



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag MEDIANTE PLASMA-LECHO  
FLUIDIZADO**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**ENRIQUE RAFAEL PAHUAMBA VALDEZ**

**TUTOR:  
DR. HUGO TIZNADO VÁZQUEZ  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA,  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

**MÉXICO, D. F. ENERO 2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## CONTENIDO

DEDICATORIA.....	1
AGRADECIMIENTOS .....	2
RESUMEN .....	4
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. <i>Nanopartículas</i> .....	7
1.2. <i>Fabricación de nanopartículas</i> .....	9
1.3. <i>Plasma</i> .....	12
1.4. <i>Plata</i> .....	14
1.5. <i>Nanopartículas de plata</i> .....	15
1.5.1. <i>Aplicaciones comerciales de las nanopartículas de plata</i> .....	18
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES .....	21
2.1. <i>Síntesis de nanopartículas por plasma-lecho fluidizado</i> .....	21
2.1.1. <i>Proyección por plasma</i> .....	23
2.1.2. <i>Lecho fluidizado</i> .....	25
2.2. <i>Propuesta de investigación</i> .....	27
2.3. <i>Hipótesis</i> .....	28
2.4. <i>Objetivo</i> .....	28
2.4.1. <i>Objetivos específicos</i> .....	28
CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	30

3.1. <i>Diseño de un reactor de plasma de lecho fluidizado</i> .....	30
3.2. <i>Preparación de muestras</i> .....	33
3.3. <i>Técnicas de Caracterización</i> .....	34
3.3.1. EDS .....	35
3.3.2. TEM .....	35
3.3.3. XPS.....	36
3.3.4. ICP .....	39
3.3.5. CO-IR.....	40
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	42
4.1 <i>Características del proceso y de productos obtenidos</i> .....	42
4.1. EDS.....	44
4.2. ICP .....	45
4.3. TEM .....	46
4.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS).....	49
4.4. ADSORCIÓN DE CO – INFRARROJO (CO-IR) .....	56
4.5. DISCUSIÓN .....	64
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	70
CAPITULO 6. REFERENCIAS .....	71

## DEDICATORIA

A mi madre, Herlinda Valdez Estrada  
Con entrañable cariño

A mis hermanos, Berenice y Felipe  
Quienes siguen maravillándome

In memoriam, Rafael Pahuamba, mi padre  
Enriqueta Estrada, mi abuelita  
Por sus gratos y apreciables recuerdos

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios por permitirme culminar una meta más de mi vida.

Muy sinceramente...

Al Dr. Hugo Tiznado por su oportuna asesoría.

A los Drs. Eugenio Méndez, Francisco Esparza, Roberto Conte y Wencel de la Cruz honorables miembros del comité de tesis.

A los Drs. Gerardo Soto, Raúl Rangel y Mario Farías por su apoyo brindado.

A David Domínguez, Francisco Ruíz, Israel Gradilla, Mario Vega, Jesús Antonio Díaz, Alejandro Tiznado, Enrique Medina, por su apoyo técnico.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme la beca de estudios de posgrado.

Al personal del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM: Efraín Mendoza, Anita Patron, Juan Peralta, Margot Sainz, por su apoyo ofrecido.

Por su compañerismo y amistad:

Felipe Ramírez, Mitchel Ruíz, Martín López, Lizette Michel, Duilio Valdespino, Sandra Payan, Rosario Isidro Yocupicio, Brenda Acosta, Juan Francisco Estrada, Rolando Ramirez, Margarita Martínez, Dionisio Ramos, Miguel Ángel Estrada, David Cervantes, Isabel Ponce, Oscar Jaime, Karla Alejo, Viridiana Evangelista, Luis Pérez, Annita Sh, Flor Sánchez, gracias por hacerme partícipe de su vida.

A los miembros de la “S House” Santos, Sergio y Samuel. A Brenda Anda por su incondicional amistad, a Anaid, Dulce, Xóchitl, Isa, Ray, Tavo, Pablo y Angie, a los “Caloca” Lili y Carlos.

Especial agradecimiento a Jaime y Ernesto por compartir sus ricos desayunos, comidas y cenas, además de las buenas charlas y caminatas.

A mis tíos Miguel Morales, Ángeles Valdez, Roselia Valdez, Eudelia Valdez, Francisco Ríos, gracias por su apoyo y cuidado brindando durante mi estancia en Baja California.

## RESUMEN

En el presente trabajo se demuestra la síntesis de nanopartículas de plata soportadas sobre sílice-alúmina. Se diseñó un reactor de plasma-lecho fluidizado a presión atmosférica capaz de transformar nitrato de plata. El diseño del reactor permite ser escalado de una manera relativamente directa. Los resultados nos revelan que para bajas concentraciones de plata, las nanopartículas tienen una distribución de diámetro promedio unimodal (5 nm), mientras que para altas concentraciones, la distribución es bimodal (3 y 13 nm). Las espectroscopias de fotoelectrones emitidos y de CO-infrarrojo nos demuestran que la mayor parte de las nanopartículas se encuentran en estado metálico con pequeñas contribuciones de plata oxidada.

## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad, el ser humano ha modificado su entorno natural para lograr diversos beneficios. Las grandes construcciones a través de los siglos, son ejemplo del nivel tecnológico que se ha alcanzado para controlar la materia a grandes escalas. Menos notorio, pero de igual importancia, ha sido el avance en el otro extremo de la escala. El proyecto de la ciencia e ingeniería para perfeccionar el arte de la fabricación de materiales en la escala de lo muy pequeño, a nivel de nanómetros, es conocido como nanotecnología. El prefijo *nano-* proviene del latín *nanus*, que significa “enano” y actualmente tiene la acepción de una milmillonésima parte. Así, un nanómetro (abreviado nm) es una milmillonésima parte (1/1 000 000 000) de un metro. Muy relacionado encontramos a la *nanociencia*, que es el estudio de los procesos fundamentales (fenómenos) que ocurren en las estructuras de un tamaño entre 1 y 100 nanómetros, las cuales se conocen como *nanoestructuras*. Así, la *nanotecnología* es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales o sistemas a escalas nanoscópicas y les da alguna aplicación práctica.<sup>1</sup>

Un ejemplo de una nanoestructura son las partículas metálicas de tamaño nanométrico que muestran cambios físicos, químicos y biológicos únicos, que no presentan sus homólogos de macroscópicos. Las nanopartículas metálicas exhiben propiedades dependientes de su forma y tamaño que son interesantes para diversas aplicaciones, que van desde catálisis y detección de moléculas, hasta ópticas, actividad antibacterial y almacenamiento de datos. Por ejemplo, la actividad antibacterial de diferentes nanopartículas metálicas, tales como los

coloides de plata, están estrechamente relacionados a su tamaño; a menores dimensiones de partículas, mayor es la actividad antibacterial. De manera similar, la actividad catalítica de plata depende del tamaño de las nanopartículas, pero además de su estructura cristalina, geometría y ambiente fisicoquímico. Así, el control sobre el tamaño de las nanopartículas es una tarea importante. Generalmente, el control específico de la forma, tamaño, y distribución del tamaño de partícula, con frecuencia se logra por varios métodos de síntesis, agentes reductores y estabilizadores.<sup>2</sup>

Por otra parte, la síntesis química es actualmente utilizada para producir nanopartículas soportadas (e.g. catalizadores) tanto a escala industrial como para investigación a nivel de laboratorio. Entre los diversos métodos químicos, podemos mencionar el de impregnación-reducción, el coloidal, la ruta de carbonilos, de microemulsión y vías electroquímicas. Debido a que las restricciones medioambientales son cada vez más estrictas, uno de los problemas que se avistan en el futuro para la síntesis química, es que el uso de solventes y otros productos químicos tóxicos serán cada vez más limitados o incluso prohibidos. Así que la búsqueda de tecnologías alternas “limpias” y económicamente competitivas, es un reto importante hoy en día.

La tecnología basada en plasma para la producción de nanopartículas, es candidato para la implementación de procesos limpios a escala industrial. La particularidad del plasma, es su habilidad para generar especies que son química- (iones o radicales neutrales, especies activas) y/o físicamente (iones, electrones) activas, permitiendo que otras vías de reacción más rápidas sean accesibles, tanto

