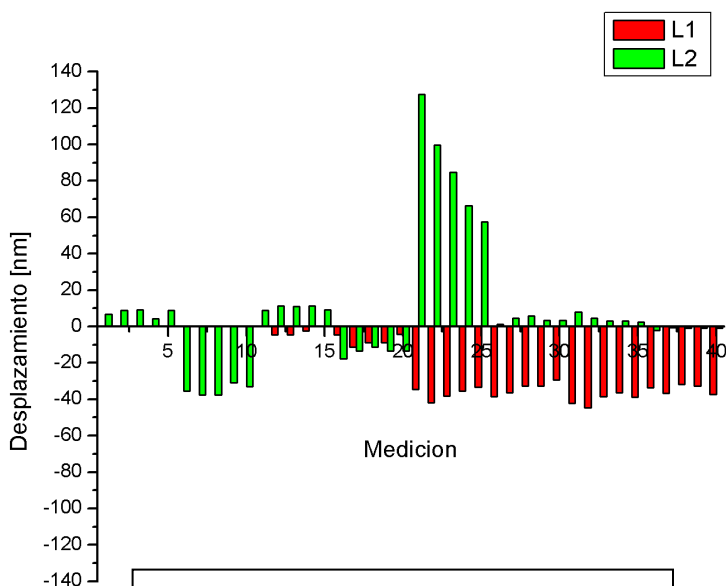
En la gráfica 4.20 se muestra el comportamiento entre el sustrato inicial y aquellos que fueron tratados térmicamente, como se puede notar desde la medición 1 a la 10 no se encuentra ningún cambio, debido a que estas no fueron tratadas térmicamente, por lo tanto no tienen cambio alguno. Al avanzar en la gráfica se presentan unos leves cambios, encontrados entre las mediciones 11 y 20 con un incremento negativo, lo que indica que la diferencia entre el sustrato inicial y el tratado tendía a desplazar su fase hacia el ultravioleta, esto se hace más presente a partir de la medición 21, ya que son los sustratos tratados a 600 y 900°C, lo cual indica oxidación sobre la superficie del sustrato.

La gráfica 4.21 presenta los cambios que acontecieron después de haber agregado las nanopartículas sobre el sustrato. Entre las mediciones 1 – 5, 11 – 15, 21 – 35 y presenta tendencia hacia el infrarrojo, que es esperado, debido a que las nanopartículas provocan este cambio óptico ya que al invadir la superficie del sustrato llegan a introducirse en los microporos, cambiando parte de las propiedades ópticas, esto se ve incrementado por la biomasa en la que esta embebida la muestra.



Gráfica 4.21: Diferencia entre sustrato tratado y sustrato con nanopartículas

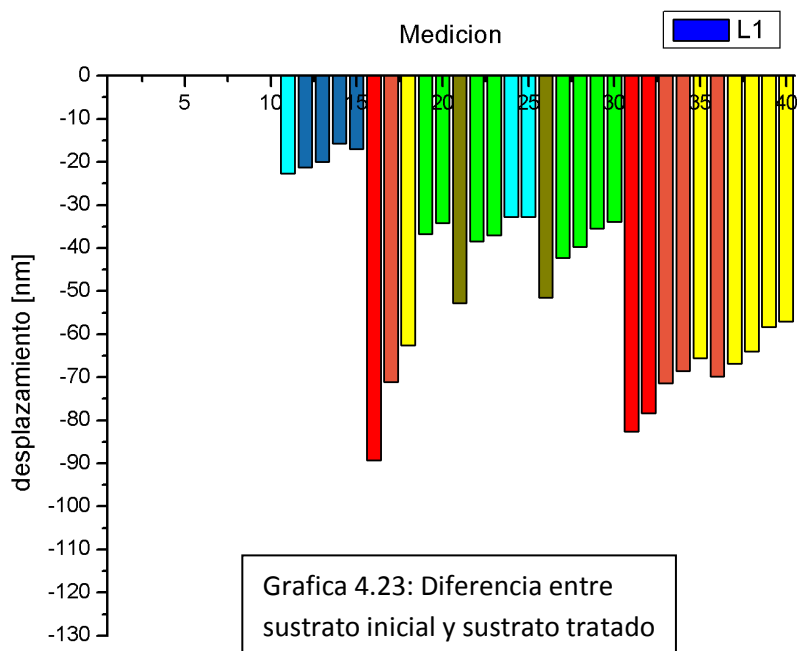
Algo muy interesante que sucede es el cambio que se va presentando paulatinamente en los sustratos donde la biomasa fue retirada mediante calor ya que provocó oxidación en el sustrato, a veces fue tan grande el cambio que opacó el efecto de las nanopartículas, sin embargo al avanzar más sobre la gráfica, se nota que ese cambio va disminuyendo, ya que el sustrato previamente fue tratado para evitar ese problema, por lo tanto sólo se presencia el efecto provocado por las nanopartículas, el cual no es muy grande comparado con el que la biomasa y las nanopartículas tienen juntos.



Gráfica 4.22: Comparación de resultados

La gráfica 4.22 presenta la comparación de cambios sufridos en ambos casos, en rojo se muestra el comportamiento mostrado en la gráfica 4.20 y en verde el comportamiento de la gráfica 4.21. Donde se puede observar claramente el gran cambio que provocan las nanopartículas, al alternarse sobre la gráfica, igualmente se puede ver la consistencia del tratamiento térmico.

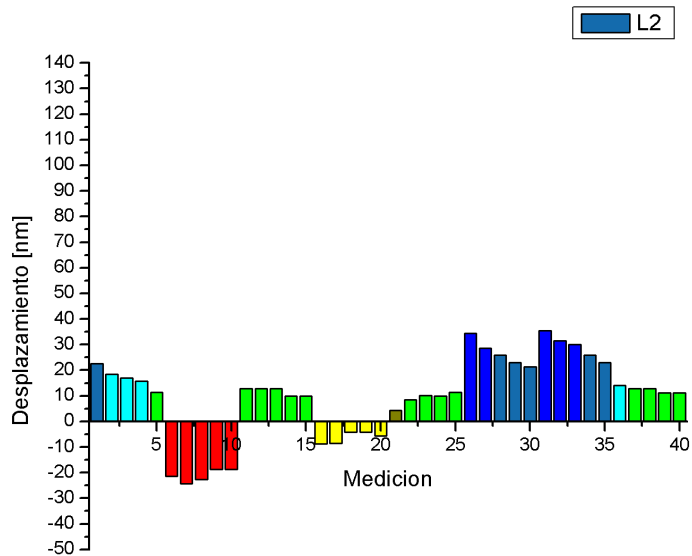
4.4.2.2 Sm 305

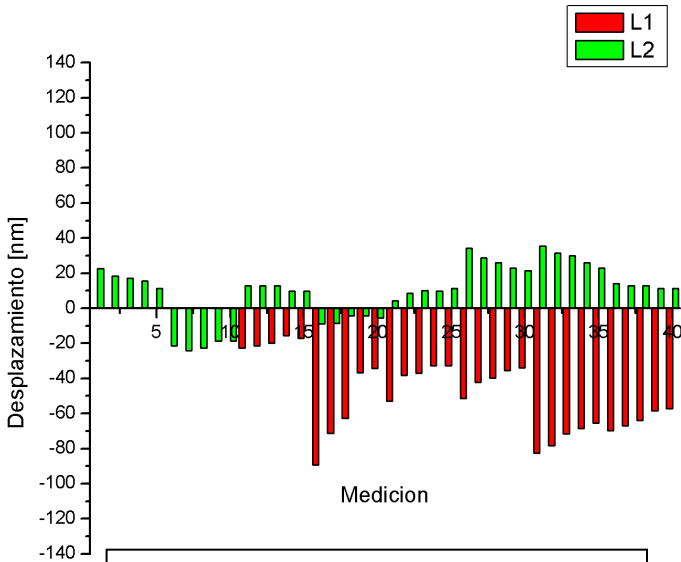


La gráfica 4.23 es muy similar a la gráfica 4.20 ya que nuevamente se encuentran aquí los resultados entre los sustratos iniciales y los tratados, nuevamente encontramos que el análisis de las mediciones 1 – 10 es nulo ya que son sustratos no tratados, mientras tanto aquellos que recibieron el tratamiento presentan mayores cambios que los primeros, aún así siguen conservando la secuencia de resultados donde a mayor tratamiento, mayor desplazamiento se va presentando con tendencia hacia el ultravioleta.

Esta vez encontramos cambios bastantes marcados, la gráfica 4.24 una secuencia marcada en la presencia de las nanopartículas, ya que cada cambio que genera es mayor al anterior, eso indica que la combinación entre el tratamiento térmico y la aplicación de partículas ayuda a modificar las propiedades ópticas del sustrato.

Al principio se encuentran alternados, un desplazamiento infrarrojo y uno ultravioleta, esto sucede debido al tratamiento que se emplea para eliminar la biomasa, sin embargo al tratar los sustratos se elimina dicho comportamiento, dejando únicamente el cambio provocado por las nanopartículas, esto indica que tienen un gran poder de cambio, provocando que la luz reaccione ante su presencia, siendo refractada de manera diferente.

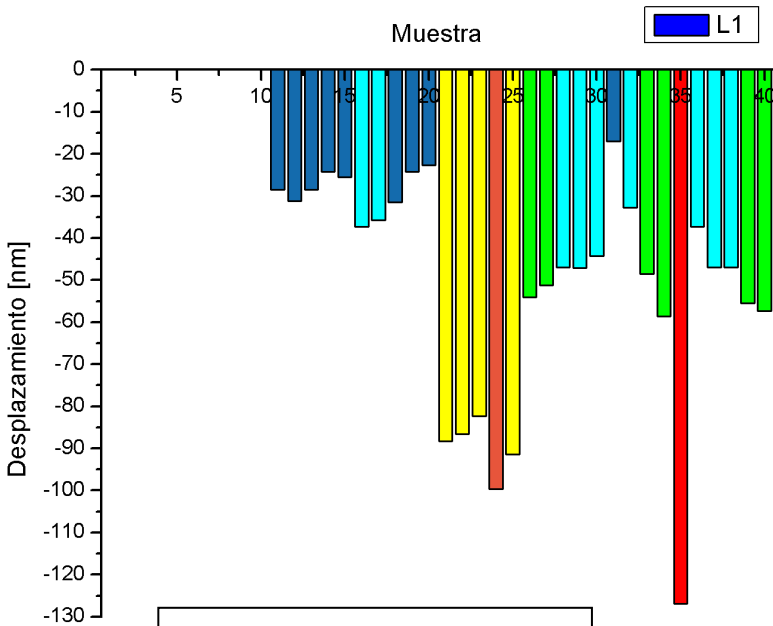




Gráfica 4.25: Comparación de resultados

La gráfica 4.25 muestra la comparación entre las gráficas 4.23, en rojo, y 4.24, en verde, donde se presencia los cambios provocados, primero por el tratamiento, el cual tiene un comportamiento regular, siguiendo un patrón, donde entre más temperatura fue empleada para su tratamiento una más clara tendencia al ultravioleta es presente, mientras tanto los efectos de las nanopartículas se hacen muy presentes, aunque cuantitativamente el efecto del tratamiento es mayor al que tienen las nanopartículas, aunque también es notable que entre mayor el tratamiento mayor el efecto que tienen las nanopartículas.

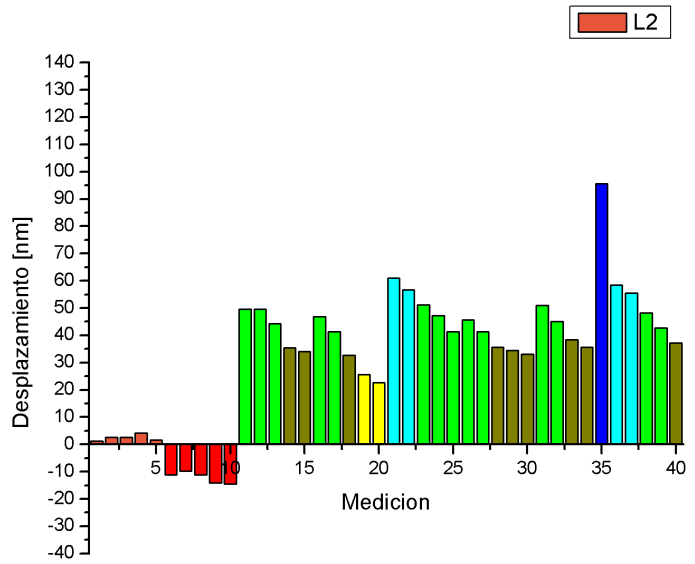
4.4.2.3 Gd 311



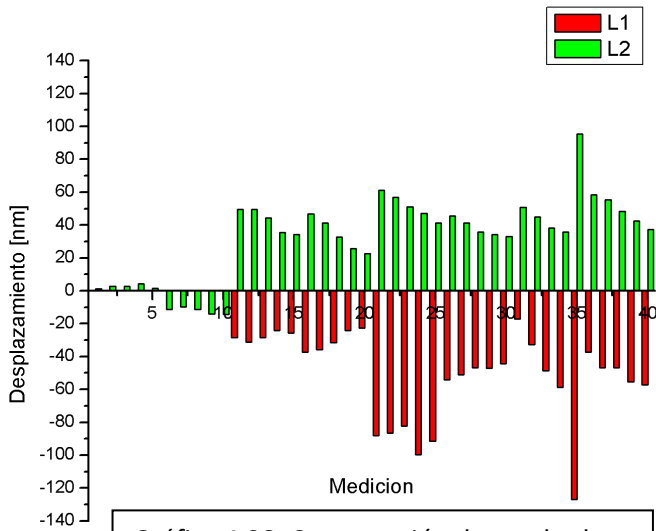
Gráfica 4.26: Diferencia entre sustrato inicial y sustrato tratado

En la gráfica 4.26 se encuentran los resultados provocados por los cambios entre el sustrato inicial y el tratado. Como ha pasado en los últimos casos, de la medición 1 – 10 no hay cambio debido a que no fueron tratados térmicamente. A partir de la medición 11 se encuentran los cambios asociados al tratamiento, donde uno se puede percatar inmediatamente de la tendencia que tienen estos cambios, al provocar afinidad al espectro de luz ultravioleta, algo diferente a los anteriores estudios es el cambio brusco que sucede entre la medición 21 – 25, esto puede ser debido a que el sustrato fue tratado durante más tiempo que el resto.

La grafica 4.27 muestra los efectos de las nanopartículas sobre el sustrato, lo primero que es notable es que en el sustrato que no fue tratado el comportamiento es muy parecido al encontrado en el Gd 305 y Sm 305, pero a partir del primer sustrato tratado se encuentra un enorme cambio en el desplazamiento, esto es provocado claramente por las nanopartículas, lo que es más interesante ya que estos cambios aumentan después de haber eliminado la biomasa mediante calor, generando grandes movimientos con tendencia al infrarrojo, lo que probablemente indique una clara interacción de las nanopartículas con el sustrato.



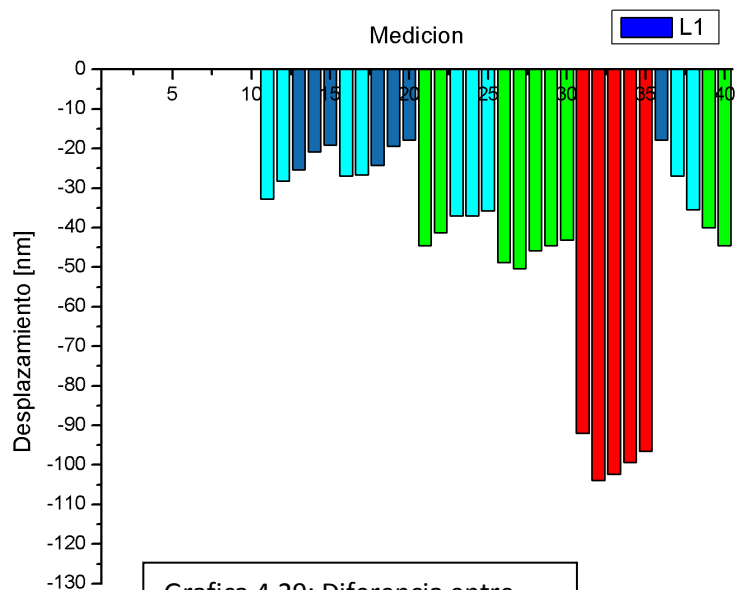
Grafica 4.27: Diferencia entre sustrato tratado y sustrato con nanopartículas



Gráfica 4.28: Comparación de resultados

La gráfica 4.28 conjunta los resultados mostrados en las gráficas 4.26, en rojo, y 4.27, en verde, aquí claramente se perciben los comportamientos en conjunto, ya que al inicio donde no se ha realizado ningún cambio sigue la secuencia mostrada en los anteriores resultados, pero en el momento que las nanopartículas son colocadas sobre un sustrato tratado, prácticamente muestran un comportamiento tipo reflejo ya que prácticamente imitan dicho comportamiento, pero en sentido opuesto, neutralizan los efectos de la oxidación de forma eficiente.

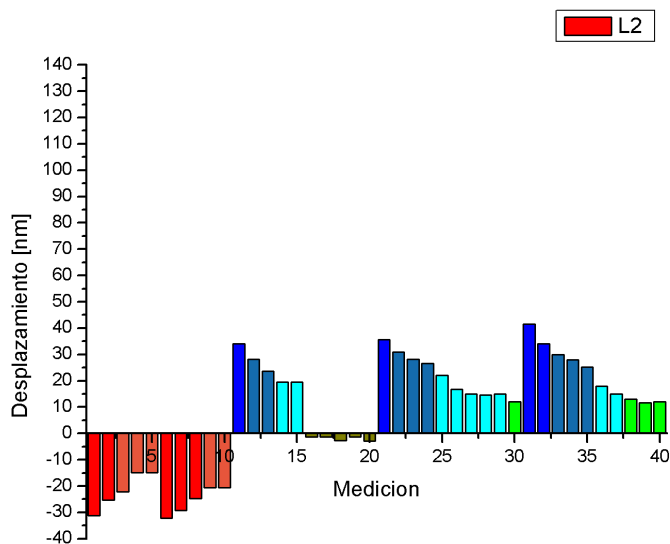
4.4.2.4 Sm 311



Grafica 4.29: Diferencia entre sustrato inicial y sustrato tratado

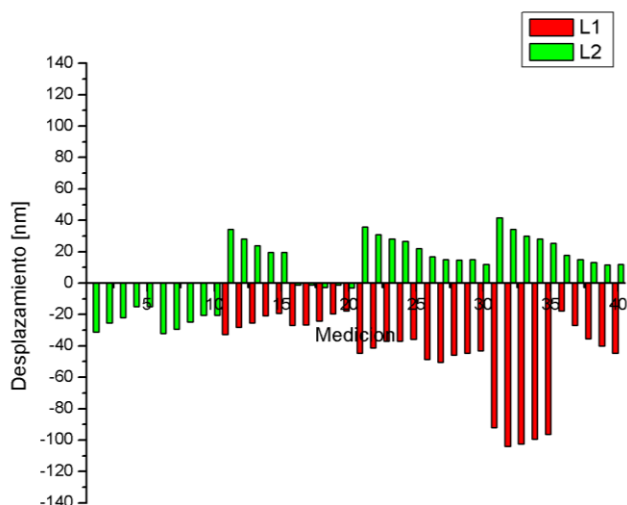
La gráfica 4.29 presenta el resultado obtenido al comparar el sustrato inicial y después de haber sido tratado, por cuarta vez encontramos que de la medición 1 – 10 no encontramos cambios, ya que son sustratos no tratados, a partir de aquellos que fueron calentados a 300°C se encuentran los cambios esperados debidos al cambios esperados debidos al tratamiento, cambiando su afinidad hacia la luz ultravioleta. También se nota claramente un sustrato el cual fue tratado más tiempo, por lo tanto muestra un mayor cambio de fase.

En la gráfica 4.30 se encuentran los resultados generados cuando las nanopartículas son colocadas sobre los sustratos. En particular estas nanopartículas tienen un comportamiento diferente, ya que como es apreciable en las mediciones 1 – 5, que son correspondientes nanopartículas sobre sustrato sin tratar y la biomasa es evaporada en el medio ambiente presenta un desplazamiento negativo, lo que indica que las solución de nanopartículas provocó oxidación sobre el medio como lo hizo su pareja, la muestra evaporada a 300°C. Avanzando sobre la gráfica encontramos que una vez que el sustrato es tratado térmicamente el comportamiento vuelve a cambiar, pero es muy parecido al que fue encontrado en la muestra de Gd 311, donde va aumentando su respuesta dependiendo los cambios del sustrato.



Grafica 4.30: Diferencia entre sustrato tratado y sustrato con nanopartículas





Gráfica 4.31: Comparación de resultados

La gráfica 4.31 une los resultados mostrados en las gráficas 3.29, mostrada aquí en rojo, y la gráfica 3.30, mostrada en verde. Al observar los patrones que se encuentran en paralelo, se tiene que las nanopartículas reaccionan ante los sustratos tratados, tratan de revertir el proceso de oxidación causado por el calor. Se parece un poco al patrón creado por el Gd 311, pero sin olvidar que al inicio provocó exactamente lo opuesto a las características esperadas, aún así provoca grandes cambios sobre el comportamiento físico del sustrato y su interacción con la luz.

#### 4.4.3 Discusión: Reflectancia

En esta parte existen tres variables principales las cuales son el tipo de nanopartículas empleadas, el tratamiento térmico empleado sobre el sustrato y la forma de remover el líquido en el cual las nanopartículas se encuentran suspendidas, por lo tanto encontramos diferentes comportamientos, tales expresan diferentes reacciones causadas por la interacción de las variables previamente mencionadas.

Analizando profundamente, encontramos que en los casos de aquellas nanopartículas sintetizadas en un pH ácido, en este caso pH 5, como lo fueron las muestras Gd 305 y Sm 305 tienen comportamientos similares, ambas responden ante el sustrato inicial de una manera casi idéntica, mostrando que sus efectos son sobrepasados una vez que el tratamiento térmico ha sido realizado sobre ellas, después reaccionan de manera paralela ante los sustratos tratados térmicamente, donde las nanopartículas tratan de reemplazar los cambios provocados por el calor, pero no son conseguidos de una manera concisa, provocando que nuevamente los efectos de las nanopartículas no sean tan grandes como los del calentamiento, pero esta vez son más notorios, esto indica que interactúan los sustratos con las partículas. Algo importante y notorio es la poca interacción que tienen las nanopartículas de Gd 305 en los sustratos más tratados, probablemente se deba al tamaño de las mismas o inclusive la cantidad que fue fabricada durante el proceso ya que las de Sm 305 parece ser que se acoplaron mucho mejor, ya que como fue comprendido en la sección de este capítulo para estas nanopartículas, se generaron muchas nanopartículas y en un tamaño con una media al menos de la mitad del tamaño que las de Gd 305.

Ahora por la parte de las nanopartículas sintetizadas en pH básico, en este caso pH 11, como lo fueron las muestras Gd 311 y Sm 311 presentan comportamientos diferentes, con algunos puntos de concordancia. Primeramente encontramos al Gd 311 el cual en los sustratos que no fueron tratados térmicamente su reacción fue casi nula, como si las nanopartículas no hubieran tenido efecto, sin embargo al avanzar a los sustratos tratados a 300°C encontramos una respuesta tan

elevada como la causada por el tratamiento, dicho comportamiento se mantiene en todos los sustratos tratados, séanse evaporadas a temperatura ambiente o a 300°C las soluciones de nanopartículas, manteniendo una respuesta, como si trataran de corregir los efectos causados por el calentamiento. Recordando un poco, al calentar los sustratos de silicio en el horno y al hacerles pasar una corriente de oxígeno se trata de crear una capa de óxido, la cual espera que atrape las nanopartículas provocando los efectos ópticos previamente analizados, pero en este caso las partículas tratan de suprimir este efecto, logrando que parezca un simple reflejo y por lo tanto al sumar ambos efectos prácticamente son anulados, esto es un caso excepcional ya que probablemente las nanopartículas se encuentran suprimiendo los efectos causados por la oxidación. Hablando respecto a las nanopartículas de Sm 311 también encontramos un comportamiento especial, presentándose en los sustratos no tratados encontramos un cambio hacia el espectro ultravioleta, lo que indica que la solución de nanopartículas provocó un efecto similar al tratamiento térmico. Avanzando en el análisis encontramos que comienza a mostrar un comportamiento parecido al provocado por la muestra de Gd 311, pero en una menor escala ya que parece estar un poco recortado, esto es causado por el efecto mostrado que hizo comportarse como tratamiento térmico, pero igualmente trata de suprimir los efectos causados por el calor y el oxígeno. Estos efectos presentados son debidos al tamaño y estructura de las nanopartículas contenidas en las muestras anteriores, tal que se modifican las propiedades tanto ópticas como físicas y sus evidencias permiten reconocer la presencia de las mismas, esto asociado a los resultados tanto de TEM como HRTEM.

#### **4.4.4 Luminiscencia**

Para el experimento sobre efecto de luminiscencia, como fue mencionado en el capítulo anterior primeramente se radió las soluciones de nanopartículas, colocadas en celdas de cuarzo, para encontrar aquellas que podrían presentar dicho efecto, por lo tanto se hizo un barrido de diferentes longitudes de onda con diferentes excitaciones de luz, para este caso se usó luz ultravioleta con las siguientes longitudes de onda: 190, 200, 250, 300 y 350 nm, cada una de ellas provoca una reacción diferente en el espectro de luz. A continuación se mostrarán las gráficas realizadas para cada muestra, señalizándolas con colores diferentes dependiendo de la longitud de onda empleada:

**Negro:** excitación de nanopartículas con haz de luz con 190 nm de longitud de onda.

**Rojo:** excitación de nanopartículas con haz de luz con 200 nm de longitud de onda.

**Azul:** excitación de nanopartículas con haz de luz con 250 nm de longitud de onda.

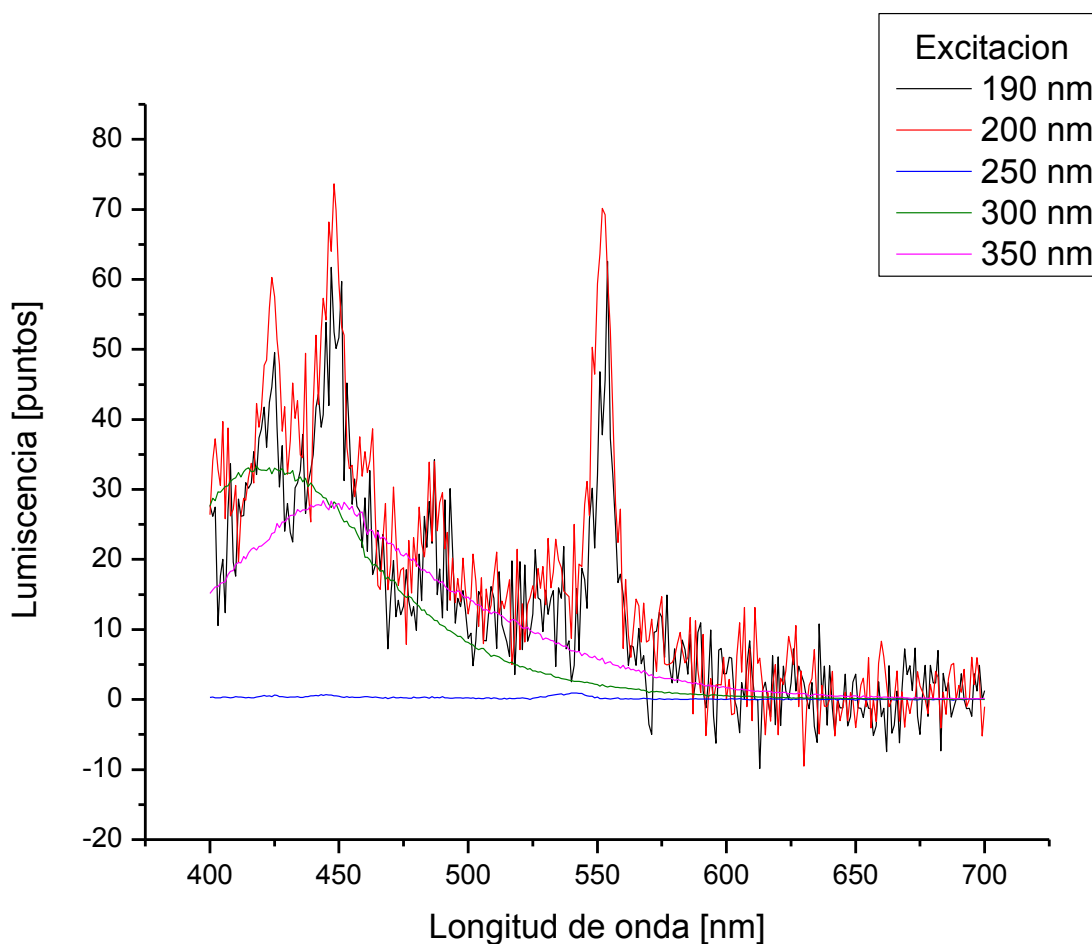
**Verde:** excitación de nanopartículas con haz de luz con 300 nm de longitud de onda.

**Rosa:** excitación de nanopartículas con haz de luz con 350 nm de longitud de onda.

Lo que se busca es un pico relevante en la respuesta de la luminiscencia, la teoría indica que se debe encontrar alrededor de los 500 – 550 nm ya que los lantánidos tienden a presentar estas características en estas longitudes de onda.

4.4.4.1 Experimento 1

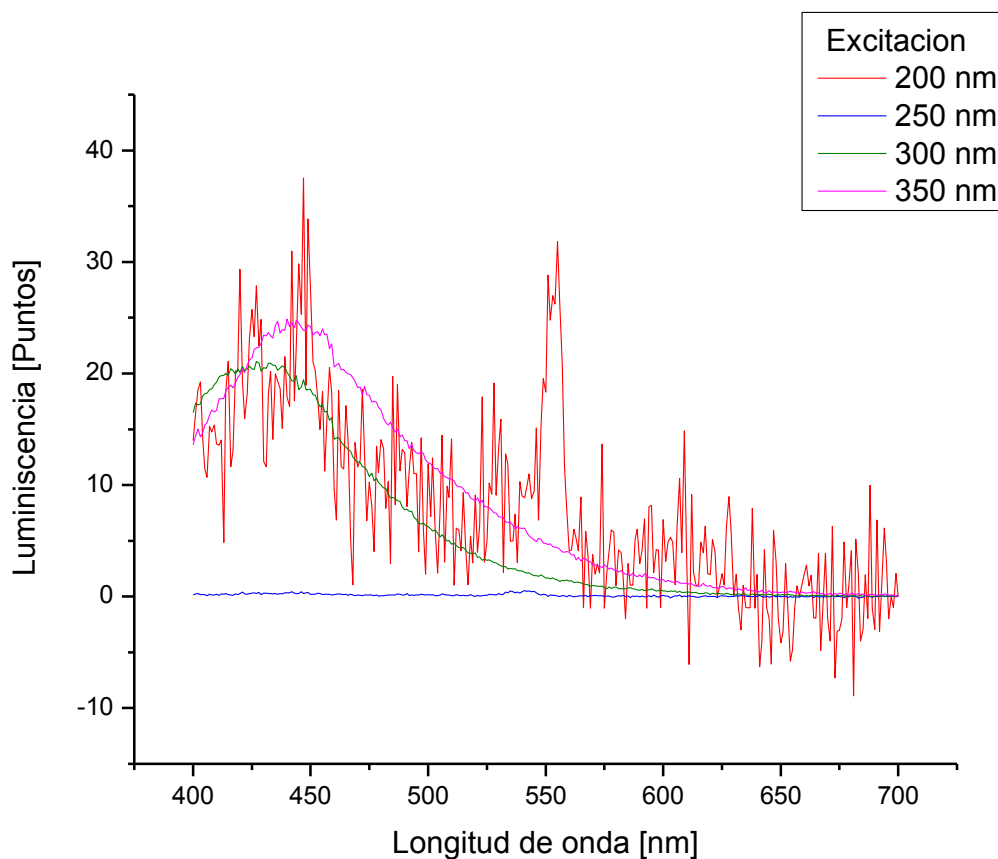
4.4.4.1.1 Gd 305



Gráfica 4.32: Luminiscencia de nanopartículas Gd 305

La gráfica 4.32 presenta las diferentes respuestas ante las excitaciones previamente mencionadas, primero se muestra la respuesta ante 190 nm, la cual indica que si existe respuesta, alrededor de los 550 nm sobre el ruido encontramos un pico de gran intensidad el cual corresponde con los resultados previstos por la teoría. Después observamos la respuesta ante 200 nm, donde se notan resultados similares, un poco más altos y nuevamente corroboran que es un lantánido al marcar luminiscencia en los 550 nm. En los 250 nm encontramos que la señal se ha perdido ya que esta excitación no provoca una respuesta adecuada sin embargo también se puede notar un pequeño pico que quiere crecer cerca de los 550 nm. Para longitudes de onda más grandes como 300 y 350 nm solamente se percibe el mismo haz de luz empleado para activar la muestra.

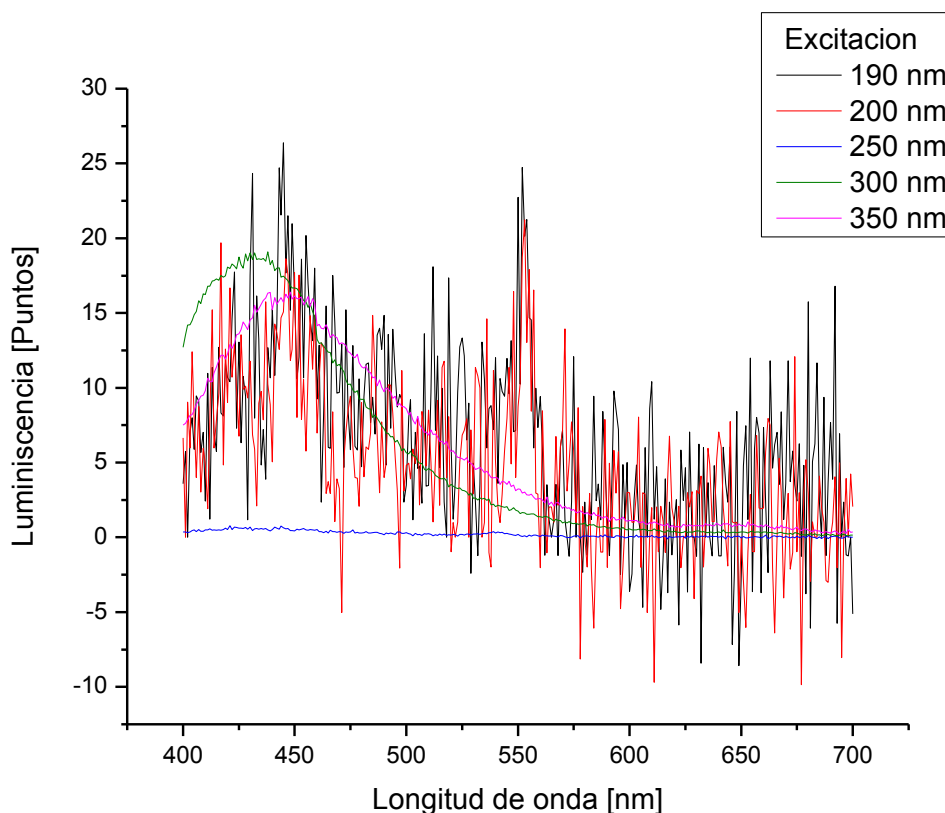
4.4.4.1.2 Sm 305



Gráfica 4.33: Luminiscencia de nanopartículas Sm

Los resultados en la gráfica 4.33 muestran que a 200 nm se presenta una pequeña reacción en los 550 nm ya que un pico mayor al ruido se alza sobre la gráfica indicando la posibilidad de luminiscencia sobre la muestra. La luz de 250 nm muestra un comportamiento similar al mostrado en el Gd 305, donde aparenta ser inerte hasta los 550 nm, donde también se nota una pequeña protuberancia, la cual indica que quiere mostrar que estas partículas también tienen un poco de luminiscencia ante esa clase de luz. Igualmente que en el caso anterior, los haces de 300 y 350 nm no provocan reacción alguna y solamente se ven reflejados en la gráfica.

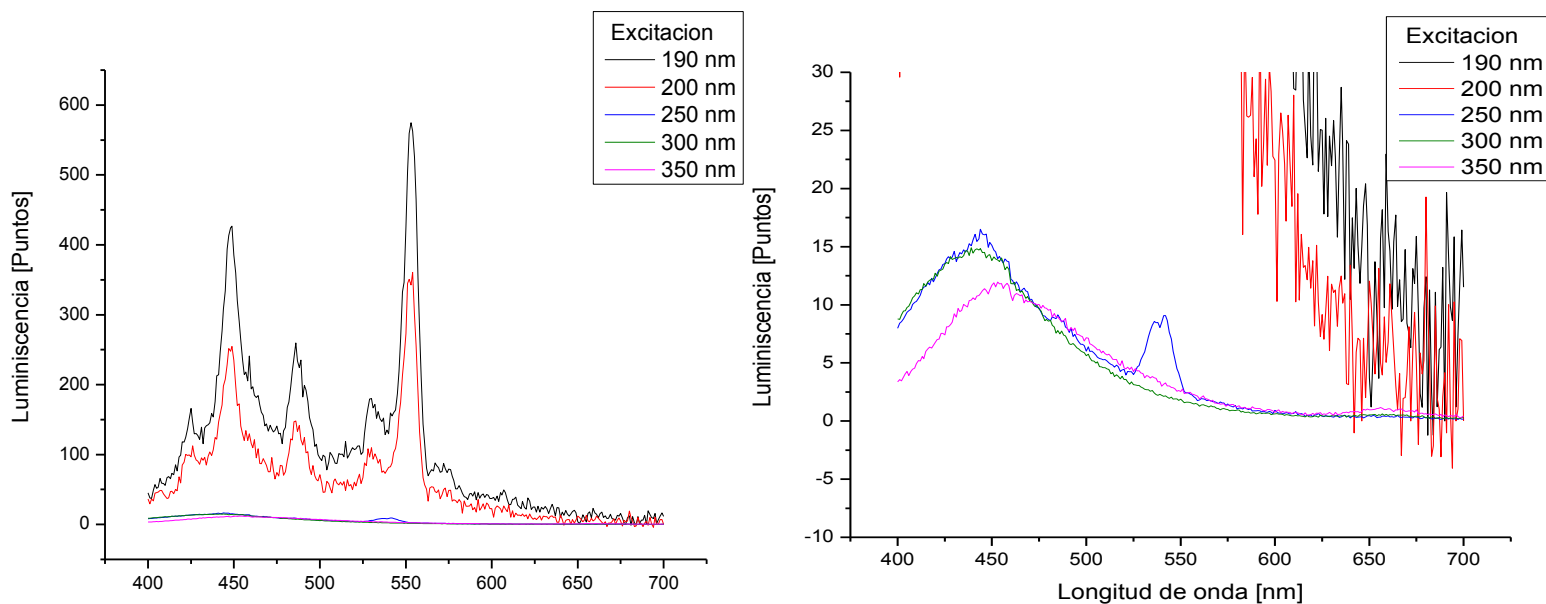
4.4.4.1.3 Gd 311



Gráfica 4.34: Luminiscencia de nanopartículas Gd 311

Las respuestas ante las diferentes longitudes de onda que son observadas en la gráfica 4.34 se pueden ser analizadas una vez desglosadas, comenzando con la excitación de 190 nm encontramos mucho ruido en la muestra, esto puede ser debido a la cantidad de nanopartículas y biomasa suspendida en la solución, aunque en los 550 se alcanza a percibir un pequeño pico que trata de resaltar de entre las demás señales. En los 200 nm se presencia una respuesta muy parecida a la anterior, con mucho ruido y un pico que comienza a resaltar en los 550 nm, sin embargo los puntos registrados esta vez son menores a los encontrados en el anterior haz de luz. En los 250 nm la señal se pierde adicionalmente el pico en los 550 no es encontrado, por lo tanto se puede decir que estas nanopartículas no tienen una buena emisión de luminiscencia. Para las longitudes de onda de 300 y 350 nm se repite el comportamiento visto en las muestras anteriores donde solamente se encuentra la reacción del mismo haz emitido.

4.4.4.1.4 Sm 311



Gráfica 4.35: a) Luminiscencia de nanopartículas Sm 311, b) amplificación

Al analizar las partículas de Sm 311 encontramos resultados muy diferentes a los encontrados en las demás muestras, ya que estas si muestran una reacción importante ante la excitación de luz ultravioleta. Primeramente al apreciar la gráfica 4.35a, en 190 nm se muestra una reacción fuerte marcada por un pico importante este se encuentra justamente sobre los 550 nm indicando que es el lantánido aquel que reacciona ante el haz de luz. La reacción que presenta los 200 nm se encuentra también explícitamente en la gráfica 4.35a, mostrando reacción en la misma zona, pero con una menor intensidad. A los 250 nm es necesario hacer una amplificación en la zona para encontrar certeramente la respuesta obtenida, esto se puede observar en la gráfica 4.35b, aquí se presenta que también reacciona pero con una menor intensidad, por lo que parece como si tan sólo fuera ruido, pero esto indica que la luminiscencia para esta partícula aumenta disminuyendo la longitud de onda del haz que la ilumina. Para 300 y 350 nm nuevamente no hacen reaccionar a las nanopartículas y por lo tanto sólo se observa su comportamiento reflejado, como lo muestra la gráfica 4.35b.

#### 4.4.4.2 Experimento 2

Después de haber analizado de esta manera las diferentes soluciones de nanopartículas, solamente fue seleccionada la muestra Sm 311 ya que fue la única que presentó características especiales que merecen ser analizadas con mayor profundidad. Tal como en el análisis realizado para la reflectancia, se analizará la luminiscencia del sustrato poroso, a continuación se probará su luminiscencia después de haber sido tratado térmicamente y por último con las nanopartículas.