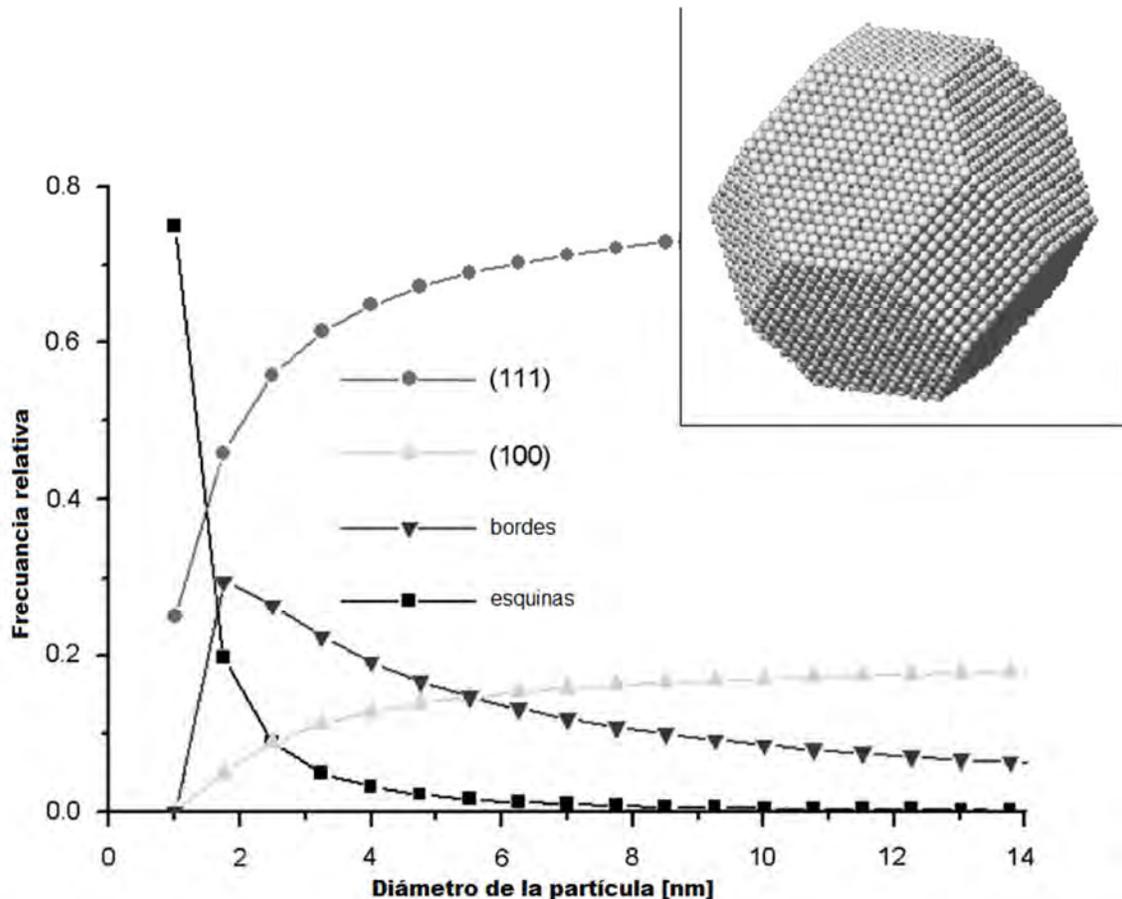
en fase gas como en superficie (paredes, sustratos). Por ejemplo, se ha demostrado que catalizadores preparados por rutas químicas con plasma, pueden mejorar la actividad y selectividad catalítica.<sup>3</sup> Por tanto, es importante hacer investigación enfocada a la preparación de nanopartículas por medio de procesos activados con plasma.

### **1.1. Nanopartículas**

Una nanopartícula se define como una partícula cuyas dimensiones se encuentran dentro del rango de 1 a 100 nm y que además, sus propiedades fisicoquímicas son diferentes a las que presenta el material a escalas macroscópicas. Existen diferentes tipos de nanopartículas (semiconductoras, metálicas, no conductoras, etc.) las cuales se distinguen por el carácter organizacional de su materia.<sup>4</sup>

Al reducir el tamaño de partícula al orden de nanómetros, el número de coordinación (número de átomos vecinos) tiende a disminuir, lo cual típicamente aumenta la facilidad para quimisorber moléculas. Lo anterior se debe a que presentan un exceso de energía superficial disponible para efectuar este proceso. La forma también es importante, debido a que es posible aumentar los defectos superficiales, escalones y esquinas, incrementando la posibilidad de tener sitios químicamente activos. En la **Figura 1** se ilustra una partícula metálica modelo donde se muestra la influencia del tamaño en la aparición de ciertos sitios. Por ejemplo, se observa que para diámetros pequeños, el número de esquinas

aumenta exponencialmente, mientras que la partícula presenta menos facetas cristalinas (111), donde el número de coordinación es mayor.



**Figura 1.** Fracción relativa de diferentes sitios sobre la superficie de una partícula modelo con estructura cristalina fcc.<sup>5</sup>

Las nanopartículas metálicas, de óxidos de metales o de compuestos basados en metales pueden mostrar propiedades interesantes (biológicas, ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas, etc.), que en general, se relacionan a su forma y tamaño. Por ejemplo, las propiedades únicas que muestran las nanopartículas provienen de la alta relación superficie:volumen, del confinamiento

cuántico del movimiento electrónico en nanopartículas semiconductoras, de la resonancia de plasmones de superficie en algunas partículas metálicas o del superparamagnetismo en nanomateriales magnéticos.<sup>6</sup>

## **1.2. Fabricación de nanopartículas**

La producción de nanomateriales es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. En las últimas décadas se han encontrado diversos métodos químicos y físicos para fabricar nanopartículas. En seguida se citan algunos métodos que están bien establecidos.

El método químico de *microemulsiones* agua-aceite permite la fabricación de nanopartículas de diferente composición. Por ejemplo, ha sido aplicada para fabricar partículas metálicas puras (Pt, Pd, Ir, Rh, Au, etc.), binarias (Pt/Pd, Pt/Ru, Pt/Ir, etc.) o multimetálicas. En los dos últimos casos, la composición atómica puede ser modificada. Con este método también se pueden fabricar nanopartículas de óxidos, sulfuros, telurios, etc. Una de las ventajas importantes es la posibilidad de lograr diferentes composiciones químicas y tamaños desde 1 hasta 50 nanómetros.