Se hará una gráfica por cada excitación para poder observar y comparar adecuadamente y conservarán el patrón anteriormente visto en reflectancia:

**Negro** : reacción del sustrato sin modificar, sustrato inicial.

**Rojo** : reacción sustrato tratado, depende de cada caso (en algunas gráficas no aparece, dado que no fue tratado).

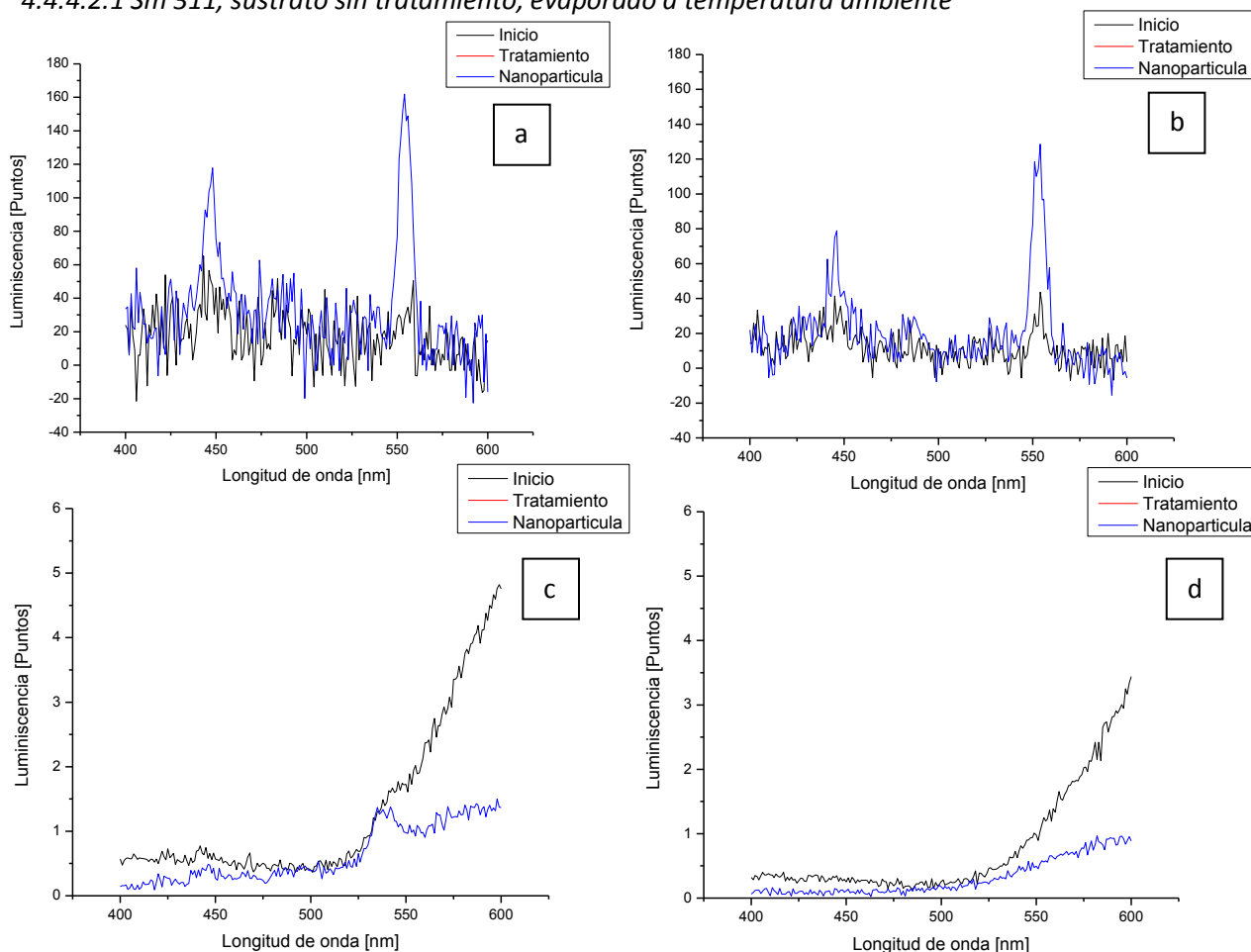
**Azul** : reacción del sustrato con nanopartículas.

De donde se extraerá información sobre el comportamiento de las nanopartículas sobre sustratos con diferentes tratamientos y con las diferentes formas de evaporar la suspensión de biomasa. En este caso se podrán observar como a con cuatro longitudes de onda como el sustrato inicial se comporta, repitiendo el procedimiento con el sustrato después del tratamiento y una vez más con las nanopartículas, dando un espectro amplio de información que servirá como futura referencia para otros trabajos, permitiendo identificar las características únicas presentes como sus interacciones para que sean aplicables a diferentes dispositivos.



Resultados

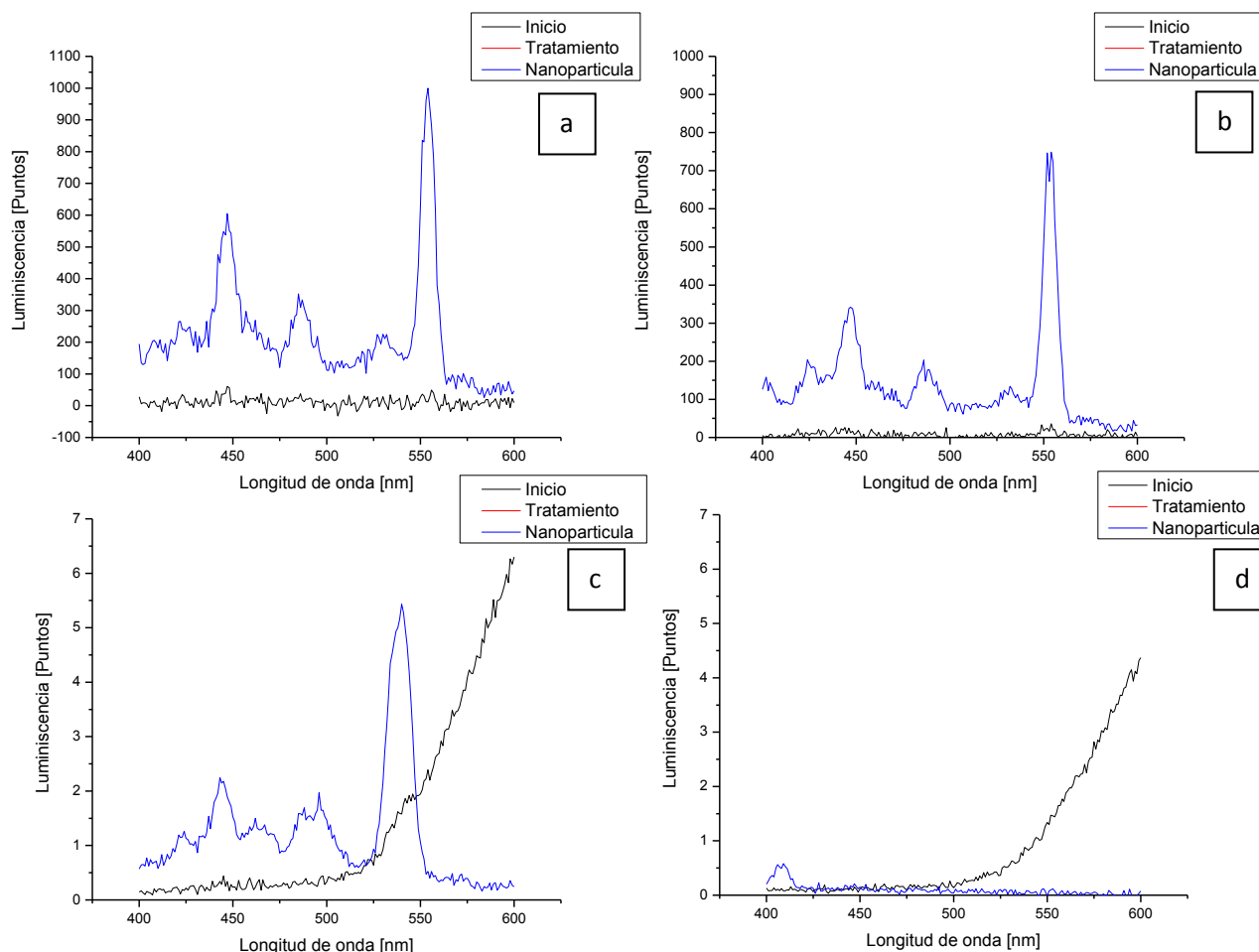
4.4.4.2.1 Sm 311, sustrato sin tratamiento, evaporado a temperatura ambiente



Gráfica 4.36: a)  $\lambda = 190$  nm, b)  $\lambda = 200$  nm, c)  $\lambda = 250$  nm, d)  $\lambda = 300$  nm

Lo que encontramos en la gráfica 4.36a comparando la gráfica inicial con la de nanopartículas es una respuesta alta en luminiscencia con reacción justamente sobre los 550 nm, indicando que es respuesta de las nanopartículas de Samario y no del sustrato. Durante el muestreo aparece una gran cantidad de ruido, provocado por la biomasa ya que al no haber sido eliminada reacciona ante la presencia de luz apareciendo como este tipo de señal, al aumentar un poco más la longitud como lo muestra la gráfica 4.36b se conserva la reacción de luminiscencia en los 550 nm, pero disminuye un poco la respuesta, adicionalmente parte del ruido es omitido, parece ser que deja de reaccionar un poco la biomasa al aumentar la longitud de onda. A partir de 250 nm la respuesta desaparece sólo presentando una señal de ruido, aunque parece como si se quisiera levantar un pequeño pico en los 550 nm, pero es tan pequeña que es despreciable. Para los 300 nm sólo se nota la señal de ruido tanto para el sustrato inicial como aquel con nanopartículas.

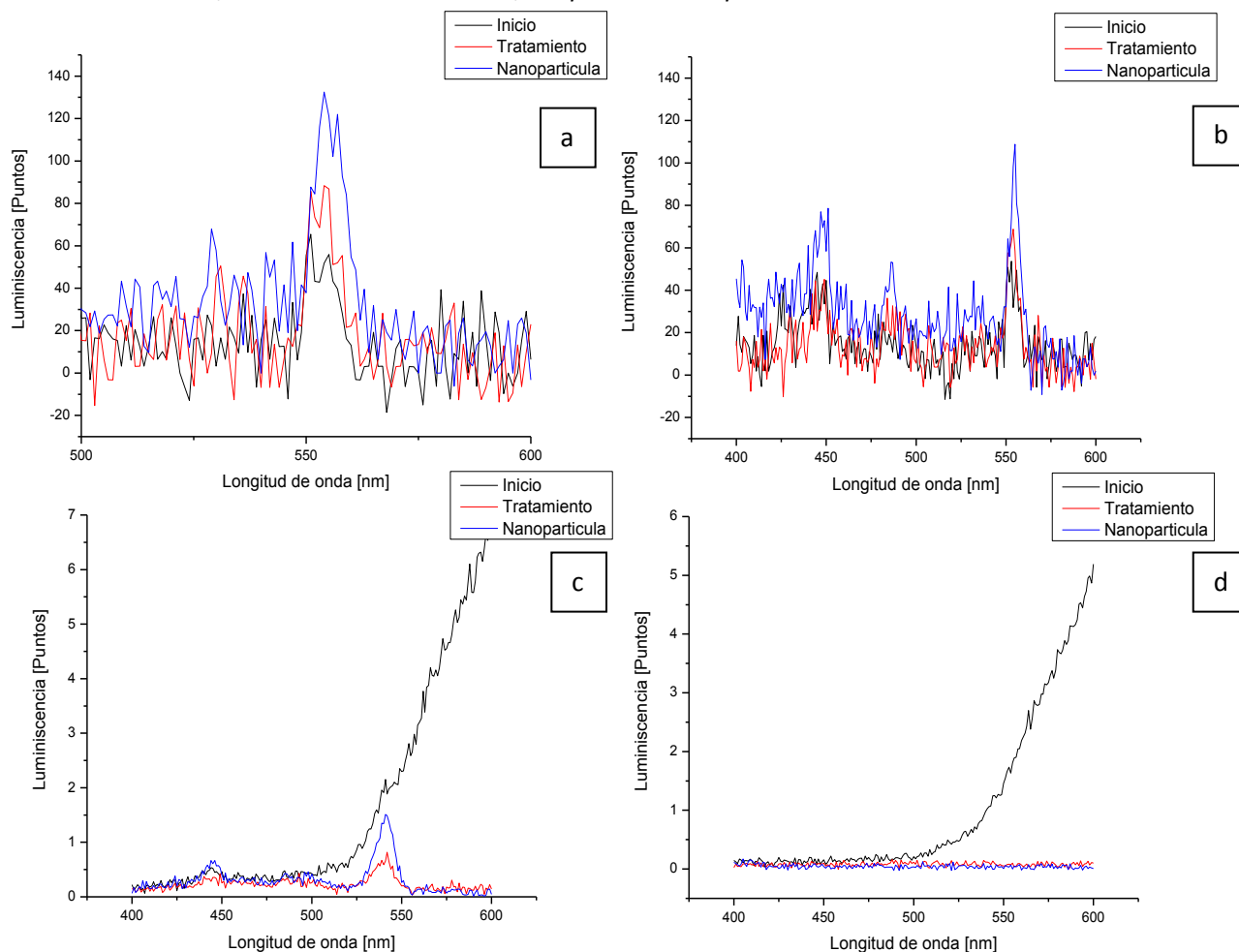
4.4.4.2.2 Sm 311, sustrato sin tratamiento, evaporado a 300°C



Gráfica 4.37 a)  $\lambda = 190$  nm, b)  $\lambda = 200$  nm, c)  $\lambda = 250$  nm, d)  $\lambda = 300$  nm

En este caso localizamos el comportamiento en la gráfica 4.37a es muy similar a la presentada en la 4.36a ya que ambas emplean la misma nanopartícula, pero las condiciones empleadas esta vez son que la nanopartícula es evaporada a 300°C, lo cual provoca que se elimine la biomasa de una manera más específica, provocando que mucha parte del ruido fuera eliminado, además provocó una respuesta más alta, al obtener una mayor cantidad de puntos en luminiscencia justamente en los puntos anteriormente vistos con un pico grande en 550 nm. Al avanzar en las gráficas la 4.37b muestra el mismo comportamiento que la 4.36b pero nuevamente ha sido limpiada de ruido y no solamente eso sino que ha mostrado gran incremento en la luminiscencia como fue el caso anterior, también con pico a los 550 nm. La gráfica 4.37c a diferencia de su predecesora si muestra picos de relevancia, con poca intensidad pero son del mismo tipo a los observados con un pico con un máximo alrededor de los 540 nm. La última gráfica de este cuarteto solamente muestra que a dicha longitud de onda de excitación la nanopartícula y el sustrato emiten luminiscencia.

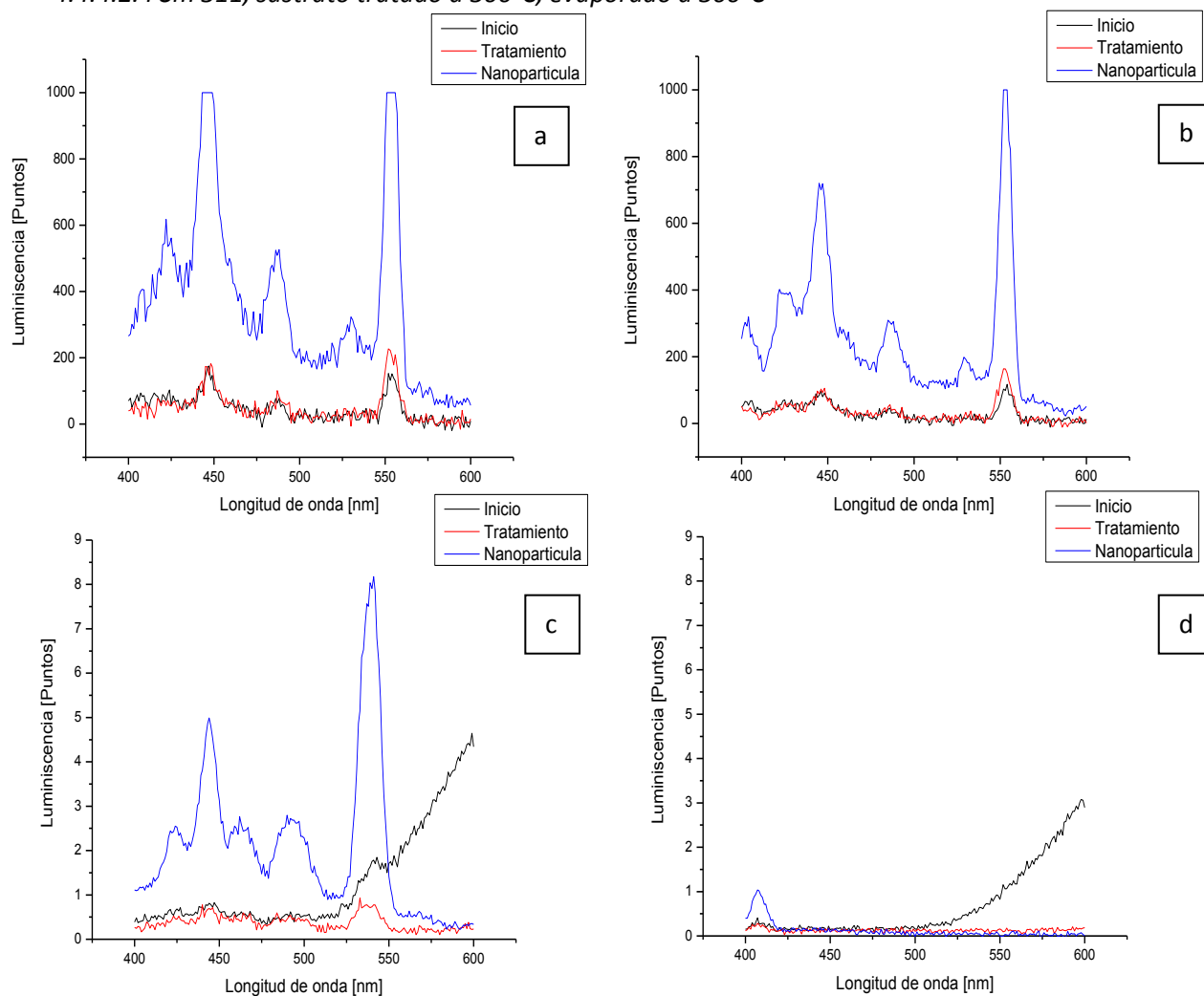
4.4.4.2.3 Sm 311, sustrato tratado a 300°C, evaporado a temperatura ambiente



Gráfica 4.38 a)  $\lambda = 190$  nm, b)  $\lambda = 200$  nm, c)  $\lambda = 250$  nm, d)  $\lambda = 300$  nm

Al analizar la gráfica 4.38a encontramos un comportamiento distinto a los vistos anteriormente, donde tanto el sustrato inicial, como el tratamiento y la nanopartícula generan emisión de luminiscencia, esto posiblemente fue debido a que el sustrato poseía un poco de luminiscencia y los efectos que encontramos son que al tratar el sustrato provoca incremento en dicha propiedad, pero al añadir nanopartículas esto se dispara aún más, sin embargo debido al ruido que posee la señal nos es imposible asegurar dicha afirmación. La gráfica 4.38b muestra un comportamiento similar, donde las tres gráficas muestran la presencia de luminiscencia y a la vez una gráfica es más alta que la otra, lo cual puede indicar amplificación de la señal, pero tienen mucho ruido debido a la biomasa. En la gráfica 4.38c se presenta la pérdida de la luminiscencia debido a la longitud de onda con la que es bombardeada la muestra, pero curiosamente aparece un pequeño pico en la señal del sustrato tratado y encima se encuentra un pico un poco más alto debido a las nanopartículas, esto posiblemente es un indicador que las nanopartículas incrementan esta propiedad en los objetos. La gráfica 4.38d muestra cese de actividad luminiscente debido al tipo de radiación usada.

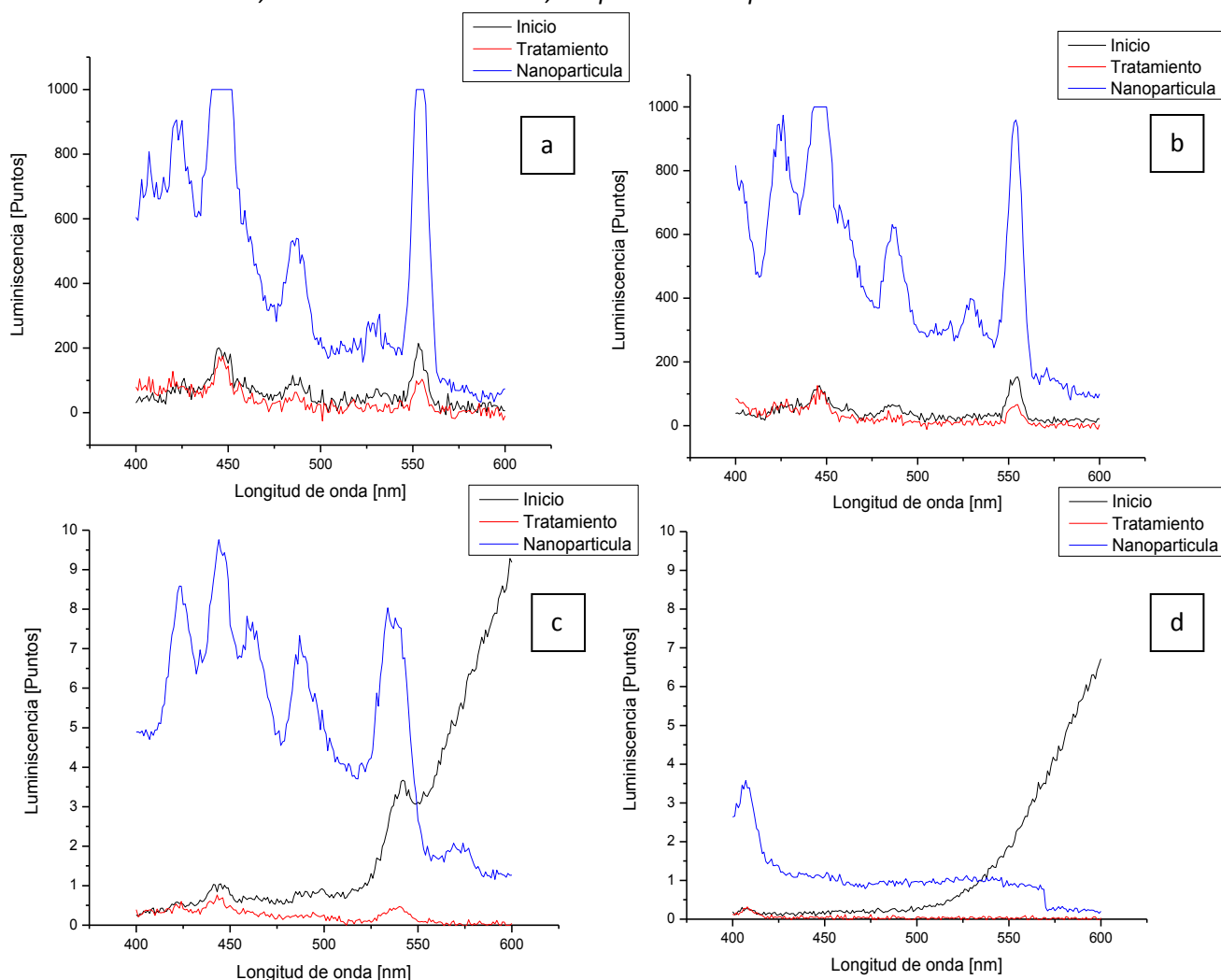
4.4.4.2.4 Sm 311, sustrato tratado a 300°C, evaporado a 300°C



Gráfica 4.39 a)  $\lambda = 190$  nm, b)  $\lambda = 200$  nm, c)  $\lambda = 250$  nm, d)  $\lambda = 300$  nm

En este caso encontramos que la gráfica 4.39a muestra relación con la gráfica 4.38a esperada, ya que al eliminar la biomasa de la muestra a 300°C provocó que la muestra fuera limpiada de manera eficiente, donde se ha generado una clara amplificación de la señal provocada inicialmente por el sustrato, esto se puede ver en las señales que brindan el sustrato inicial y el tratado, además con la evaporación de nanopartículas provocaron una mejor señal de luminiscencia, lo cual indica que entre el sustrato este mejor tratado y la biomasa haya sido retirada correctamente, la luminiscencia es incrementada enormemente, esto se puede observar también en la gráfica 4.39b, adicionalmente la gráfica 4.39c donde se esperaría un claro decremento en la actividad, también presenta luminiscencia, con el mismo tipo de onda en la señal, a menor escala. Al final, la gráfica 4.39d no presenta actividad de luminiscencia.

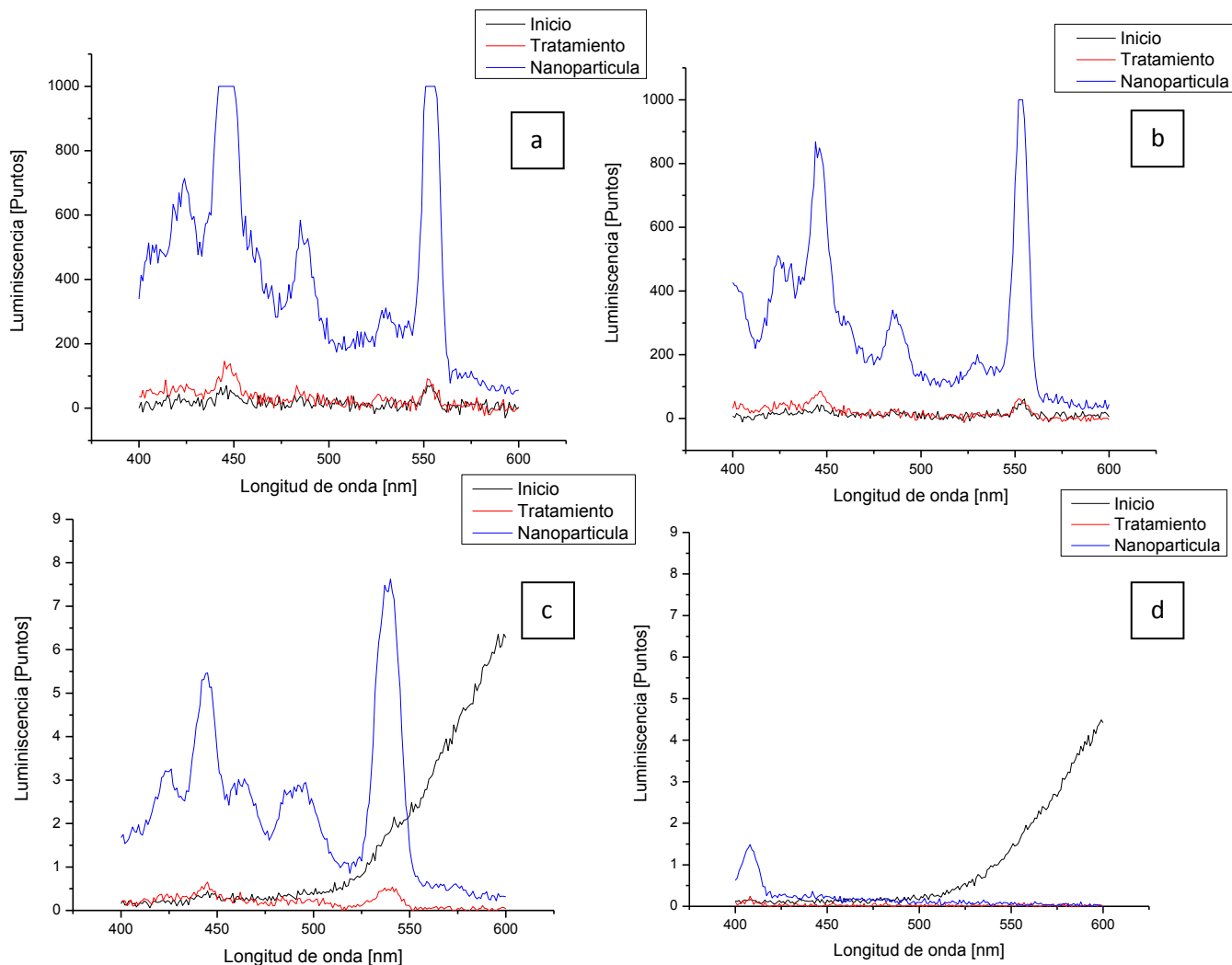
4.4.4.2.5 Sm 311, sustrato tratado a 600°C, evaporado a temperatura ambiente



Gráfica 4.40 a)  $\lambda = 190$  nm, b)  $\lambda = 200$  nm, c)  $\lambda = 250$  nm, d)  $\lambda = 300$  nm

En la gráfica 4.40a encontramos incremento en la actividad luminiscente al mostrar los picos anteriormente vistos, primeramente notamos los picos provocados por el sustrato, donde esta vez el tratamiento ha provocado disminución al comparar el sustrato inicial y el que fue tratado, después al agregar las nanopartículas se provoca un disparo en la luminiscencia este sigue la misma trayectoria que el sustrato provocaba, pero la amplifica excepcionalmente. La gráfica 4.40b muestra el mismo comportamiento, pero comienza a perder definición la trayectoria, eso evoluciona en la gráfica 4.40c, donde tiende a perderse el comportamiento, pero aún mantiene los picos y un poco de luminiscencia aunque a menor escala, hasta llegar al comportamiento mostrado en la gráfica 4.40d, que presenta casi actividad nula, pero a diferencia de las anteriores veces encontramos un poco de comportamiento luminiscente provocado por la degeneración de la trayectoria mostrada en las gráficas anteriores, esto indica que en un sustrato con tal tratamiento hace reaccionar más al material complejo que incluye a las nanopartículas.

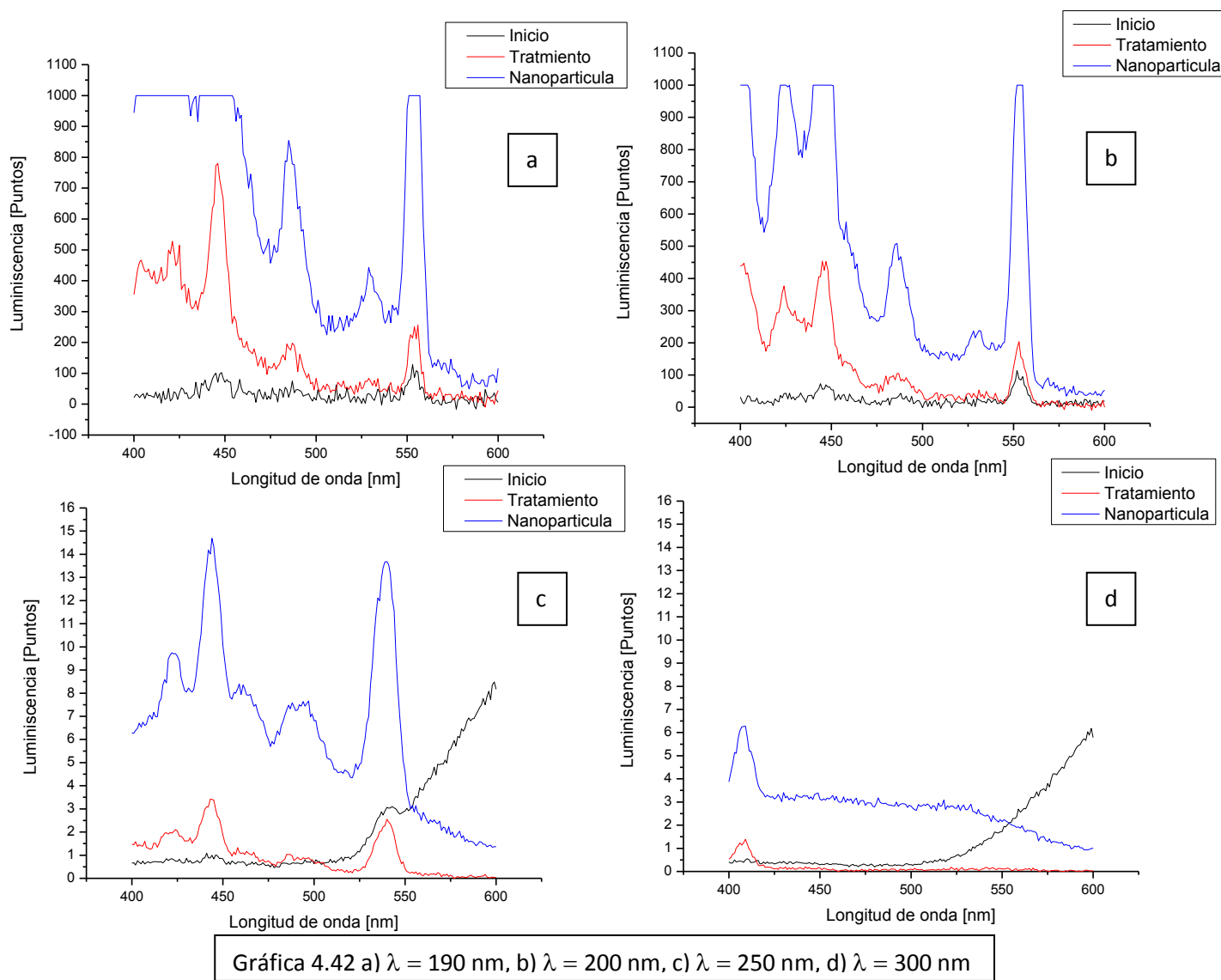
4.4.4.2.6 Sm 311, sustrato tratado a 600°C, evaporado a 300°C



Gráfica 4.41 a)  $\lambda = 190$  nm, b)  $\lambda = 200$  nm, c)  $\lambda = 250$  nm, d)  $\lambda = 300$  nm

Nuevamente encontramos los mismos sustratos tratados, pero esta vez con las nanopartículas evaporadas a 300°C, lo cual provoca cambios importantes, estos son marcados de manera específica en la gráfica 4.41a donde aparece el mismo comportamiento en los sustratos iniciales y tratados que en la gráfica 4.40a pero esta vez la luminiscencia es enorme, tanto que el dispositivo recorta parte de la señal emitida, esto indica claramente que el tratamiento para evaporar la biomasa provoca que las nanopartículas incrementen aun más los efectos luminiscentes. La gráfica 4.41b muestra el mismo efecto provocado por la combinación entre las nanopartículas y su evaporación a 300°C, como es esperado debido a los resultados anteriores, la gráfica 4.41c también muestra comportamiento repetitivo, donde encontramos luminiscencia amplificada proveniente del sustrato tratado y aumentada por las nanopartículas, lo cual dará pauta a los efectos que serán esperados en los siguientes resultados. Por último encontramos el comportamiento mostrado en la gráfica 4.41d donde el efecto de luminiscencia casi es despreciable, aunque también las nanopartículas tratan de amplificar la señal generada por el sustrato tratado.

4.4.4.2.7 Sm 311, sustrato tratado a 900°C, evaporado a temperatura ambiente

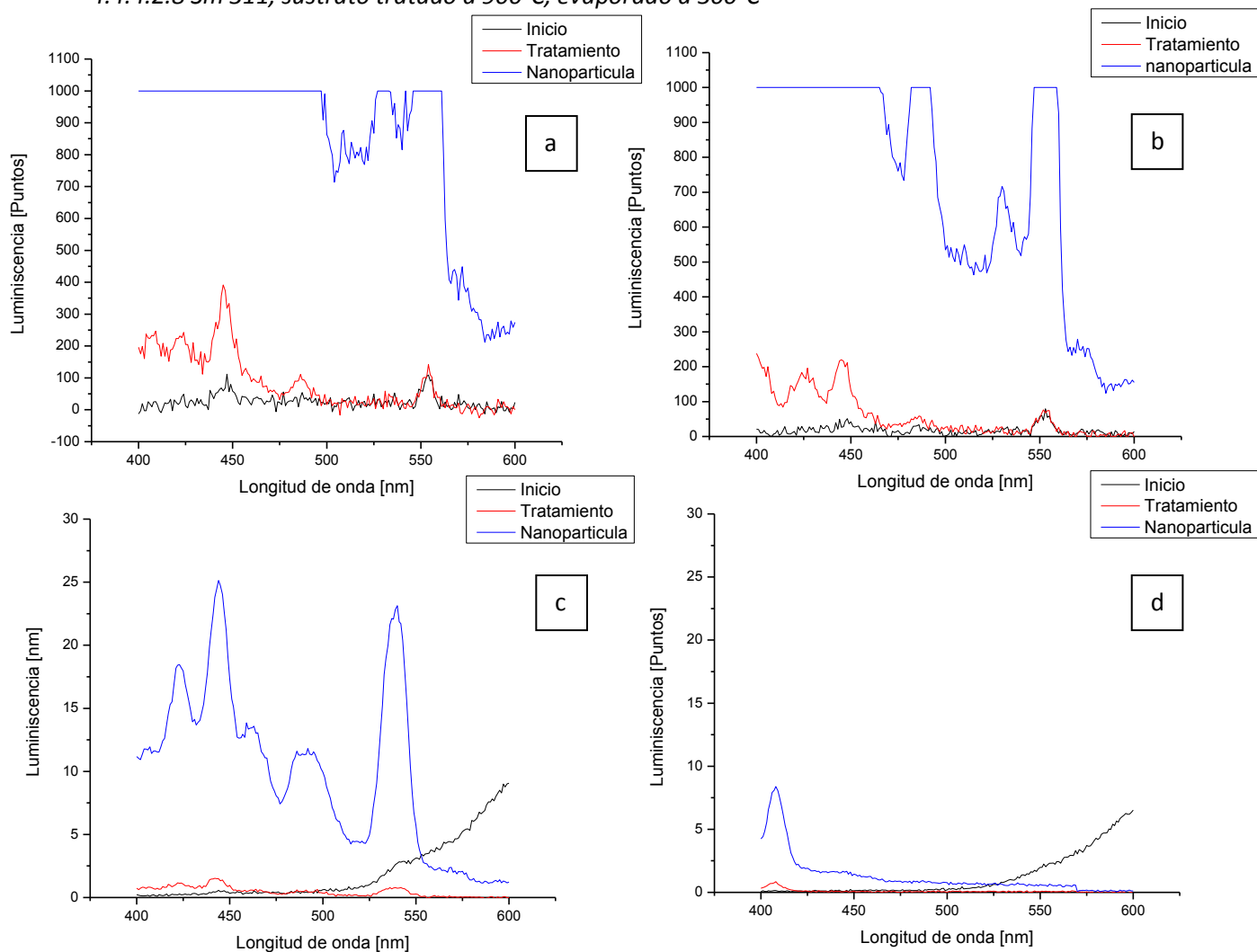


Gráfica 4.42 a)  $\lambda = 190$  nm, b)  $\lambda = 200$  nm, c)  $\lambda = 250$  nm, d)  $\lambda = 300$  nm

La gráfica 4.42a presenta resultados un comportamiento provocado por las nanopartículas, como en los anteriores casos la luminiscencia del sustrato es incrementada considerablemente, lo cual puede decirse que ha sido un incremento paulatino donde el tratamiento del sustrato ha sido un punto crucial ya que la nanopartícula aumenta esta cualidad, esto también se ve reflejado en la gráfica 4.42b la cual tiene también un comportamiento muy importante ya que presenta también la amplificación enorme de la señal provocada por el sustrato tratado, esto también es reflejado en la gráfica 4.42c donde la señal es menor pero más clara ya que en los anteriores casos ha sido deformada debido su gran intensidad. En la gráfica 4.42d encontramos un comportamiento similar a la grafica 4.40d donde los efectos de la biomasa y las nanopartículas aumentan la señal del sustrato tratado, este efecto disminuirá una vez que la biomasa haya sido eliminada por calor.



4.4.4.2.8 Sm 311, sustrato tratado a 900°C, evaporado a 300°C



Gráfica 4.43 a)  $\lambda = 190$  nm, b)  $\lambda = 200$  nm, c)  $\lambda = 250$  nm, d)  $\lambda = 300$  nm

Los efectos mostrados en la gráfica 4.43a son el incremento ya esperado en la gráfica 4.42a, pero esta vez al evaporar la biomasa a 300°C se ocasionó mayor luminiscencia en las muestras tanto así que el dispositivo fue rebasado en su capacidad de análisis truncando la gráfica, esto prueba que la combinación entre las nanopartículas y la temperatura generan incremento en esta propiedad, continuando con el análisis vemos también rebasada la capacidad de la máquina en la gráfica 4.43b aquí vemos también los muy altos niveles de luminiscencia amplificados, asimismo la gráfica 4.43c los presenta también en un nivel menor, pero siguiendo la secuencia de todos los resultados anteriores encontramos que esta es la gráfica con mayores niveles para la longitud de onda 250 nm, lo cual reafirma la teoría que las nanopartículas junto con tratamiento térmico incrementan esta capacidad sobre un sustrato de silicio poroso. En la última gráfica, 4.43d, se encuentra disminuida comparada con la gráfica 4.42d lo que indica que para esta longitud de onda la biomasa amplifica un poco la señal junto con las nanopartículas y el tratamiento térmico que recibió el sustrato.

#### **4.4.5 Discusión: Luminiscencia**

Al observar las características y propiedades que las nanopartículas presentan encontramos diferentes e interesantes resultados, en este caso me centraré en el caso luminiscente. Primeramente al analizar los resultados hallados directamente en las soluciones de las nanopartículas encontramos que todas tienen luminiscencia en mayor o menor medida con un pico localizado alrededor de los 550 nm de longitud de onda, esto es característico de los lantánidos, como fue discutido en el capítulo 2. Esto los hace candidatos para ser indicadores de diferentes proteínas y compuestos orgánicos, sin embargo como previamente se había visto, no conservan durante mucho tiempo esta propiedad además que su intensidad no es tan fuerte como podrían ser otros indicadores. Sin embargo durante el estudio realizado en esta tesis se ha encontrado que las nanopartículas de Sm realizadas en un pH 11 con una concentración  $3 \times 10^{-4}$  mol provocaron una reacción inesperada y muy alta al ser bombardeados con luz ultravioleta con longitudes de onda 190 y 200 nm. A partir de este resultado se tomó la decisión de emplear estas nanopartículas para observar su comportamiento en un sustrato de silicio poroso.