Otro método químico para fabricar nanoestructuras es el *sol-gel*. Consiste en transformar un sol que contiene precursores metálicos en un gel, mediante reacciones químicas a condiciones sencillas (presión y temperatura ambiente). Después se realiza el tratamiento térmico adecuado para eliminar la materia

orgánica indeseable. Es muy utilizada para la obtención de óxidos, nitruros y sulfuros.<sup>1</sup>

Un método químico más es el de *aspersión pirolítica* (“*spray pirolisis*”), en el cual se emplea un sustrato (metal, vidrio, etc.) dentro de un calefactor con control de temperatura, y se hace incidir un spray formado por un gas portador (inerte al sistema) de una solución que contiene un precursor químico, que al descomponerse sobre la superficie del sustrato, produce nanopartículas. Deben emplearse precursores que se descompongan a temperaturas relativamente bajas y que no generen subproductos indeseables. Es un método económico y rápido, pero tiene la desventaja de requerir el control preciso de numerosos parámetros (concentración, flujo, altura del spray, temperatura del sustrato, etcétera). Es muy utilizado para la fabricación de nanopartículas de metálicas, óxidos y nanotubos de carbono.

Un método físico para la producción de nanopartículas es mediante la *proyección por plasma*, la idea central del proceso es el uso eficaz del “flujo de gas de alta temperatura” que no es alcanzada por una llama de combustión y que este flujo interaccione con la materia prima (líquido, vapores o polvos) y si en el proceso hay un enfriamiento eficaz se pueden obtener nanopartículas.<sup>7</sup>

Otra técnica física es *ablación por láser*, que ha mostrado gran potencial para la elaboración de nanopartículas, debido a que el proceso ocurre en condiciones de equilibrio no termodinámico que obedece a condiciones extremas de fluencia de energía, cambios súbitos y muy significativos en la temperatura tanto de los

electrones como de los iones. El proceso de ablación, consiste en irradiar el material con una fuente intensa y pulsada de radiación láser (ultravioleta) que se encuentra dentro de una cámara de vacío, originando un plasma en forma de pluma. Se remueve materia del material del blanco, y partículas como electrones, iones, átomos, moléculas y otros dejan la superficie del blanco y viajan a través del plasma hasta condensarse sobre un sustrato.<sup>8</sup>

Otro método físico es el de *plasma-lecho fluidizado*. G. Soto et.al. demostraron que es posible sintetizar nanopartículas soportadas de plata mediante una combinación de un plasma activado por microondas y un lecho fluidizado operado a baja presión.<sup>9</sup>

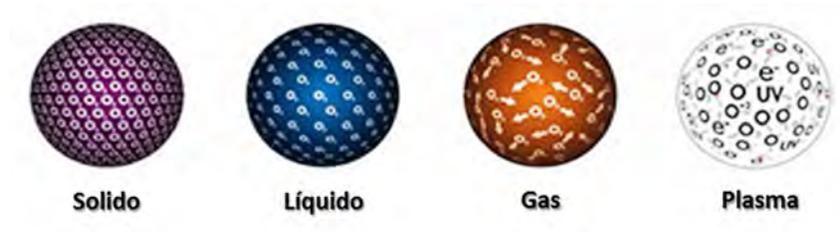
De lo anterior, se puede extraer que los métodos químicos tienen la ventaja de ser económicos, mientras que los métodos físicos tienen la ventaja de ser rápidos. Por ejemplo, el método químico sol-gel cuenta con la ventaja de que los productos obtenidos son de alta pureza y opera a temperaturas relativamente bajas, pero tiene la desventaja del costo elevado de sus precursores y largos procesos de síntesis. De igual forma, el método químico *spray pyrolysis*, a pesar de ser rápido y económico, requiere el control preciso de diversos parámetros (opera a baja presión) que pueden llegar a dificultar su aplicación industrial. En contraste los métodos físicos, como los anteriormente descritos, son rápidos pero tienen la desventaja de requerir bombas de vacío (mecánicas y/o turbo-moleculares) para mantener las bajas presiones demandadas por el proceso físico mismo, lo cual eleva el costo de fabricación de las nanopartículas.

### 1.3. Plasma

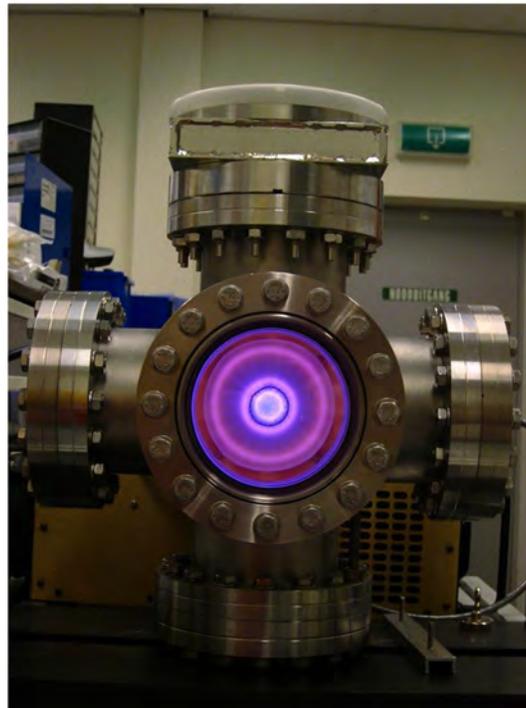
Plasma es un estado de la materia conformado por átomos ionizados y electrones. La dinámica del plasma presenta efectos colectivos dominados por las interacciones electromagnéticas de largo alcance, donde las partículas (átomos) se mueven libremente. A mayores temperaturas, mayor es la energía cinética de los átomos, los cuales, al colisionar, desprenden electrones. Así, el plasma, es el cuarto estado de la materia y constituye más del 99 % del universo