Lo encontrado durante este experimento también fue una gran sorpresa ya que al inicio las nanopartículas de Sm presentaron luminiscencia sin embargo al ir afectando poco a poco el sustrato su comportamiento también se iba modificando, igualmente si la solución de nanopartículas era secada al medio ambiente o en el horno provocaba diferentes comportamientos progresivos, esto se hace presente a través de la secuencia que fue llevada a cabo anteriormente. Cada vez que la nanopartícula era colocada en un sustrato aumentaba su luminiscencia en varios puntos, de tal forma que en un sustrato no tratado ampliaba la luminiscencia pero si no se le evaporaba en el horno, la luminiscencia era menor en aquel horneado, adicionalmente cuanto más temperatura fue usada para tratar el sustrato la nanopartícula amplificaba más el efecto luminiscente encontrado, por lo tanto se encontrará la máxima señal en los sustratos tratados a 900°C. Así de esta manera la señal de los sustratos tratados era modificada ya que las nanopartículas la hacían crecer de manera desproporcionada pero siempre manteniendo los picos de la señales características provocadas tanto por el sustrato tratado y las nanopartículas. Al juntar los factores, se encontró que para incrementar las capacidades luminiscentes es necesario aplicar luz ultravioleta con la menor longitud de onda posible, aplicando tratamiento térmico con la mayor temperatura posible, aplicando nanopartículas de Sm y eliminando la biomasa con alta temperatura para incrementar las propiedades.

## 4.5 Discusión general

A través de este capítulo se ha observado el proceso necesario para caracterizar las nanopartículas iniciando con el tamaño, forma, estructura y constitución llegando hasta las propiedades físicas adicionales no sólo provocadas por el material que las genera sino también aquellas que son inducidas por la forma que están unidos los átomos en diferentes cristales y proporciones atómicas, provocando efectos cuánticos que solo se dan en estas dimensiones tan pequeñas.

Es necesario indicar que este procedimiento fue todo un éxito ya que se pudieron sintetizar en casi todos los pH nanopartículas de Gadolinio y Samario, cada una fue expuesta con mayor amplitud durante este capítulo ya que existe prueba contundente en las micrografías expuestas, estas fueron generadas a través del proceso de biorreducción y se emplearon las sales para este caso  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  correspondientes a los dos elementos empleados.

Primeramente, el Gd tuvo una muy buena respuesta ante la formación de las nanopartículas, ya que aunque en el pH 5 se encontraron pocas fueron de un tamaño entre los 7 – 8.9 nm de diámetro, con muy poca coalescencia asimismo presentaron estructura cristalina hexagonal simple, con cristales de Gd y  $\alpha$ -Gd principalmente, sin embargo también encontramos cristales cúbicos simples de  $\beta$ -Gd y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , también encontramos poca presencia de biomasa en torno a las nanopartículas. El pH 7 muestra que la producción se ha incrementado considerablemente ya que existe gran densidad de nanopartículas en las micrografías tomadas, encontrando que su tamaño promedio es de 3 – 3.9 nm de diámetro, con poca coalescencia encontrando que forman cristales principalmente cúbicos simples de Gd, encontrando un menor número de cristales hexagonales simples de Gd y unas pocas formaciones de cristal cúbico simple de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , esta vez encontramos mayor concentración de biomasa en el entorno de formación. El pH 8 muestra gran cantidad de nanopartículas con mayor coalescencia que los casos anteriores, mostrando su tamaño promedio de nanopartículas siendo 2.5 – 3.9 nm de diámetro, la presencia de la biomasa se ha incrementado dificultando la toma de imágenes, sin embargo fue posible detectar que formaron cristales principalmente estructuras cúbicas simples y hexagonales simples de Gd, encontrando también cristales cúbicos simples de  $\beta$ -Gd, hexagonales simples de  $\alpha$ -Gd y unas pequeñas formaciones cúbicas simples de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . El pH 9 tuvo gran coalescencia lo cual formó cúmulos de nanopartículas en zonas cristalinas e inclusive fueron encontrados Moires provocados por el empalme de zonas cristalinas todo rodeado por gran cantidad de biomasa, aún así fuimos capaces de encontrar nanopartículas aisladas cuyo tamaño promedio oscilaba entre 4 – 5.9 nm de diámetro igualmente las formaciones cristalinas revelaron que estaban constituidas por cristales hexagonales simples de  $\alpha$ -Gd y Gd encontrando esta vez no se formaron óxidos de Gd. El pH 10 muestra producción mucho mayor que los anteriores casos, con diferentes imágenes donde muestra partículas pequeñas con un tamaño promedio de 3 – 4.4 nm adjuntamente se encuentran zonas cristalinas provocadas por la coalescencia de las nanopartículas lo cual demuestra la dualidad de esta muestra, en ambos casos encontramos la estructura de las nanopartículas principalmente formaciones cúbicas simples de  $\beta$ -Gd y Gd, algunas hexagonales simples de  $\alpha$ -Gd y Gd adicionando unas pocas cúbicas simples de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y la biomasa se encuentra muy presente en todas las imágenes pero deja vislumbrar adecuadamente las partículas formadas. El pH 11 mostró

la mayor producción de nanopartículas de todas las muestras lo cual se debe a su densidad encontrando poca coalescencia pero se mantienen en grupos bastante claros, estas nanopartículas tienen un tamaño promedio de 4.4 – 5.4 nm de diámetro todas con suficiente biomasa en su entorno para formar las nanopartículas, encontrando que su estructura cristalina es principalmente hexagonal simple de  $\alpha$ -Gd, con algunos cristales de Gd cúbico simple, Gd hexagonal simple y nuevamente presenta trazas de  $Gd_2O_3$  cúbico simple. El pH 13 mostró formación de grandes cúmulos de Gd sobre biomasa lo cual fue detectado por medio del EDS pero concretamente no formó nanopartículas apreciables, por lo tanto es posible decir que el pH 13 es desfavorable para la formación de nanopartículas de Gd.

Seguidamente, el Samario tuvo mejor respuesta ante el método de biorreducción ya que desde el pH 5 mostró mayor producción y calidad de nanopartículas, presentado poca biomasa en su entorno pero mayor coalescencia ya que comienzan a formar zonas cristalinas, las partículas individuales tienen un tamaño promedio de 3 – 3.9 nm lo cual indica que son partículas muy pequeñas y su estructura cristalina es principalmente formada por cristales de hexagonales simples de Sm a su vez presenta cristales de SmO cúbicos. El pH 7 presenta una muy grande coalescencia provocando cúmulos de nanopartículas generando grandes zonas cristalinas, pero también existen partes donde las partículas se encuentran un poco dispersas sobre el medio donde se pudieron medir obteniendo que su tamaño promedio se encontraba entre los 3 – 4.9 nm, todas estas se encuentran envueltas en biomasa pero permite ver las estructuras cristalinas que lo forman principalmente cristales hexagonales simples de Sm, pero al mismo tiempo fueron formados también de Sm ortorrómbico y de dos óxidos SmO cúbico y  $Sm_2O_3$  cúbico. Algo adicional que tuvo el pH 7 fue que generó fulerenos a partir de las nanopartículas sintetizadas, las cuales sirvieron como semillas para generar estructuras mayores, fueron acumulando capas y capas de átomos de carbono con lo cual les da apariencia de grandes cebollas en este mundo nanométrico, dichas fueron provocadas por la agregación de la capa de carbono de la rejilla y parte de la biomasa junto con la interacción del haz de electrones del microscopio, el cual brindó la energía suficiente para iniciar y provocar la reacción que las formó. El pH 8 mostró tener gran calidad en sus nanopartículas con buena coalescencia pero sin formar cúmulos, con tamaño promedio de 4 – 5.4 nm y la biomasa que las envuelve no provoca interferencia por lo que es fácil observar los cristales que las forman para este caso Sm hexagonal simple principalmente, con una fracción de Sm ortorrómbico y cristales cúbicos de SmO. El pH 9 presentó mayor cantidad de producción de nanopartículas conservando parte de la calidad encontrada en aquellas realizadas en pH 8, se muestran únicamente partículas individuales pero en grandes cantidades envueltas en biomasa, con tamaño promedio de 3.5 – 4.9 nm y las estructuras que las forman son Sm hexagonal simple y  $Sm_2O_3$  cúbico. El pH 10 tiene de las más altas coalescencias al mostrar grandes grupos de nanopartículas en un aumento relativamente grande, pero al acercarnos encontramos que no están unidos sino que son un montón de nanopartículas de tamaño 2 – 3.4 nm de diámetro, el promedio del diámetro más bajo dentro de todas las nanopartículas formadas, lo cual indica la capacidad de formación en este medio con biomasa, además encontramos que los cristales formadores son principalmente Sm hexagonal simple, con algunos cristales de Sm ortorrómbico y así como cristales cúbicos de SmO y  $Sm_2O_3$ . El pH 11 muestra gran cantidad de nanopartículas más que su antecedente el pH 10 con un tamaño medio de 3 – 4.4 nm, presenta gran cantidad de biomasa lo cual dificultó el tomar micrografías de mejor resolución pero se puede asegurar que

también tiene las mismas estructuras cristalinas que el pH 10, siendo predominantemente Sm hexagonal simple con trazas de Sm ortorrómbico así como SmO y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adicionalmente el EDS indica la presencia de Sm lo cual corrobora el esta aseveración.

Lo que encontramos es que dependiendo del pH se obtienen resultados diferentes, si se desea obtener la mayor cantidad de nanopartículas encontramos que en el Gd se debería usar el pH 10 ó 11, además estas comparten que tienen la mejor calidad de nanopartículas, pero si se desea encontrar Moires y formaciones grandes cristalinas deberían usarse pH 7, 8 ó 9. Debe evitarse el pH 13 ya que para esta concentración de sal no genera nanopartículas, el pH 5 puede ser empleado pero se obtendrán nanopartículas grandes. Para el Sm si deseamos encontrar la mayor cantidad de nanopartículas se deben emplear los pH 10 o 11, las cuales tienen muy buena calidad pero aquellas que tienen la mejor calidad son aquellas localizadas en los pH 8, ya que se puede observar claramente sus estructuras aunque son un poco grandes, el pH 5, 7 y 9 tienden a tener mayor coalescencia pero adicionalmente el pH 7 ofrece la oportunidad de generar fulerenos con facilidad.

Avanzando hacia las propiedades ópticas encontramos que afectan tanto la reflectancia como la luminiscencia, la primera hace referencia a la capacidad de reflejar luz, al colocar las nanopartículas sobre superficies de silicio poroso, donde se encontró que las nanopartículas provocan efectos opuestos a la oxidación de las placas de silicio. Inicialmente fueron medidos los efectos que tenía la luz en un espectro de 190 a 3000 nm al ser hecho incidir sobre la placa de silicio donde esta medición serviría como base ante las demás respuestas, después se trataron térmicamente los sustratos donde los efectos de las nanopartículas serían estudiados, ahí se identifico que entre más temperatura hubiera sido usada para el tratamiento más la onda reflejada se desplazaba hacia la zona del ultravioleta comparándolo con la medición de referencia, esto indica cambios en las propiedades del sustrato que para este caso mostraba que se había formado óxidos de silicio. A continuación se analizaron los efectos de cuatro nanopartículas (Gd 305, Sm 305, Gd 311 y Sm 311) en ocho casos posibles mostrados con anterioridad.

Los efectos de reflectancia mostrados en el Gd 305 fueron progresivos, primero encontramos los efectos mostrados sobre sustratos no tratados térmicamente encontramos que se ha desplazado hacia la zona de los rojos el sustrato que se dejó secar a la intemperie mientras que aquel que fue expuesto a calor para eliminar la biomasa provocó desplazamiento hacia la región de azul, ya que el efecto del calor fue mayor que el presentado por la biomasa. En los sustratos tratados a 300°C encontramos nuevamente que después de agregar las nanopartículas sobre el sustrato que se dejó evaporar a la intemperie provocó cambio de dirección de la reflexión hacia el rojo mientras que para aquel que fue expuesto a calor para retirar la biomasa se notó que nuevamente se movió hacia el azul pero en menor medida. En los sustratos tratados a 600°C en sustrato que se dejó evaporar al medio ambiente se encontró que sí se desplazó la onda de luz reflejada hacia los rojos pero relativamente poco y en el que se usó calor para retirar la biomasa encontramos un comportamiento muy similar. En los sustratos tratados a 900°C encontramos primero un cambio en las ondas reflejadas provocadas por el tratamiento térmico, a continuación se observan los efectos causados por estas nanopartículas, donde el sustrato que fue dejado evaporar al medio ambiente mueve un poco hacia el rojo la onda amplificándola al mismo tiempo y en el usado calor

para retirar la biomasa se conservó casi igual que el efecto provocado por la temperatura pero con un pequeño desplazamiento relativo hacia la zona del rojo.

Los efectos de reflectancia mostrados en el Sm 305 fueron muy parecidos a los mostrados por el Gd 305, donde en los sustratos no tratados térmicamente nuevamente en el que se dejó secar al medio ambiente encontramos un desplazamiento fuerte hacia la zona del rojo con disminución en la reflectancia y en aquel que fue usado calor para eliminar la biomasa se muestra desplazamiento hacia el azul pero éste fue más pequeño que el presentado en el Gd 305. En los sustratos tratados a 300°C se encontró que el sustrato donde se dejó evaporar al medio ambiente eliminó los efectos provocados por el tratamiento térmico del sustrato y para el que se usó calor para eliminar la biomasa mantuvo exactamente las mismas propiedades ópticas. En los sustratos tratados a 600°C se encontró en la muestra que se dejó evaporar a medio ambiente trató de suprimir un poco de los efectos provocados por el tratamiento térmico moviéndose hacia el rojo mientras tanto el que fue secado en el horno trata de rectificar los efectos causados por el tratamiento térmico, casi lográndolo. En los sustratos tratados a 900°C encontramos que en ambos casos corrigen parte del efecto causado por el tratamiento térmico, aunque se nota más claramente el desplazamiento en el evaporado al medio ambiente y el del horno sigue el patrón provocado por el tratamiento pero moviéndolo hacia el espectro del rojo.

Los efectos de reflectancia mostrados en el Gd 311 fueron especiales ya que dependían del nivel de oxidación del sustrato, comenzando con los sustratos no tratados térmicamente encontramos la misma secuencia que en las muestras anteriores donde el sustrato donde se dejó evaporar al medio ambiente su reacción con las nanopartículas fue desplazar el espectro hacia la zona del rojo mientras que para el sustrato que se dejó secar en el horno encontramos que se había desplazado hacia la zona del azul. Ahora bien a partir de este momento donde se usaron sustratos tratados térmicamente, esta situación cambió ya que para sustratos tratados a 300°C para ambos casos el efecto producido por el tratamiento era suprimido e incluso rebasado por el efecto causado por las nanopartículas la única diferencia entre ambos era la amplitud de la señal reflejada ya que en el caso del evaporado al medio ambiente era más amplia que la secada en el horno. Para sustratos tratados a 600°C encontramos el mismo efecto donde se suprime el efecto óptico causado por la oxidación del sustrato rebasándolo, igualmente muestra el comportamiento que para el sustrato secado al medio ambiente la amplitud de onda es mayor que para el secado por medio de calor. En los sustratos tratados a 900°C también encontramos un gran nivel de supresión de los efectos causados por el tratamiento, pero esta vez el efecto de la oxidación fue mayor que el efecto de las nanopartículas donde las partículas secadas al medio ambiente y mediante calor se comportaron casi iguales pero con la diferencia que la secada al horno esta vez presentó una tendencia mayor al desplazamiento del rojo.

Los efectos de reflectancia mostrados en el Sm 311 fueron especiales igualmente que el Gd 311 también dependían de la oxidación del sustrato, comenzando con los sustratos no tratados encontramos que las nanopartículas de Sm provocaban un efecto similar al causado por el horno después de haber colocado las nanopartículas, por lo que se encontraron comportamientos similares entre las que fueron secadas al medio ambiente y en las que fue usado calor, aunque las nanopartículas que fueron metidas en el horno provocaron que hubiera un desplazamiento menor hacia el azul. En los sustratos tratados a 300°C los efectos del tratamiento térmico también se

veían altamente disminuidos, para ambos casos, pero analizando más detenidamente el evaporado al medio ambiente tuvo mayor efecto que el horneado. En los sustratos tratados a 600°C se nota claramente que tuvo una mejor supresión de los efectos causados por el tratamiento térmico, esto fue casi idéntico para ambos casos. Para finalizar encontramos a los sustratos tratados a 900°C, donde vemos que los efectos del tratamiento sobrepasan a los de las nanopartículas, pero nuevamente estas tratan de regresar la señal de luz a su punto original, notando un mayor desplazamiento en el sustrato horneado para retirar la biomasa.

Continuando con las propiedades tenemos a la luminiscencia, la cual fue analizada en todas las muestras en solución para detectar si requerían mayores estudios, aunque todas presentaban un poco de efecto a los 550 nm de respuesta, las que más resaltaron fueron las nanopartículas de Sm 311, las cuales mostraban una gran reacción después de haber sido excitadas con longitudes de onda entre 190 – 250 nm. Inmediatamente de ser identificadas se realizaron análisis en paralelo a los sustratos que serían usados para medir la reflectancia, donde se midió la luminiscencia emitida por el sustrato inicial y el mismo después de haber sido tratado, por medio de cuatro longitudes de onda de excitación (190, 200, 250 y 300 nm).

Después a cada sustrato con nanopartículas de Sm 311 fue revisada la luminiscencia con las mismas longitudes de onda de excitación, lo que fue encontrado es un comportamiento progresivo ya que a partir de los sustratos no tratados encontramos que la luminiscencia es aumentada en especial para las longitudes de onda de excitación 190 y 200 nm pero para el sustrato que fue secado en el horno encontramos que aumentaba aún más, mientras tanto en los sustratos tratados a 300°C la luminiscencia en la muestra evaporada al medio ambiente se muestra interferencia probablemente debido a la biomasa pero en evaporado en el horno encontramos que se ha incrementado mucho esta propiedad, avanzando encontramos en los sustratos tratados a 600°C que este crecimiento se acrecentó en gran medida, tanto que comienza a salirse de la escala, esto continua de esta manera hasta los sustratos tratados a 900°C, donde llega su crecimiento al límite especialmente en el sustrato donde la biomasa fue retirada por medio de calor.

Las propiedades más notables en reflectancia que fueron encontradas son las presentadas por las nanopartículas que provocan efectos opuestos a la oxidación de las placas de silicio, de tal suerte que en especial una nanopartícula en específico de Gd generada por medio de pH 11 lograba contrarrestar ópticamente los efectos del óxido provocado sobre la placa de silicio asimismo un comportamiento similar se observó en las partículas de Sm formadas en pH 11, pero estas al inicio oxidan un poco el material, también podrían ser usadas para superficies que requieran reflejar cierto tipo de señales, todo dependiendo de la longitud de onda deseada, adicionando la luminiscencia del Sm en pH 11 encontrando que las nanopartículas amplificaban las señales de luminiscencia del material y entre más oxidado el material estuviera mayor era la respuesta que las nanopartículas provocaban. Cabe resaltar que fue necesario excitar las nanopartículas con luz UV con longitudes de onda entre 190 a 200 nm para que se pudiera observar estos resultados ya que a los 250 nm aún conservaban parte de esta luminiscencia pero a una escala mucho menor y a los 300 nm aparentaba desaparecer, pero en cada caso la señal obtenida después de haber



colocado las nanopartículas era mucho mayor que la inicial o la provocada por los tratamientos térmicos que el sustrato sufría.

Al relacionar todos los resultados encontramos que el pH 5 para ambos casos así como el 13 para el Gd no son muy aptos para obtener nanopartículas de la mejor calidad para esta concentración de sal, recordando que se usó  $3 \times 10^{-4}$  mol, ya que aunque en el pH 5 si se lograron sintetizar nanopartículas no fueron tantas como en los demás casos y el pH 13 no pudo sintetizar nanopartículas. Para los pH 7 ,8 ,9 y 10 encontramos una excelente producción para ambos elementos, con el caso especial del pH 7 para el Sm donde además se produjeron fullerenos, son excelentes pH para la síntesis aunque no fueron estudiadas más propiedades, adicionando que el pH 10 para los dos elementos sus resultados son muy parecidos al pH 11 por lo que se desearía saber si presentan también luminiscencia y reflectancia, este proceso debería de ser retomado para poder encontrar algunas otras características que podrían ser útiles. Finalmente encontramos al pH 11, el cual mostró para el Gd y Sm propiedades similares pero diferentes como fue la reflectancia para el Gd así como la reflectancia y luminiscencia para el Sm, de las cuales podrán encontrar posibles aplicaciones.

## 5 Conclusiones y perspectivas

### 5.1 Introducción

En este último capítulo se hará un recuento de los capítulos anteriores, para poder cerrar este trabajo se indicará que se realizó, las complicaciones encontradas durante el proceso de investigación y experimentación, mostrando que se realizó lo propuesto en la hipótesis, también se mostrará cuáles son las condiciones para que se cumplan estos resultados, asimismo se mostrarán las capacidades de síntesis, los tamaños de las nanopartículas, las estructuras obtenidas y la influencia del tamaño sobre las características ópticas de las nanopartículas. Adicionalmente, se brindarán perspectivas de trabajos futuros que podrán realizarse con esta tesis como base gracias a las propiedades de síntesis y ópticas encontradas. También se indicará el conocimiento ganado a través de este trabajo indicando las herramientas aprendidas, los profesionistas que serían agradables de tratar como colegas así como su porqué también se mostrarán algunas de las vertientes que podrían ser desarrolladas. Finalmente, se comparará con otros trabajos para afirmar que este trabajo es viable y se mostrará lo que aporta este trabajo en comparación con aquellos existentes.