En la fase de plasma se encuentran portadores de carga eléctrica libres (electrones y átomos ionizados), lo cual lo distingue de la fase de gas. Otra cualidad del plasma es su cuasineutralidad, esto quiere decir que visto microscópicamente podemos encontrar partículas con carga ya sea positiva o negativa. Sin embargo, visto macroscópicamente, el plasma en promedio tiene siempre la misma cantidad de cargas positivas y negativas, por lo que se comporta como si fuera un fluido neutro eléctricamente. Por otra parte, el plasma presenta un comportamiento colectivo, el cual se entiende como la capacidad que tiene para generar campos magnéticos y eléctricos. Así, de acuerdo a la descripción mencionada, no son considerados como plasma a los conjuntos de partículas cargadas donde la cantidad de partículas cargadas positiva y negativamente no sea aproximadamente igual, ya que no llenan el requerimiento de cuasineutralidad. Tampoco se incluyen los gases débilmente ionizados, como son las llamas de las velas, ya que estas no cumplen con el requerimiento de comportamiento colectivo. El concepto de plasma fue utilizado por primera vez por Irwing Langmuir.<sup>10</sup> En la **Figura 2** se representan los cuatro estados de la materia,

donde destaca el plasma por tener partículas cargadas eléctricamente. En la **Figura 3** observamos la luz generada por un plasma en una cámara de ultra alto vacío.



**Figura 2.** Plasma el cuarto estado de la materia.<sup>11</sup>



**Figura 3.** Plasma en una cámara de vacío.<sup>12</sup>

## 1.4. Plata

La plata es un elemento químico, con símbolo Ag, número atómico 47 y masa atómica de 107.870 gr/mol. Es un metal lustroso de color blanco-grisáceo. Desde el punto de vista químico, es un metal noble y, desde el comercial, es un metal precioso. Hay 25 isótopos en la plata y sus masas atómicas fluctúan entre 102 y 117.<sup>13</sup>

La producción mundial de plata durante el 2011 alcanzó un total de 23,800 toneladas métricas. Los principales países productores de plata son México y Perú, que representan por sí solos más de 1/3 de la producción mundial de plata, ver **Tabla 1**.<sup>14</sup>

Rango	País	Producción mineral en 2011 (toneladas/año)
1	México	4,500
2	Perú	4,000
3	China	4,000
4	Australia	1,900
5	Chile	1,400
6	Rusia	1,400
7	Bolivia	1,350
8	Polonia	1,200
9	Estados Unidos	1,160
10	Canadá	700

**Tabla 1.** Producción mundial de plata del 2011

De acuerdo al informe anual 2011 del United States Geological Survey (USGS), se estima que las reservas mundiales de plata fina alcanzarían 530,000 toneladas métricas. Mientras que en Perú, existirían del orden de 120,000 toneladas

métricas económicamente explotables, equivalentes al 23% del total de reservas mundiales del mineral; seguido de Polonia con 85,000 toneladas métricas económicamente explotables, equivalentes al 16% del total de reservas mundiales del mineral, ver **Tabla 2**.

Rango	País	Reservas mundiales de plata en 2011(Toneladas/año)	Porcentaje del total (aprox)
1	Perú	120,000	23%
2	Polonia	85,000	16%
3	Chile	70,000	13%
4	Australia	69,000	13%
5	China	43,000	8%
6	México	37,000	7%
7	Estados Unidos	25,000	5%
8	Bolivia	22,000	4%
9	Canadá	7,000	1%

**Tabla 2.** Reserva mundial de plata del 2011

### 1.5. Nanopartículas de plata

La plata ha sido empleada durante miles de años como metal precioso por el ser humano en aplicaciones tan dispares como joyería, utensilios, moneda, fotografía o explosivos. De todos estos usos, uno de los más importantes es su empleo como agente desinfectante con fines higiénicos y médicos.<sup>6</sup> La plata y sus compuestos derivados han sido utilizados en la medicina para aprovechar sus propiedades tóxicas contra una gran variedad de microorganismos como bacterias, virus y hongos, esto sin provocar efectos adversos en las personas.<sup>1</sup> Así, ya desde la antigüedad se empleaban vasijas de plata para almacenar agua o

vino ya que se consideraba que preservaba sus condiciones. También Hipócrates, padre de la medicina moderna, describió el empleo de polvo de plata para su aplicación en la curación de heridas y en el tratamiento de úlceras. En los siglos XVII y XVIII se empleó nitrato de plata para tratamiento de úlceras y su actividad antimicrobiana se estableció en el siglo XIX. Sin embargo, después de la introducción de los antibióticos en 1940 el uso de las sales de plata disminuyó. Posteriormente se han empleado sales y compuestos de plata en diferentes campos biomédicos, especialmente en el tratamiento de quemaduras.