### 5.2 Resumen de las actividades realizadas

Durante este trabajo se usó el proceso de biosíntesis o biorreducción el cual emplea agentes biológicos, como en nuestro caso la alfalfa, que provocan una reducción de metales iónicos a metales “cero” o con carga neutra con lo cual provoca que se vayan aglomerando en nanopartículas las cuales van siendo constituidas átomo por átomo hasta alcanzar el tamaño apropiado, esto depende del medio, el agente, la temperatura, el metal a sintetizar y otros factores que aun no han sido bien determinados. La alfalfa se limpia para eliminar cualquier rastro de contaminación. Una vez limpia hace una disolución del metal a sintetizar a partir de una sal metálica empleando la concentración molar deseada, para este trabajo  $3 \times 10^{-4}$  mol. A continuación se activa al agente biológico mediante fuerza sónicas y fuerza centrífuga, para después modificar el pH del medio para obtener diferentes resultados, después se agrega la disolución de sal metálica, finalmente se separa la disolución de las nanopartículas de la mayor parte de biomasa posible.

Una vez terminada la biosíntesis las nanopartículas se prepararon rejillas con una gota de disolución para poder observar el en microscopio electrónico con lo cual se pudo identificar el tamaño, estructura, formación y composición.

A continuación se seleccionaron cuatro disoluciones de nanopartículas diferentes, dos por cada elemento, para ser estudiadas ópticamente mediante estudios de reflectancia y luminiscencia. La reflectancia es el efecto de reflejar la mayor cantidad de luz posible usando como referencia un espejo, como tal esta propiedad es intrínseca de todos los objetos. La luminiscencia es el efecto de

emitir luz de una frecuencia en específico después de que el material ha sido excitado por medio de una fuente externa, este efecto es presentado por compuestos orgánicos en general, sin embargo los lantánidos también llegan a presentarlo en ciertos casos, por lo tanto era posible encontrar esta propiedad en alguna de las partículas sintetizadas.

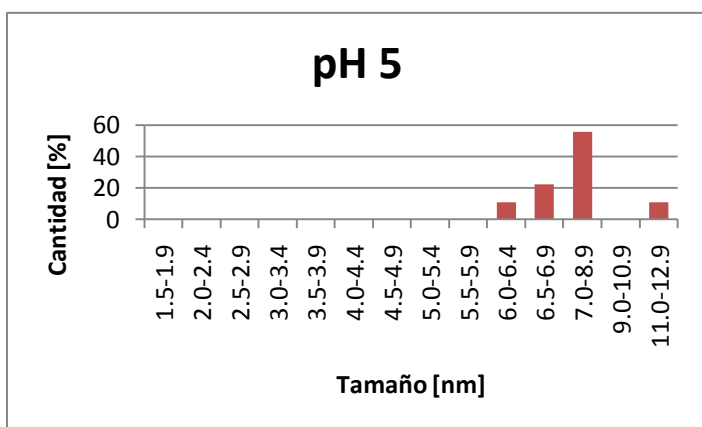
Algunos de los problemas enfrentados en la síntesis fueron las cantidades tan pequeñas de sales metálicas empleadas para la disolución ya que era tan pequeña que se dificultaba medirla, sin embargo a la vez es un punto bueno por que usa muy poco material para sintetizar una gran cantidad de nanopartículas. Una de las más grandes dificultades es la disponibilidad del equipo de microscopía electrónica ya que estos dispositivos tienen una alta sensibilidad a la humedad por lo que la muestra debe estar completamente seca, procurando ser liofilizada para eliminar toda el agua que contenga la muestra o el microscopio podrá descomponerse provocando retrasos en la caracterización. Otra dificultad encontrada fue la manipulación de los sustratos de silicio poroso ya que la zona porosa era muy sensible, no podía ser tocada ya que los poros podrían ser arruinados y por lo tanto la muestra se desperdiciaba. Por último, en espectrómetro es necesario tener cuidado al calibrarlo con el espejo, ya que de eso dependerán las futuras lecturas.

### **5.3 Verificación de la hipótesis**

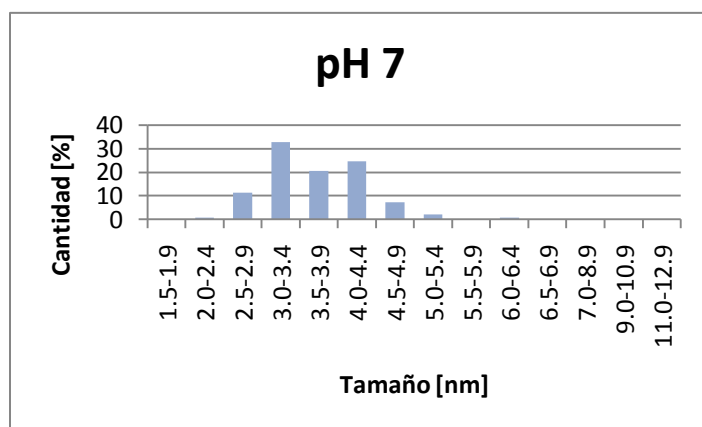
Tal como se había expuesto en la hipótesis por medio del método de biorreducción se obtuvieron nanopartículas de Gadolinio y Samario en los pH 5, 7, 8, 9, 10 y 11, en todos se mostró la existencia de nanopartículas de diferentes tamaños, todas de forma esférica con tamaños que oscilan entre los 2 – 10 nm de diámetro, lo cual implica que tienen diversas propiedades y presentarán efectos cuánticos, asimismo se descubrió que para pH más altos como el 13 la formación de nanopartículas no es posible lo cual hace descartar este pH para esta concentración de sal metálica. También cuentan con estructuras atómicas cristalinas particulares lo cual les otorgarán diferentes propiedades, adicionando se encontraron propiedades ópticas en algunas de estas partículas por lo que podrán ser aplicadas en diversas ramas de la ciencia y la industria, únicamente hay que establecer para cuales serían más adecuadas.

## 5.4 Resultados de la tesis

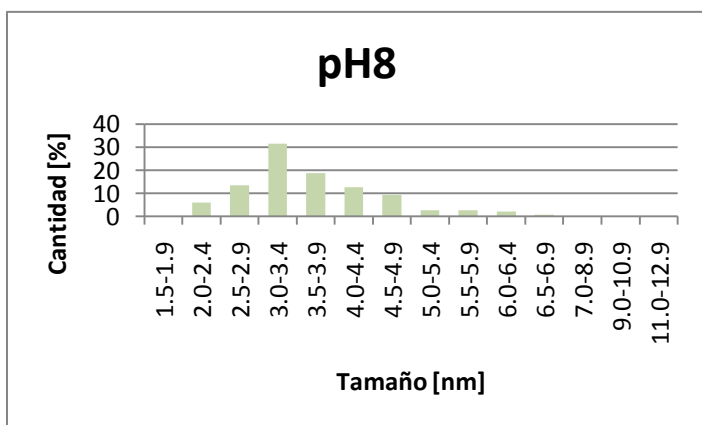
La producción de nanopartículas dependía de cada pH, sin embargo se demostró en el Gd que del pH 5 al 11 se pudieron sintetizar nanopartículas de tamaño muy pequeño eso se puede observar más claramente en las gráficas 5.1 – 5.6, donde se muestra cada proporción del tamaño obtenido de las nanopartículas correspondientes explícitamente, tomado del capítulo 4, sección 3.1.8. Aquí encontramos una muestra representativa donde se procuró tener al menos 150 nanopartículas medidas, lo cual nos da un reflejo confiable del tamaño que presentaron, los tamaños varían dependiendo del pH pero todos varían entre los 1.5 – 12.9 nm, indicando que es un método generador de partículas sumamente pequeñas lo cual lo hace perfecto para aplicaciones en dispositivos de alta tecnología ya que entre más pequeñas las partículas diversas propiedades se van revelando.



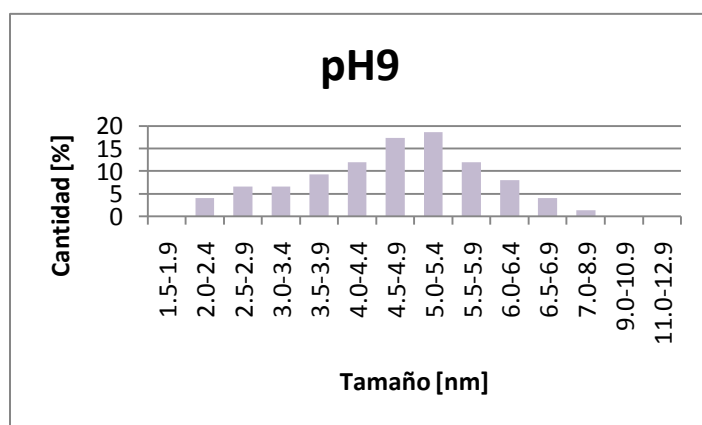
Gráfica 5.1: Distribución de tamaño de nanopartículas de Gd 305



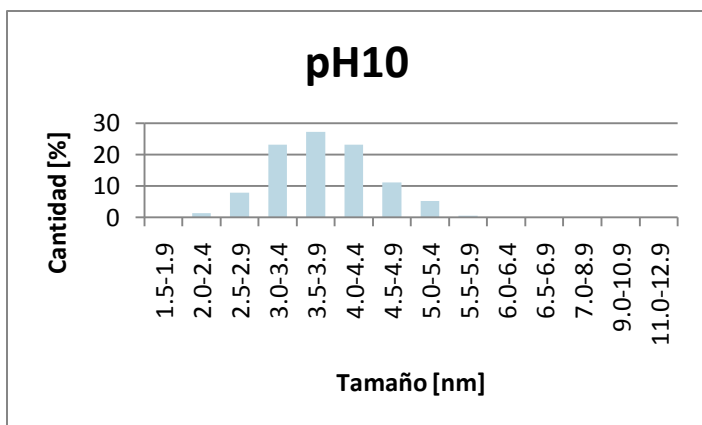
Gráfica 5.2: Distribución de tamaño de nanopartículas de Gd 307



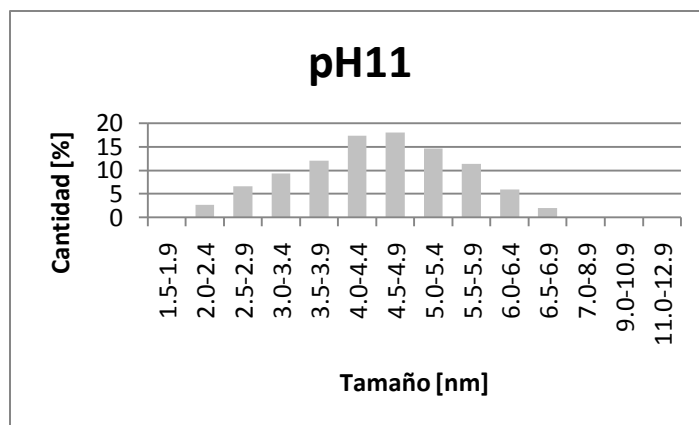
Gráfica 5.3: Distribución de tamaño de nanopartículas de Gd 308



Gráfica 5.4: Distribución de tamaño de nanopartículas de Gd 309



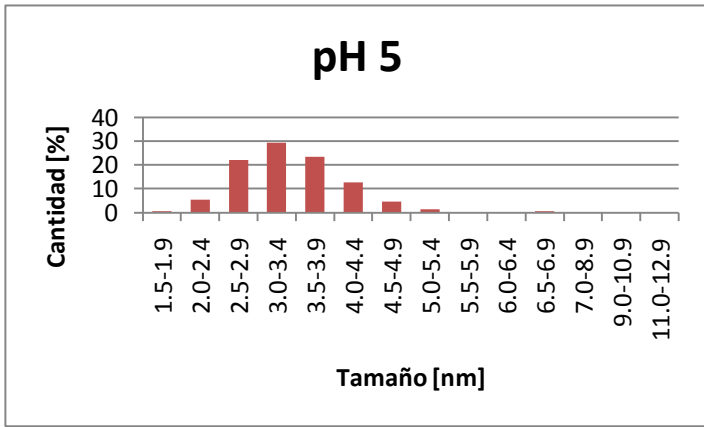
Gráfica 5.5: Distribución de tamaño de nanopartículas de Gd 310



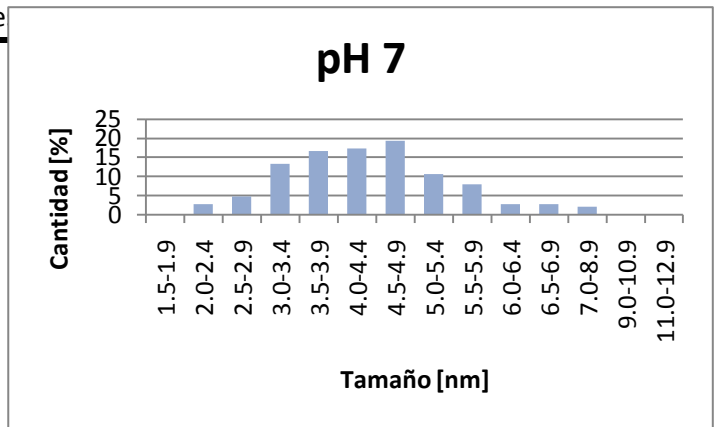
Gráfica 5.6: Distribución de tamaño de nanopartículas de Gd 311

Analizando la estructura atómica muestra por muestra encontramos el pH 5 formación de cristales de  $\alpha$ -Gd hexagonales simples, Gd hexagonales simples y la presencia de  $\beta$ -Gd cúbico simple y  $Gd_2O_3$  cúbico, el pH 7 se encontraron dos tendencias en formación de cristales Gd cúbico simple y Gd hexagonal simple, con repentinas apariciones de  $Gd_2O_3$  cúbico, el pH 8 se muestra la tendencia anterior donde se observan cristales de Gd cúbico simple y Gd hexagonal simple, pero esta vez además encontramos cristales de  $\alpha$ -Gd hexagonal,  $\beta$ -Gd cúbico y  $Gd_2O_3$  cúbico, el pH 9 se mostró predominantemente la formación de  $\alpha$ -Gd hexagonal simple, pasando a segundo término los cristales de Gd cúbico simple y Gd hexagonal simple, el pH 10 la estructura cristalina principalmente encontrada fue Gd cúbico simple, con la aparición de Gd hexagonal simple,  $\alpha$ -Gd hexagonal,  $\beta$ -Gd cúbico y  $Gd_2O_3$  cúbico, finalmente el pH 11 se muestra la formación de cristales de Gd hexagonal simple, también se formaron de  $\alpha$ -Gd hexagonal y algunos de  $Gd_2O_3$  cúbico. Entre estas muestras se pudo localizar principalmente cristales de Gd hexagonal simple, pero también existían otros cristales como Gd cúbico simple,  $\alpha$ -Gd hexagonal,  $\beta$ -Gd cúbico y algunas trazas de cristal de  $Gd_2O_3$  cúbico simple, lo cual indica que este proceso ofrece facilidad para que se unan en cristales hexagonales simples lo cual nos podría dar una idea de las propiedades físicas que tendrán las partículas sintetizadas gracias a su estructura atómica.

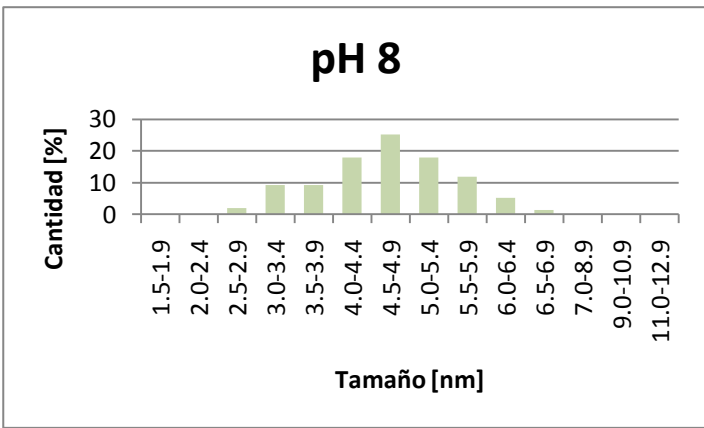
También el Samario mostró gran producción de nanopartículas en los pH 5 al 11, esto se encuentra mostrado en las gráficas 5.7 – 5.12 mostrando la gran variedad de tamaños que las nanopartículas presentaron después de haber sido sintetizadas. Se empleó la misma técnica para medir las nanopartículas que la mencionada para Gd, sin embargo para este elemento los tamaños eran menores estos oscilando entre los 1.5 – 10 nm de diámetro, esto se encuentra en el capítulo 4, sección 3.3.7.



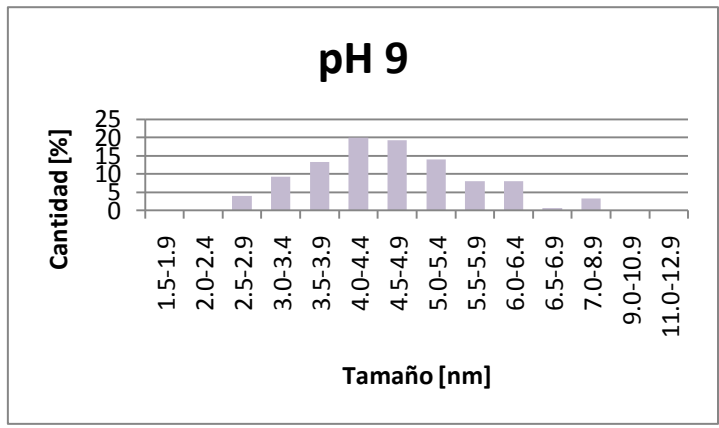
Gráfica 5.7: Distribución de tamaño de nanopartículas de Sm 305



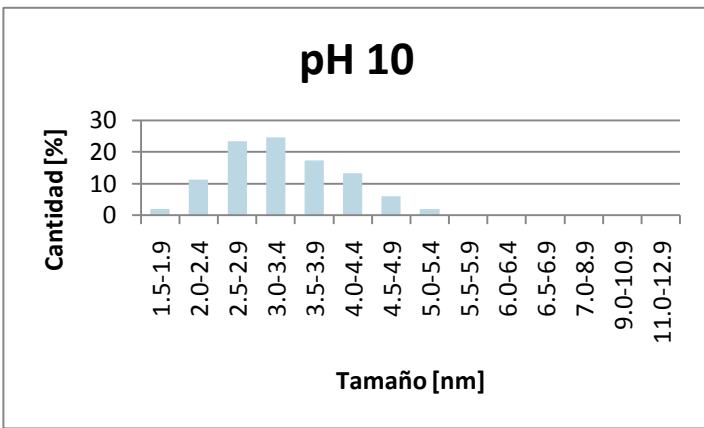
Gráfica 5.8: Distribución de tamaño de nanopartículas de Sm 307



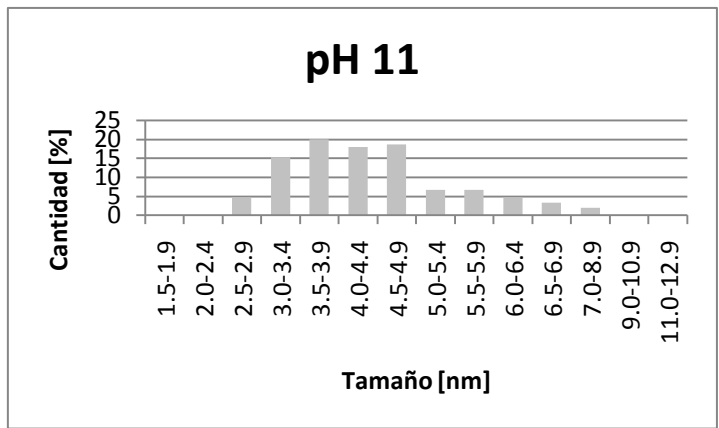
Gráfica 5.9: Distribución de tamaño de nanopartículas de Sm 308



Gráfica 5.10: Distribución de tamaño de nanopartículas de Sm 309



Gráfica 5.11: Distribución de tamaño de nanopartículas de Sm 310



Gráfica 5.12: Distribución de tamaño de nanopartículas de Sm 311

Analizando la estructura atómica muestra por muestra encontramos que el pH 5 se encontraron formaciones cristalinas de Sm hexagonal simple con algunos cristales de SmO cúbico, el pH 7 contenía principalmente cristales de Sm hexagonal simple, pero además aparecieron algunos de Sm ortorrómbico, SmO cúbico y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico, adicionalmente este pH mostró estructuras de fulerenos que envolvían a algunas de las partículas sintetizadas generando superestructuras las cuales son parecidas a cebollas debido a las capas de carbono e hidrogeno que las rodean, el pH 8 nuevamente mostró la tendencia a formar cristales de Sm hexagonal simple asimismo se encuentran otros cristales pero en menor cantidad como lo son Sm ortorrómbico y SmO cúbico, el pH 9 continuó con la tendencia a formar cristales de Sm hexagonal simple, esta vez los cristales secundarios encontrados fueron de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico, finalmente el pH 10 generó, igualmente que sus precedentes, una tendencia marcada a sintetizar cristales de Sm hexagonal simple, con apariciones repentinas de cristales de Sm Ortorrómbico, SmO cúbico y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico. Aunque no se pudieron realizar análisis estructurales de las nanopartículas observadas en el pH 11 por extensión de los resultados encontrados en el Gd y el Sm está bien suponer que la mayor parte de los cristales formados son pertenecientes al Sm hexagonal simple, con posibles trazas de Sm Ortorrómbico, SmO cúbico y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico, ya que el pH 10 y 11 están altamente relacionados, esto se puede ver más claramente en el capítulo 4, en las micrografías presentadas en Gd 310, Gd 311, Sm 310 y Sm 311. En estas muestras se observó claramente que eran formadas principalmente por cristales de Sm hexagonal simple pero también aparecieron secundariamente cristales de SmO cúbico, Sm ortorrómbico y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico como lo que extendemos la idea presentada en el Gd, diciendo que dependiendo de la estructura atómica de los cristales las propiedades físicas podrían variar encontrando diferentes aplicaciones para cada una de ellas.

Algo importante a notar hasta el momento es que este método de síntesis provoca principalmente la formación de cristales de tipo hexagonal simple tanto en el Gd como en el Sm, por lo tanto es necesario investigar las propiedades que este tipo de estructuras contienen intrínsecamente ya que de esta manera podremos aprovechar no sólo estas cualidades físicas que ya existen por el hecho de haber constituido sus cristales de esta manera, sino que podrán combinarse con los efectos causados por ser constituidos por estos elementos a un nivel nanométrico.

Se analizaron 2 efectos ópticos la reflectancia y la luminiscencia, se comenzó con la reflectancia ya que es una propiedad que todos los objetos poseen en mayor o menor medida y se dejó en segundo plano a la luminiscencia ya que no todos los objetos lo poseen, pero se esperaba que las nanopartículas de estos dos lantánidos lo presentaran. Al analizar las nanopartículas se encontró que provocaban desplazamientos en el comportamiento de la luz cuando era reflejada por la superficie de silicio poroso que era empleada como sustrato, se encontró que después de haber tomado el sustrato de silicio y tratarlo térmicamente este provocaba un desplazamiento hacia la zona del ultravioleta lo cual indicaba oxidación de la capa de silicio, después al agregar las nanopartículas provocaban un cambio opuesto, desplazando el espectro hacia el infrarrojo pero esto estaba condicionado a si la biomasa era eliminada a temperatura ambiente o en horno a 300°C ya que este procedimiento provocaba una nueva oxidación sobre el sustrato, para comprobar las reacciones se hicieron gradientes para observar con claridad el desplazamiento



mediante información gráfica, estos se encuentran en el capítulo 4, sección 4.2, para este caso se usaron los gradientes totales (gráficas 4.22, 4.25, 4.28 y 4.31), donde se comparó el efecto causado por el tratamiento térmico y el efecto de las nanopartículas, para mostrar la relación que existe entre el tamaño y estructura de las nanopartículas con los efectos ópticos, en las gráficas de aquella sección se mostró en la serie roja el gradiente entre el desplazamiento causado por el tratamiento térmico y el sustrato inicial mientras que la serie verde mostrará el gradiente entre el efecto causado por las nanopartículas y el sustrato tratado térmicamente, indicando que un resultado negativo es un desplazamiento hacia el espectro ultravioleta, mientras que un resultado positivo es un desplazamiento hacia el espectro infrarrojo, también es necesario recordar que cada 5 barras equivalen a los resultados obtenidos en 1 sustrato.

Primeramente observamos en la gráfica 4.22 los efectos provocados tanto por el tratamiento como por las nanopartículas, como es de notar la serie roja únicamente provoca desplazamientos hacia el ultravioleta, lo cual estará presente en todos los casos. Lo interesante es observar el comportamiento causado por las nanopartículas de Gd 305, las cuales en su mayoría tienen un tamaño de 7.0 – 8.9 nm, lo que muestran es un comportamiento alternado, desde los sustratos no tratados hasta los tratados térmicamente a 300°C, en la secuencia se encuentra primero los efectos combinados de las nanopartículas con la biomasa, luego los efectos de la temperatura con las nanopartículas, indicando que el efecto de la temperatura es mayor que el provocado por las nanopartículas, sin embargo cuando se empelan sustratos tratados a 600 y 900°C la situación cambia ya que la reacción de las nanopartículas provoca que tanto con biomasa como sin ella se desplace un poco hacia la zona del infrarrojo.

A continuación se muestran los resultados de la gráfica 4.25 los efectos causados por las nanopartículas de Sm 305 de tamaño promedio de 3.4 – 3.7 nm, estas muestran igualmente un comportamiento inicial similar a las de Gd 305 alternado, pero se nota un comportamiento progresivo, el cual va primero disminuyendo los efectos causados por el calor después de haber sido horneado para retirar la biomasa, pero después crecen sus efectos encontrando un máximo de corrección de efecto causado por la corrosión en la zona de los sustratos tratados a 600°C desplazándose hacia el infrarrojo, luego decae un poco en la de los 900°C, sin embargo aún los efectos son tan sólo una parte de los causados por el tratamiento térmico.

Pasando a la siguiente nanopartícula la gráfica 4.28 muestra los efectos causados por las nanopartículas de Gd 311 con un tamaño promedio de los 4.5 – 4.9 nm, estas muestras presentaron un comportamiento singular ya que sobre sustratos que no habían sido tratados térmicamente actuaban como las anteriores nanopartículas, obteniendo un desplazamiento positivo cuando se deja evaporar el líquido a temperatura ambiente y un desplazamiento negativo cuando eran horneadas, sin embargo cuando las nanopartículas fueron colocadas sobre un sustrato tratado siempre se obtenía como resultado un desplazamiento positivo casi de la misma magnitud que aquel producido por el tratamiento térmico como si trataran de corregir los efectos de la corrosión, al menos ópticamente, esto sucede en todos los sustratos tratados.

Para terminar con esta parte la gráfica 4.31 presenta los efectos causados por las nanopartículas de Sm 311 con tamaño promedio de 3.5 – 3.9 nm, estas nanopartículas también presentaron un comportamiento especial, ya que inicialmente cuando se espera un desplazamiento positivo, encontramos dos negativos, esto indica que las nanopartículas generan sobre los sustratos sin tratar oxidación, tanta como el tratamiento térmico a 300°C, lo cual indica que podrían existir óxidos de samario como el SmO en la mezcla de las nanopartículas. Después de este resultado inicial encontramos cuando era agregado sobre sustratos tratados tiene un comportamiento similar al Gd 311, pero con un recorte posiblemente causado por el efecto de oxidación que había mencionado, ya que también trataba de corregir al menos ópticamente los efectos causados por la corrosión.

Ahora, al analizar también el efecto de luminiscencia se encontró en el capítulo 4, sección 4.4.1 que todas estas nanopartículas tienen luminiscente respuesta ante la luz ultravioleta, pero en especial las de Sm 311 ya que muestran una gran capacidad luminiscente por separado. Con estas nanopartículas se hicieron varios experimentos mostrados en el capítulo 4, sección 4.4.2 y se encontró que aumentaban la capacidad luminiscente del sustrato donde se colocaban, asimismo si el sustrato estaba tratado térmicamente tenía mejor respuesta, de tal suerte que entre más temperatura hubiera sido usada para el tratamiento térmico la respuesta era más fuerte, encontrando el máximo en el sustrato tratado a 900°C y que fue horneado después a 300°C para retirar la biomasa. Este efecto parecía una amplificación de señales ópticas, generado por la combinación entre las nanopartículas y los sustratos, posiblemente esto se pueda extender a otro tipo de señales.

## 5.5 Perspectivas

Para puntualizar los logros generados por esta tesis comenzaré con las características observables a simple vista ya que en general será la manera de poder identificar las soluciones de nanopartículas, además así serán empleadas en general por los usuarios finales. Lo obtenido fueron soluciones de color verde amarilloso, lo cual se observa claramente en las imágenes 4.1 y 4.2 del capítulo 4, sección 2, esto es necesario identificarlo claramente por que las personas que continuarán con este trabajo necesitarán tener una guía antes de usar equipos de microscopía y al asegurarse que se hayan obtenido soluciones similares indicará que se han seguido correctamente los pasos de la biosíntesis y se han obtenido nanopartículas de Gd y Sm. Esto hace referente a los nanotubos de carbono, una de las estructuras más conocidas en el ámbito y en el mundo científico, a nivel macro son observados como polvo, esto nos dice que existirán diferentes presentaciones por lo tanto siempre serán parecidas a otros materiales y únicamente las diferencias serán apreciables por medio de equipos muy especializados. Así de esta manera las nanopartículas serán adecuadamente fabricadas y que podrán ser usadas en procesos de investigación y caracterización para construcción de nuevos materiales así como tecnologías.

Pasando a las propiedades encontradas, nos podemos fijar en los resultados de las nanopartículas sobre los sustratos de silicio poroso, donde las nanopartículas de Gd 311 y Sm 311 resaltaron. Comenzando por las de Gd 311, estas lograban contrarrestar ópticamente los efectos del óxido en

el sustrato de silicio poroso, esto podría ser investigado más a fondo en el área de metalurgia y tratar de ser exportado hacia otros materiales, ya que si es analizado a detalle podrían encontrarse propiedades como supresor de corrosión e inclusive como restaurador, sin embargo hacen falta estudios más profundos sobre este comportamiento pero abre las posibilidades de una vía de investigación. Este comportamiento también se presentó de manera similar sobre nanopartículas de Sm 311, sin embargo estas oxidan un poco el material pero después de este pequeño cambio empiezan a corregir igual que el Gd 311. Adicionalmente esta propiedad podría ser usada para desviar ondas de luz o reflejar ondas específicas ya que al ser capaz de mover a que longitud de onda amplifican o aniquilan ondas de luz podría seleccionar las ondas indicadas a reflejar.

Respecto a la luminiscencia se encontró que las nanopartículas de Sm 311 amplificaban las señales de luminiscencia del material y entre más oxidado el material estuviera mayor era la respuesta que las nanopartículas provocaban, esto se lograba con excitación de luz UV con longitudes de onda entre 190 – 200 nm y podría ser extendido hasta los 250 nm para algunos casos, lo cual puede dar pauta a nuevos amplificadores de señales, al igual podría ser usado como sensor de partículas biológicas que al aumentar su bioluminiscencia las puede hacer más perceptibles a otros dispositivos, solamente sería necesario hacer las pruebas correspondientes para demostrar su eficacia, pero para las condiciones mostradas en esta tesis son una opción viable y si se prueba que estas propiedades pueden ser usadas para estas aplicaciones podrían reducir el tamaño de los equipos haciéndolos más portátiles y menos costos comparándolos con los equipos que se cuentan actualmente.

Esto nos pone a pensar que las nanopartículas de Gadolinio y Samario son capaces modificar las señales de luz ultravioleta y por lo tanto también podrían ser usadas dentro de sistemas amplificadores de señales, abriendo el camino para usar este tipo de nanopartículas en telecomunicaciones o en materiales, ingeniería mecánica e industrial haciendo recubrimientos, pero también sería posible investigar biotecnología ya que las nanopartículas al estar embebidas en una solución biológica tienen altas probabilidades de ser biocompatibles abriendo la oportunidad de ser usadas en medicina, veterinaria, genómica, química, biología y otras ramas.

Con lo cual se puede discutir ampliamente las aplicaciones que podrían resultar a partir de este estudio, aunque hacen falta pruebas, es posible vislumbrar las oportunidades que la nanotecnología es capaz de alcanzar, ya que a partir de trabajos como este abrirá caminos a otros al romper la pauta de lo imposible. Esto es lo que nos ofrece la nanociencia y por lo tanto es tanto nuestro derecho como responsabilidad tomar estas nuevas ciencias para aplicarlas en todas las formas imaginables, de tal suerte desencadenará una revolución tecnológica de alto nivel. Como característica adicional, el proceso es altamente viable para ser escalado a nivel industrial ya que el equipo de producción así como su materia prima son fácilmente obtenibles, incrementando el valor comercial de la materia prima una vez transformada a nanopartículas. Aunque para realizar estudios de aplicaciones y caracterización los equipos empleados tienen altos costos pero pueden ser hechos en centros de investigación que cuenten con los aparatos. Un punto más a favor de la generación de nanopartículas por medio de este método, será que al fomentar su producción se requerirá la producción de alfalfa como materia prima principal, lo cual generará inversión en el

campo al requerir productores de alfalfa de alta calidad, asimismo esta noble planta permite ser cultivada junto con otras, ya que al ser una leguminosa brinda como beneficio una mejor calidad de suelo al fijar Nitrógeno del aire en el suelo, ayudando a los demás cultivos sin la necesidad de usar fertilizantes artificiales.

Finalmente quisiera remarcar los posibles beneficios que la nanociencia y la nanotecnología son competentes de brindar pero es necesario aceptar el cambio, puesto que al usar dispositivos o materiales tan pequeños existirá un gran escepticismo proveniente de la mayor parte de las personas, por lo tanto los especialistas en este ámbito necesitan romper los paradigmas impuestos por la tecnología actual, como consecuencia los ingenieros necesitan abrir su mente a estas nuevas ideas que surgirán a través de estas nuevas tecnologías, para que sean hábiles al asimilarlas para su uso en diversas aplicaciones y por lo tanto lograremos en México llegar al estado del arte de la tecnología mundial, por lo que se necesita la interacción entre diversos especialistas, con lo cual se obtendrá una visión más amplia y completa de esta nueva ciencia y tecnología que estaremos construyendo paso a paso, hasta consumir una revolución intelectual tan sólo comparable a la revolución industrial.

## **5.6 Perspectiva de desarrollo personal**

Mediante esta experiencia aprendí sobre un campo que se encuentra en la punta del desarrollo ya que se esperan grandes cosas de esta ciencia que comienza su auge y será de gran relevancia en cada faceta de la vida para los seres humanos, lo cual me ha permitido liberar gran parte de mi potencial como estudiante. Aprendí a realizar el proceso de biosíntesis, a usar diversos dispositivos como lo son el espectrómetro y espectrofotómetro, a identificar nanopartículas por diversos medios como EDS, FFT, rayos X y micrografías de TEM y HRTEM, a usar software como lo es el Digital Micrograph y el de caracterización proporcionado por el Dr. Raúl Herrera. También me di cuenta que existen muchos métodos de formación de nanopartículas, al compararlos me percaté que no son necesarios equipos tan complejos para realizar tecnologías avanzadas, solamente es necesario el conocimiento para hacerlas. Gracias a todo esto he podido entender que existe un amplio campo de conocimiento que aun no ha sido explotado al máximo, por lo tanto es necesario generar un grupo de investigación y desarrollo que ponga a la punta a México en la nanociencia y nanotecnología. Por lo tanto, seguiré en esta rama estudiando, desarrollándome como profesionalista para lograr avanzar y estar a la punta del progreso de estos conocimientos.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> Lyshevski, S., *Nano- and Micro- Electromechanical Systems*, CRC Press, EE. UU., 2005, pp. 3-6, 11, 19-47, 53-62
- <sup>2</sup> Schwarz, James A. , *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Volume 1*, Marcel Dekker, EE.UU., 2004, pp. 415-610
- <sup>3</sup> Schwarz, James A. , *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Volume 3*, Marcel Dekker, EE.UU., 2004, pp. 2423-2450
- <sup>4</sup> Rai-Choudhury, *MEMS and MOEMS Technology and Applications*, SPIE Press, EE. UU., 2000, p. 333
- <sup>5</sup> Huges, Michael P., *Nanoelectromechanics in Engineering and Biology*, CRC Press, EE. UU., 2003, p. 174
- <sup>6</sup> Botkin & Keller, *Environmental Science: Earth as a Living Planet*, Wiley, EE. UU., 2007, pp. 3-4,7-10
- <sup>7</sup> Definición de diccionario real de la lengua española, Vigésima segunda edición, [http://buscon.rae.es/draeI/SrvltConsulta?TIPO\\_BUS=3&LEMA=nan%C3%B3metro](http://buscon.rae.es/draeI/SrvltConsulta?TIPO_BUS=3&LEMA=nan%C3%B3metro)
- <sup>8</sup> [http://www.coe.montana.edu/me/faculty/george/ET\\_2005/ET\\_Issues\\_v5.html](http://www.coe.montana.edu/me/faculty/george/ET_2005/ET_Issues_v5.html), 10:51, 23/08/10
- <sup>9</sup> De Silva, Clarence W., *Mechatronics: An Integrated Approach*, CRC Press, EE.UU.2005, p 1
- <sup>10</sup> Peñuelas, Ulises M., *Metodología para diseño mecatrónico*, UNAM, México, 2007, p. 11
- <sup>11</sup> N. SAIFUDDIN\*, C. W. WONG and A. A. NUR YASUMIRA, Rapid Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Culture Supernatant of Bacteria with Microwave Irradiation E-Journal of Chemistry, <http://www.e-journals.net> 2009, **6**(1), 61-70
- <sup>12</sup> P.S. Schabes-Retchkiman, G. Canizal, R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla, H.B. Liu, J.A. Ascencio, *Optical Materials* **29** (2006) 95
- <sup>13</sup> G. Rosano-Ortega, P. Schabes-Retchkiman, C. Zorrilla, H-B Liu, G. Canizal, P. Avila-Pérez y J. A. Ascencio, *Journal of Nanoscience and nanotechnology*, Vol. 6, 1, **2006**
- <sup>14</sup> Prashant Monhanpuria, Nisha K. Rana, Sudesh Kumar Yadav Biosynthesis of nanoparticles: Technological concepts and future applications Springer Science+Buisness, *J Nanopart Res* (2008) 10:507–517

- <sup>15</sup> Atul Bharde, Debabrata Rautaray, Vipul Bansal, Absar Ahmad, Indranil Sarkar, Seikh Mohammad Yusuf, Milan Sanyal, and Murali Sastry Extracellular Biosynthesis of Magnetite using Fungi, *small* 2006, 2, No. 1, 135 – 141
- <sup>16</sup> R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla y J. Ascencio, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 16147
- <sup>17</sup> R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla, G. Canizal, P.S. Schabes- Retchkiman, H.B. Liu, L. Tavera-Davila, G. Rosano-Ortega, L.Rendon y J.A. Ascencio, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. **8**, 1, 2008
- <sup>18</sup> J.A. Ascencio, Y. Mejia, H.B. Liu, C. Angeles y G. Canizal, *LANGMUIR*, Vol. 19, **14**, 5882 (2003)
- <sup>19</sup> Jorge A. Ascencio, Ana C. Rodríguez-Monroy, Hong Bo Liu y Gerardo Canizal, *Chemistry Letters*, vol.33, No. 8 (**2004**)
- <sup>20</sup> Jorge A. Ascencio, Ana C. Rincon y Gerardo Canizal, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 8806
- <sup>21</sup> <http://www.corrosionsource.com/handbook/periodic/64.htm>, 12:50 p.m., 09/03/10
- <sup>22</sup> <http://www.americanelements.com/gdm.html>, 11:08, 23/08/10
- <sup>23</sup> <http://www.corrosionsource.com/handbook/periodic/62.htm>, 13:28 p.m., 09/03/10
- <sup>24</sup> <http://www.americanelements.com/smm.html>, 11:10, 23/08/10
- <sup>25</sup> Del Pozo, *La Alfalfa: Su cultivo y aprovechamiento*, Ediciones Mundi-Prensa, España, 1977, pp. 21-22, 44-46, 65-66
- <sup>26</sup> Raven, *Biology of Plants Sixth Edition*, W.H. Freeman and company, EE. UU., 1999, pp. 727-729, 738-739
- <sup>27</sup> P.Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys* **36** (2003) R182- R197
- <sup>28</sup> G. Messing, S. Zhang y G. Jayanthi, 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 2707
- <sup>29</sup> <http://www.matter.org.uk/tem/> , 14/06/10, 8:12 p.m
- <sup>30</sup> Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rhiiker y C. J. Brinker, 1999 *Nature* **398** 223
- <sup>31</sup> B. Xia, I. W. Lenggoro y K. Okuyama, 2001 *Adv. Mater.* **13** 1579

- <sup>32</sup> Miguel Á. Garcia-Pinilla, Eduardo Pérez-Tijerina, Joel Antúnez García, Carlos Fernández-Navarro, Alfredo Tlahuice-Florez, Sergio Mejía-Rosales, Juan M. Montejano-Carrizales and Miguel José-Yacamán, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 13492
- <sup>33</sup> W.R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J.S. Haggerty y R. A. Marra, 1982 *J. A., Ceram. Soc.* **65** 324
- <sup>34</sup> T. Sugimoto y E. Matijevic, 1980 *J. Colloid Interface Sci.* **74** 227
- <sup>35</sup> H. Iida, K. Takayenagi, T. Nakanishi, T. Osaka, *Journal of Colloid and Interface Science* **314** (2007) 247
- <sup>36</sup> S. Lefebure, E. Dubois, S. Neveu, R. Massart, *Journal of Materials Research*, **vol.13**, No.10, oct 1998, 2975
- <sup>37</sup> MA López-Q. y J. Rivas, 1993, *J. Colloid Interface Sci.* **158**, 446
- <sup>38</sup> G. Viau, F. Ravel, O. Archer, F. Fievet-Vincent y F. Fievet, 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6570
- <sup>39</sup> F. Fievet, P. J. Laiger, B. Bilin, B. Beaudoin y M. Figlarz, 1989 *Solid State Ion.* **32/33** 198
- <sup>40</sup> M. Mahamoudi, A. Simchi, M. Imani, A. S. Milani and P. Stroeve, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 14470
- <sup>40bis</sup> B. C. Bundy, M. J. Franciszkowicz and J. R. Swartz, *Biotechnology and Bioengineering*, **2008**, 100, 28
- <sup>41</sup> Absar Ahmad, Satyajyoti Senapati, M Islam Khan<sup>1</sup>, Rajiv Kumar, R Ramani<sup>3</sup>, V Srinivas and Murali Sastry
- <sup>42</sup> M. Sastry, A. Ahamad, M. I. Khan and R. Kumar, *Current Science*, **2003**, 85, 162
- <sup>43</sup> M. José Yacamán, J.A. Ascencio, G. Canizal, *Surface Science*, 486, (**2001**), L449
- <sup>44</sup> Ayhan Demirbas, *Energy Conversion and Management*, 50 (**2009**) 2239
- <sup>45</sup> Douglas L. Young, *Journal of Agricultural and Resources Economics*, 34 (**3**) 383
- <sup>46</sup> Ayhan Demirbas, *Energy Conversion and Management* 49 (**2008**) 2106
- <sup>47</sup> Omar Masera Cerutti (Coordinador de los Consultores), **Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México** (Proyectos ME-T1007 – ATN/DO-9375-ME y PN 04.2148.7 001.00), solicitado por Secretaría de Energía (SENER), 2006, México



<sup>48</sup> M. J. Yacamán, J. Reyes, *Microscopía Electrónica: una visión del microcosmos*, Fondo de Cultura Económica, México, 1995, pp. 25-39, 87-94

<sup>49</sup> <http://www.matter.org.uk/tem/> , 14/06/10, 8:12 p.m

<sup>50</sup> <http://www.jeol.com/PRODUCTS/ElectronOptics/TransmissionElectronMicroscopesTEM/200kV/JEM2100F/tabid/124/Default.aspx>, 16:41, 22/08/10

<sup>51</sup> [http://pe.taylorjl.net/PE\\_Blog/?p=260#more-260](http://pe.taylorjl.net/PE_Blog/?p=260#more-260) 01/03/10, 12:03 p.m.