La síntesis de partículas de plata de tamaño nanométrico es un campo de trabajo bien establecido, aunque ciertamente no intencionado, desde hace siglos. Actualmente los dos campos de trabajo más activos relacionados con las nanopartículas de plata son el estudio y aplicación de sus propiedades ópticas y biomédicas.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de los metales nobles se basan en la oscilación colectiva de electrones de conducción libres como resultado de su interacción con la radiación electromagnética, es decir, plasmones. El campo eléctrico de la radiación electromagnética induce la formación de un dipolo en la nanopartícula, creándose una fuerza restauradora en la nanopartícula que intenta compensar ese efecto. Esto resulta en una longitud de onda de resonancia que confiere el color característico a las disoluciones coloidales de nanopartículas de metales nobles. En relación con esta propiedad se han desarrollado interesantes aplicaciones relacionadas principalmente con la detección de especies químicas, orgánicas, inorgánicas y biológicas.

Las propiedades biomédicas de las nanopartículas de plata constituyen también un campo de investigación de gran relevancia. La mayoría de las publicaciones a este respecto se basan en las propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de plata, aunque existen también estudios sobre sus propiedades antivirales, fungicidas o de cicatrización. Evidentemente, de manera paralela al estudio de estas propiedades se están desarrollando multitud de aplicaciones prácticas.

En cuanto a propiedades catalíticas se ha comprobado que las nanopartículas de plata pueden servir para eliminar el azufre del petróleo refinado.<sup>9</sup> También las nanopartículas de plata han sido usadas para catalizar la reacción de acoplamiento de tres componentes de aldehído, alquino, y amina con rendimientos buenos a excelentes en un solo recipiente.<sup>15</sup> Otra aplicación catalítica es la oxidación selectiva de hidrocarburos aromáticos como el estireno en la fase gas, se descubrió que la actividad y selectividad dependen fuertemente de la morfología de las nanopartículas de plata.<sup>16</sup> Por otra lado las nanopartículas de plata soportadas en esferas de sílice permiten la reducción de colorantes.<sup>17</sup>

Cuando la catálisis es la finalidad de las nanopartículas de plata, estas se depositan sobre un soporte. El principal propósito de usar un soporte, es lograr una dispersión óptima de las partículas metálicas para exponer la mayor superficie metálica posible. Además, que las partículas sean estables térmicamente, es decir, evitar que sintericen. Por lo anterior, se utilizan soportes meso-porosos.

La preparación de catalizadores involucra generalmente tres pasos:

- i. Depósito de las partículas metálicas, lo cual se logra mediante el contacto del soporte poroso con una solución del precursor metálico.
- ii. Remoción de la fase líquido mediante filtrado y secado.
- iii. Transformación del precursor metálico al estado químico deseada mediante activación térmica.

Ejemplos de soportes estables térmicamente son:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$ .<sup>18</sup>

### 1.5.1. Aplicaciones comerciales de las nanopartículas de plata

A continuación se presentan algunos productos comerciales basados en plata.

#### ***Vaso purificador de agua que utiliza nanopartículas de plata***

Independence Sales & Marketing, de Plano, Texas, ha presentado el PurifiCup, que un sistema portátil de purificación de agua que utiliza nanopartículas de plata para producir agua potable, **Figura 4**.

El PurifiCup elimina contaminantes químicos y biológicos, junto con 99,99% de más 600 tipos de bacteria, que incluyen E-coli. Además también elimina metales pesados como mercurio, plomo, cobre y cadmio, y preserva minerales benéficos.

El sistema emplea una membrana de nanoplata, carbono activado y resinas de intercambio de iones para filtrar y limpiar el agua. El precio minorista de PurifiCup es de alrededor de US\$50.<sup>19</sup>



**Figura 4.** Vaso purificador de agua PurifiCup

### **Sistema antimicrobiano para camas con nanopartículas de plata**

El Trinity Bed Protection System, **Figura 5**, es una cubierta para cama antimicrobiana lavable que utiliza plata para eliminar bacterias antes que éstas lleguen a los pacientes de los hospitales. La cubierta, que cubre el colchón y la base, contiene iones de plata incorporados en portadores cerámicos que van incrustados en una matriz polimérica. La cubierta de Trinity ofrece una barrera impermeable entre el paciente y el colchón.<sup>19</sup>



**Figura 5.** Sistema de protección para camas

**Tablet táctil para niños viene con incrustaciones de plata para protección contra las bacterias**

Karuma, el fabricante de tablets que produce el tablet PlayBase, ha presentado ahora PlayBase (**Figura 6**), un tablet con pantalla táctil de vidrio incrustada de iones de plata para ayudar a reducir las bacterias en la superficie de la pantalla.<sup>19</sup>



**Figura 6.** Tablet para niños con incrustaciones de iones de plata en la pantalla PlayBase+

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

### *2.1. Síntesis de nanopartículas por plasma-lecho fluidizado*

Existen algunos reportes donde se ha demostrado la síntesis de materiales mediante la combinación de ambas tecnologías: plasma y lecho fluidizado. Por ejemplo, Marjorie Foix et. al., sintetizaron catalizadores, utilizando un sistema de plasma a baja presión para reemplazar los pasos de calcinación térmica de los catalizadores. También utilizaron un reactor de lecho fluidizado, ya que estos reactores ofrecen la posibilidad de llevar a cabo un tratamiento homogéneo y tienen la ventaja adicional de una excelentes tasa de transferencia de calor entre el gas y las partículas, de modo que se puede modificar las propiedades catalíticas de los materiales preparados. Después de preparar los catalizadores, Marjorie Foix et. al., usaron el reactor de lecho fluidizado para modificar los catalizadores Pd/ $\gamma$ -alúmina y Ag/ $\gamma$ -alúmina. Sus resultados catalíticos mostraron que los materiales tratados con plasma conducen a una mayor reducción de contaminantes que los preparados clásicamente.<sup>20</sup>

Deb et. al., utilizaron un reactor de plasma inductivo acoplado a un lecho fluidizado para separar los aglomerados y funcionalizar los polvos comerciales de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en un lote de varios gramos. El lecho fluidizado puede ser implementado en un flujo continuo, haciendo este método potencialmente viable para tratar grandes cantidades de polvos comerciales.<sup>21</sup>

Jeffrey C. Shearer y Ellen R. Fisher diseñaron un reactor de plasma de radiofrecuencia en un tambor rotativo con la finalidad de funcionalizar la superficie

de nanopartículas y otros sustratos de forma inusual, a través de la polimerización por plasma y modificación de su superficie.<sup>22</sup>

Xu y Zhu prepararon catalizadores de nanopartículas de hierro y molibdeno soportadas para sintetizar nanotubos de carbono mediante el depósito de vapores químicos metal-orgánicos en un lecho fluidizado.<sup>23</sup>

El grupo de Guraya preparó catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub> mediante el depósito de vapores químicos en un lecho fluidizado.<sup>24</sup> De la misma manera Naumann d'Alnoncourt y su grupo prepararon catalizadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vía depósito de vapores químicos de precursores metal-orgánicos en un lecho fluidizado.<sup>25</sup>

El grupo de G. Soto reportó la síntesis de nanopartículas de plata soportadas sobre sílice-alúmina, mediante la combinación innovadora de un plasma de microondas y un lecho fluidizado, su reactor opera a baja presión por medio de una bomba rotativa de paletas, este sistema alcanza una presión base de 120 mTorr. Para mantener el plasma de microondas, el reactor puede ser operado desde 600 hasta 5000 mTorr.<sup>9</sup>

Como se observa en los ejemplos anteriores, las tecnologías han sido utilizadas por separado obteniendo buenos resultados, aunque es poca la investigación que se ha hecho en la combinación plasma-lecho fluidizado. Además, la mayor parte de ellos, utilizan condiciones de baja presión (bomba de vacío) en sus diseños experimentales.

### 2.1.1. Proyección por plasma

La proyección térmica por plasma es una rama de la proyección térmica. La proyección por plasma se utiliza principalmente para producir recubrimientos y sus aplicaciones van desde la industria automotriz hasta la aeroespacial, así como la médica. En esta técnica, se pasa un polvo a través de un plasma, típicamente a alta temperatura, y se hace incidir sobre la superficie que se desean recubrir. Se emplean dos gases: el de propulsión y el de ionización o plasmágeno.

En la proyección por plasma las materias primas se inyectan ya sea en forma de líquido, vapor o polvo, y son sometidas a reacciones físicas, químicas o ambas en el plasma. En la **Figura 7** se presenta el esquema experimental básico. De acuerdo con las diferentes formas de interacciones de los materiales inyectados con el plasma y/o medio ambiente, esta técnica puede ser clasificada en tres procesos elementales.

- i) Síntesis por proyección de plasma, en esta síntesis varias mezclas de vapores son creadas mediante la descomposición y/o reacción química de materias primas líquidas o gaseosas.
- ii) Evaporación instantánea mediante plasma, consiste en la inyección de polvos finos, los cuales se descomponen completamente para formar una mezcla de vapores a alta temperatura.
- iii) Fusión por proyección de plasma, en este proceso polvos gruesos son inyectados en el plasma y fundidos completamente para formar gotas.

Cuando se introduce un enfriamiento eficaz o un proceso de enfriamiento a cada caso, i, ii y iii, pueden ser aplicados para la producción de nanopartículas y para la esferoidización de polvos.<sup>7</sup> Por proyección térmica se pueden obtener los siguientes materiales: recubrimientos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; barreras térmicas dúplex usualmente de  $\text{ZrO}_2$  estabilizadas con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; recubrimientos de hidroxiapatita para prótesis, etc.

Se puede generar un plasma a presión atmosférica por la aplicación de energía eléctrica. Las fuentes de plasma atmosférico pueden ser clasificadas respecto a sus modos de excitación:

- Corriente Directa (DC) y descargas de baja frecuencia.
- Ondas de radio frecuencia (RF).
- Descargas de microondas).