52

[http://las.perkinelmer.com/content/RelatedMaterials/Brochures/bro\\_lambda8509501050.pdf](http://las.perkinelmer.com/content/RelatedMaterials/Brochures/bro_lambda8509501050.pdf), 17:37, 22/08/10

<sup>53</sup> J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* second edition, Kluwer Academic / Plenum Publishers, EE. UU., 1999, pp. 1-3, 25 ,87-88

54

<http://www.varianinc.com/image/vimage/docs/products/spectr/fluoro/brochure/1757.pdf> , 10/02/10, 11:26 a.m.

<sup>55</sup> DPIP, Diffraction Pathern Index Program, autor: Rafael Galicia, tesis de licenciatura.

<sup>56</sup> M. José-Yacamán, C. Guitiérrez-Wing, P. Santiago and J. A. Ascencio, *Revista Mexicana de Física*, **46** (6), 577, 2000

# Anexo A: Tablas cristalográficas

## Gadolinio

72-2223 Wavelength= 1.54060 C

Gd	d(A)	Int	h	k	l
Gadolinium	3.1812	999*	1	1	1
	2.7550	482	2	0	0
	1.9480	299	2	2	0
	1.6613	325	3	1	1
	1.5906	91	2	2	2
	1.3775	36	4	0	0
	1.2640	99	3	3	1
	1.2320	88	4	2	0
	1.1247	59	4	2	2

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Corr.: 15.75  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1897)  
 Ref: Yamaguchi, S., Kristallografiya, 27, 798 (1982)

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)  
 a: 5.51 b: c: A: C:  
 α: β: γ: Z: 4 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 6.244 Dm:

Peak height intensity. Cu type. PSC: cF4. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 157.25. Volume[CD]: 167.26.

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

02-0864 Wavelength= 1.5418

Gd	d(A)	Int	h	k	l
Gadolinium	3.10	40	1	0	0
	2.87	60	0	0	2
	2.76	100	1	0	1
	2.12	70	1	0	2
	1.810	60	1	1	0
	1.637	80	1	0	3
	1.570	20	2	0	0
	1.535	90	1	1	2
	1.517	70	2	0	1
	1.387	40	2	0	2
	1.216	50	2	0	3
	1.165	70	2	1	1
	1.128	80	1	1	4
	1.109	20	1	1	0
	1.082	40	1	0	5
	1.050	20	3	0	0
	1.011	50	2	1	3
	984	40	3	0	2

Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Estimation I/Corr.:  
 Ref: Klemm, Bommer, Z. Anorg. Chem., 231, 150 (1937)

Sys.: Hexagonal S.G.: P6<sub>3</sub>/mmc (194)  
 a: 3.629 b: c: 5.760 A: C: 1.5872  
 α: β: γ: Z: 2 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 7.950 Dm: SS/FOM: F<sub>17</sub> = 6(0.116 . 23)

CAS #: 7440-54-2. Prepared from oxide of 99.5% minimum purity. Mg type.  
 \* Coincided with KCl calibration reflections.  
 PSC: hP2. Mwt: 157.25. Volume[CD]: 65.89.

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

65-0372 Wavelength= 1.54060 C

Gd	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Gadolinium	3.1549	242	1	0	0	.9635	4	0	0	6
	2.8905	248	0	0	2	.9325	16	2	0	5
	2.7693	999*	1	0	1	.9215	5	1	0	6
	2.1312	142	1	0	2	.9198	10	2	1	4
	1.8215	159	1	1	0	.9107	10	2	2	0
	1.6445	162	1	0	3	.8750	5	3	1	0
	1.5774	23	2	0	0	.8696	18	2	2	2
	1.5410	166	1	1	2	.8652	27	3	1	1
	1.5218	118	2	0	1	.8517	18	1	1	6
	1.4452	21	0	0	4	.8503	18	3	0	4
	1.3846	26	2	0	2	.8375	9	3	1	2
	1.3139	21	1	0	4	.8301	25	2	1	5
	1.2206	45	2	0	3	.8222	4	2	0	6
	1.1924	13	2	1	0	.7989	12	1	0	7
	1.1670	73	2	1	1					
	1.1321	42	1	1	4					
	1.1023	19	2	1	2					
	1.0856	27	1	0	5					
	1.0656	8	2	0	4					
	1.0518	16	3	0	0					
	1.0346	1	3	0	1					
	1.0140	41	2	1	3					
	9883	25	3	0	2					

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: Int.: Calculated I/Corr.: 15.16  
 Ref: Calculated from NIST using POWD-12+  
 Ref: K.Takemura & K.Syassen, J. Phys. F, 15F, 543-5 (1985)

Sys.: Hexagonal S.G.: P6<sub>3</sub>/mmc (194)  
 a: 3.643 b: c: 5.781 A: C: 1.5869  
 α: β: γ: Z: 2 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 7.860 Dm:

Peak height intensity. Mg type. PSC: hP2. Mwt: 157.25. Volume[CD]: 66.44.

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

86-2477 Wavelength= 1.54060 C

Gd2O3	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Gadolinium Oxide	5.4045	3	2	0	0	1.4709	25	6	3	3
	4.4127	113	2	1	1	1.4444	13	6	4	2
	3.8215	1	2	2	0	1.3727	20	1	5	6
	3.1202	999*	2	2	2	1.3511	32	8	0	0
	2.8888	16	1	2	3	1.3305	28	8	1	1
	2.7022	317	4	0	0	1.3107	15	8	2	0
	2.5477	57	4	1	1	1.2919	17	3	5	6
	2.4169	11	4	2	0	1.2738	10	8	2	2
	2.3044	37	3	3	2	1.2565	27	8	3	1
	2.2063	8	4	2	2	1.2398	58	6	6	2
	2.1198	74	1	3	4	1.2238	1	7	5	2
	1.9754	22	1	2	5	1.2084	43	0	4	8
	1.9107	343	4	4	0	1.1936	8	8	3	3
	1.8537	20	4	3	3	1.1793	8	2	4	8
	1.8015	4	6	0	0	1.1655	18	1	6	7
	1.7594	45	6	1	1	1.1522	1	6	4	4
	1.7090	10	0	2	6	1.1383	18	1	5	8
	1.6678	32	5	4	1	1.1148	15	3	6	7
	1.6295	254	6	2	2	1.1031	35	8	4	4
	1.5937	49	6	3	1	1.0918	17	8	5	3
	1.5601	50	4	4	4					
	1.5286	20	5	4	3					
	1.4989	11	0	4	6					

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Corr.: 12.60  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+  
 Ref: Saiki, A et al., Yogyo Kyokaiishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.), 93, 649 (1985)

Sys.: Cubic S.G.: Ia3̄ (206)  
 a: 10.809(9) b: c: A: C:  
 α: β: γ: Z: 16 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 7.626 Dm: 7.600

Peak height intensity. R-factor: 0.042. PSC: cI80. Mwt: 382.50. Volume[CD]: 1282.86.

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

85-7936 Wavelength= 1.54060 C

β-Gd	d(A)	Int	h	k	l
Gadolinium	2.8637	999*	1	1	0
	2.0250	166	2	0	0
	1.6534	307	2	1	1
	1.4318	82	2	2	0
	1.2807	101	3	1	0
	1.1691	23	2	2	2
	1.0824	100	3	2	1
	1.0125	10	4	0	0
	9548	48	4	1	1
	9056	28	4	2	0
	8635	25	3	3	2
	8267	23	4	2	2

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: Int.: Calculated I/Corr.: 22.24  
 Ref: Calculated from NIST using POWD-12+  
 Ref: Miller, A. E., Daane, A. H., Trans. Met. Soc. AMR, 230, 568 (1964)

Sys.: Cubic S.G.: Im3m (229)  
 a: 4.05(2) b: c: A: C:  
 α: β: γ: Z: 2 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 7.861 Dm:

Peak height intensity. The sample was prepared by heating the metals in an induction furnace to 1400C in an argon atmosphere.  
 W type. PSC: cI2. Mwt: 157.25. Volume[CD]: 66.43.

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

89-2924 Wavelength= 1.54060 C

α-Gd	d(A)	Int	h	k	l
Gadolinium	3.1445	246	1	0	0
	2.8885	252	0	0	2
	2.7618	999*	1	0	1
	2.1272	141	1	0	2
	1.8155	157	1	1	0
	1.6422	158	1	0	3
	1.5722	22	2	0	0
	1.5371	161	1	1	2
	1.5170	114	2	0	1
	1.4442	90	0	0	4
	1.3809	25	2	0	2
	1.3124	20	1	0	4
	1.2178	43	2	0	3
	1.1885	13	2	1	0
	1.1641	70	2	1	1
	1.1302	41	1	1	4
	1.0991	18	2	1	2

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Corr.: 15.15  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+  
 Ref: Hanak, J.J., Daane, A.H., J. Less-Common Met., 3, 110 (1963)

Sys.: Hexagonal S.G.: P6<sub>3</sub>/mmc (194)  
 a: 3.631 b: c: 5.777 A: C: 1.5910  
 α: β: γ: Z: 2 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 7.917 Dm:

Peak height intensity. PSC: hP2. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 157.25. Volume[CD]: 65.96.

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

65-8099 Wavelength= 1.54060 C

Gd	d(A)	Int	h	k	l
Gadolinium	3.1176	999*	1	1	1
	2.7000	298	2	0	0
	1.9091	298	2	2	0
	1.6281	328	3	1	1
	1.5588	92	2	2	2
	1.3500	37	4	0	0
	1.2388	102	3	3	1
	1.2074	92	4	2	0
	1.1022	61	4	2	2
	1.0392	64	5	1	1
	9548	18	4	0	0
	9128	65	5	3	1
	9000	40	4	4	2
	8538	29	6	2	0
	8235	27	5	3	3
	8141	27	6	2	2

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: Int.: Calculated I/Corr.: 15.84  
 Ref: Calculated from NIST using POWD-12+  
 Ref: Curzon, A. E., Chlebek, H. G., J. Phys. F, 3, 1 (1973)

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)  
 a: 5.4(5) b: c: A: C:  
 α: β: γ: Z: 4 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 6.633 Dm:

Peak height intensity. The metals were of industrial grade and were supplied by the American Potash and Chemical Corporation. The rare earth films studied in the present experiments were prepared in a vacuum coating unit which operated at about 10e-6 Torr. Cu type. Unit cell data determined by electron diffraction. PSC: cF4. Mwt: 157.25. Volume[CD]: 157.46.

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

# Samarium

37-1446 Wavelength= 2.29100

Sm	d(A)	Int	h	k	l
Samarium	3.14	30	1	0	0
	3.04	30	1	0	1
	2.93	60	0	0	4
	2.77	30	1	0	2
	2.450	30	1	0	3
	2.140	30	1	0	4
	1.874	60	1	0	5
	1.810	60	1	1	0
	1.654	100	1	0	6
	1.568	30	2	0	0
	1.553	30	2	0	1
	1.538	60	1	1	4
	1.514	30	2	0	2
	1.472	60	1	0	7
	1.460	60	0	0	8
	1.454	10	2	0	3
	1.381	10	2	0	4
	1.324	30	1	0	8
	1.302	30	2	0	5
	1.221	60	2	0	6
	1.199	60	1	0	9
	1.184	30	2	1	0
	1.178	60	2	1	1
	1.161	100	2	1	2

Rad.: CuKα λ: 2.29100 Filter: V Beta d-sp: Debye-S.  
 Cut off: Int.: Estimation I/lor.:  
 Ref: Fort, D., University of Birmingham, Birmingham, Great Britain, Private Communication, (1986)  
 S.G.: Hexagonal S.G.: P6<sub>3</sub>/mmc (194)  
 a: 3.6199 b: c: 11.680 A: C: 3.2266  
 α: β: γ: Z: 4 mp:  
 Ref: Shi, N., Fort, D., J. Less-Common Met., 113, 121 (1985)  
 Dx: 7.537 Dm: SS/FOM: F<sub>24</sub> = 13(0.064, 29)  
 Hexagonal phase retained at room temperature by heat treatment. Shi, N., Fort, D., J. Less-Common Met., 113, 121 (1985). To avoid inducing a structural change by powdering, the x-ray data were taken from large grained samples rotated about two axes in a Debye-Scherrer-type camera. True intensities cannot be measured by this method, the values given are a summation of the results from several randomly orientated samples and should only be considered as approximate. Double hexagonal close packed samarium. La type. PSC: hP4. Mwt: 150.40. Volume[CD]: 132.55.

25-0745 Wavelength= 1.54056

Sm	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Samarium	3.20	15	2	2	1	1.528	7	4	6	0
	3.03	7	1	4	1					
	2.916	7	1	3	2					
	2.831	7	2	1	2					
	2.771	7	0	0	3					
	2.722	7	0	1	3					
	2.656	100	3	1	0					
	2.367	7	0	6	0					
	2.301	7	1	3	3					
	2.240	40	1	5	2					
	2.201	7	0	4	3					
	2.148	40	3	2	2					
	2.044	15	0	6	2					
	2.016	15	1	0	4					
	1.983	7	1	6	2					
	1.954	7	0	7	1					
	1.925	30	3	0	3					
	1.858	7	3	2	3					
	1.807	7	4	3	1					
	1.766	7	1	7	2					
	1.735	7	3	6	1					
	1.704	30	4	4	1					
	1.658	7	0	1	5					
	1.570	7	0	3	5					

Rad.: Cu λ: 1.54056 Filter: d-sp:  
 Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:  
 Ref: Perakis, Kern, C. R. Seances Acad. Sci., Ser. B, 275, 677 (1972)  
 S.G.: Orthorhombic S.G.: Pmmm (59)  
 a: 8.050 b: 14.072 c: 8.329 A: 0.5721 C: 0.5919  
 α: β: γ: Z: 30 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 7.941 Dm: SS/FOM: F<sub>25</sub> = (0.104, 172)  
 Pattern taken at 20 C. C&S #: 7440-19-9. C.D. Cell: a=8.329, b=14.072, c=8.050, a/b=0.5919, c/b=0.5721, S.G.=Pmmm(59). PSC: oP30. Mwt: 150.40. Volume[CD]: 943.51.

2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.4

69-4780 Wavelength= 1.54060 C

Sm	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Samarium	8.4166	1	0	0	3	1.9724	1	1	1	12
	4.2083	1	0	0	6	1.9423	13	0	1	17
	3.1119	294	0	1	1	1.9320	14	0	2	10
	3.0434	117	0	1	2	1.2947	5	2	0	11
	2.8084	999*	1	0	4	1.2236	11	1	0	19
	2.8084	*	0	0	9	1.2200	36	0	2	13
	2.6640	650	0	1	5	1.2023	1	0	0	21
	2.3666	55	1	0	7	1.1833	38	2	1	1
	2.2245	100	0	1	8	1.1833	25	2	0	14
	2.1941	1	0	0	12	1.1600	25	1	2	2
	1.9687	69	1	0	10	1.1711	4	0	1	20
	1.8522	22	0	1	11	1.1648	54	2	1	4
	1.8105	242	1	1	0	1.1538	52	1	2	5
	1.6512	117	1	0	13	1.1260	6	2	1	7
	1.5634	107	0	2	1	1.1122	4	0	2	16
	1.5634	0	1	14	1	1.1088	66	1	1	18
	1.5559	16	2	0	2	1.1088	1	2	8	
	1.5212	315	0	2	4					
	1.5212	59	1	1	9					
	1.4974	81	2	0	5					
	1.4379	8	0	2	7					
	1.4096	8	1	0	16					
	1.4027	33	2	0	8					
	1.4027	0	0	18						

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 8.76  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+  
 Ref: Daane, A.H., Rundle, R.E., Smith, H.G., Spedding, F.H., Acta Crystallogr., 7, 532 (1954)  
 S.G.: Rhombohedral S.G.: R3m (166)  
 a: 3.621(7) b: c: 25.25(5) A: C: 6.9732  
 α: β: γ: Z: 9 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 7.839 Dm: 7.530  
 Peak height intensity. PSC: hR3. Calc. density unusual but tolerable. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 150.40. Volume[CD]: 286.71.

33-1146 Wavelength= 1.54050 i

SmO	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Samarium Oxide	2.854	100	[	1	1	1]				
	2.469	85	2	0	0					
	1.746	60	2	2	0					
	1.490	45	3	1	1					
	1.426	16	2	2	2					
	1.236	16	4	0	0					
	1.134	20	3	3	1					
	1.104	10	4	2	0					
	1.009	8	4	2	2					

Rad.: CuKα λ: 1.54050 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.  
 Cut off: Int.: Estimation I/lor.:  
 Ref: Legler, J. et al., Inorg. Chem., 19, 2252 (1980)  
 S.G.: Cubic S.G.: Fm3m (225)  
 a: 4.943 b: c: A: C:  
 α: β: γ: Z: 4 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 9.151 Dm: SS/FOM: F<sub>9</sub> = 29(0.034, 9)  
 Color: Yellow  
 Reaction of sesquioxide with metal under high pressure. Cf Na type.  
 Silicon used as an external stand. PSC: cF8. To replace 6-440.  
 Mwt: 186.40. Volume[CD]: 120.77.

2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.4

66-2479 Wavelength= 1.54060 C

Sm2O3	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Samarium Oxide	5.46	3	2	0	0	1.4592	13	6	4	2
	4.4580	110	2	1	1	1.3868	21	6	5	1
	3.8608	1	2	2	0	1.3650	33	8	0	0
	3.1523	999*	2	2	2	1.3441	30	8	1	1
	2.9184	16	3	2	1	1.3242	16	8	2	0
	2.7300	324	4	0	0	1.3051	18	6	5	3
	2.5736	59	4	1	1	1.2869	11	8	2	2
	2.4417	11	4	2	0	1.2694	29	8	3	1
	2.3281	37	3	3	2	1.2526	60	6	6	2
	2.2290	8	4	2	2	1.2364	1	7	5	2
	2.1415	74	1	3	4	1.2208	45	0	4	8
	1.9937	22	1	2	5	1.2059	8	8	3	3
	1.9304	343	4	4	0	1.1914	9	2	4	8
	1.8727	20	4	3	3	1.1775	19	6	5	5
	1.8200	4	6	0	0	1.1640	1	6	6	4
	1.7714	45	6	1	1	1.1510	20	1	5	8
	1.7286	10	0	2	6	1.1283	16	7	6	3
	1.6849	31	1	4	5	1.1145	37	8	4	4
	1.6462	280	6	2	2	1.1030	17	8	5	3
	1.6100	50	1	3	6	1.0920	11	8	6	0
	1.5761	52	4	4	4					
	1.5443	21	5	4	3					
	1.5143	11	0	4	6					
	1.4860	25	1	2	7					

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 14.02  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+  
 Ref: Saiki, A et al., Yogyo Kyokaiishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.), 93, 649 (1985)  
 S.G.: Cubic S.G.: Ia3 (206)  
 a: 10.92(16) b: c: A: C:  
 α: β: γ: Z: 16 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 7.117 Dm: 7.100  
 Peak height intensity. R-factor: 0.033. PSC: cI80. Calc. density unusual but tolerable. Mwt: 348.80. Volume[CD]: 1302.17.

2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.4