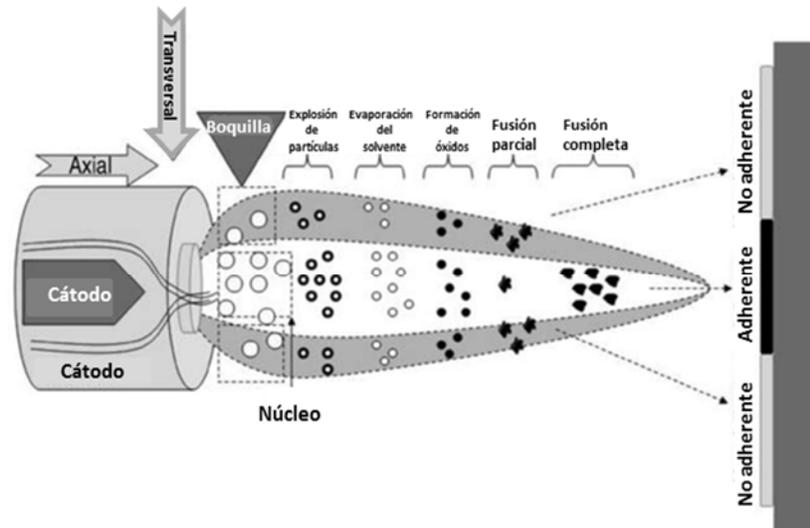
Las antorchas del plasma por arco son alimentadas por una fuente de DC. Estas pueden ser divididas dentro de dos categorías: 1) de corriente de arco y 2) de arco transferido. Ambas consisten de:

- Un cátodo donde los electrones son emitidos.
- Un sistema de inyección de gas de plasma.
- Una boquilla que confina el plasma.

A través de los años, las antorchas del plasma por arco han ido mejorando y son ampliamente implantadas en las industrias.

Las ventajas de la antorcha de plasma por arco son que: puede ser adaptada a un robot; con ella se puede tratar superficies complejas, se obtienen unas altas tasas de deposición así como recubrimientos gruesos, y una amplia gama de materiales depositados.

Sus limitantes son: ruido generado, emisión de polvos, radiaciones; erosión del cátodo; varios parámetros hacen el control del proceso difícil.<sup>26</sup>



**Figura 7.** Esquema que representa la proyección por plasma<sup>27</sup>

### 2.1.2. Lecho fluidizado

La fluidización es un proceso en el cual una corriente ascendente de fluido (líquido, gas o ambos) suspende en su seno un conjunto de partículas sólidas. Desde un punto de vista macroscópico, la fase sólida (o fase dispersa) se comporta como un fluido, de ahí el origen del término "fluidización". Al conjunto de partículas fluidizadas se le denomina también "lecho fluidizado".

Cuando un flujo de gas es introducido a través de la parte inferior de un lecho de partículas sólidas, éstas se moverán hacia arriba del lecho a través de los espacios vacíos entre las partículas. En bajas velocidades de gas, el arrastre aerodinámico sobre cada partícula también es bajo, y así el lecho permanece en un estado fijo. Incrementando la velocidad, las fuerzas de arrastre aerodinámico comenzarán a contrarrestar las fuerzas gravitacionales, causando que el lecho se expanda en volumen con el movimiento de alejamiento entre las partículas. Además al incrementar la velocidad, se alcanzará un valor crítico en el que las fuerzas de arrastre hacia arriba sean exactamente iguales a las fuerzas gravitacionales, causando que las partículas se queden suspendidas dentro del fluido. En este valor crítico, se dice que el lecho está fluidizado y exhibirá un comportamiento fluídico. Conforme se incremente la velocidad del gas, la densidad de la carga del lecho continuará decreciendo, y la fluidización se volverá más violenta, hasta que las partículas ya no formen un lecho y sean “transportadas” hacia arriba por el flujo del gas.

Cuando fluidiza, un lecho de partículas sólidas se comportará como un fluido, como un líquido o gas. Como el agua en una cubeta: el lecho se ajustará al volumen de la cámara, su superficie restante perpendicular a la gravedad; los objetos con una densidad menor que la densidad del lecho flotarán sobre su superficie, subiendo y bajando si los empujan hacia abajo, mientras que los objetos con una densidad mayor se hundirán en el fondo del lecho. El comportamiento fluídico permite a las partículas ser transportadas como un fluido, canalizada a través de tubos, que no requieren transporte mecánico.<sup>28</sup> La **Figura 8**

nos ilustra el funcionamiento básico de un lecho fluidizado, el cual tiene la finalidad de mantener suspendidas las partículas sólidas por medio de una corriente ascendente de un gas.



**Figura 8.** Esquema general de un reactor de lecho fluidizado.<sup>29</sup>

## 2.2. Propuesta de investigación

En resumen, se puede decir que los principales inconvenientes de los métodos para fabricar nanopartículas son el costo y el tiempo. Por lo tanto, se propone diseñar un reactor que ataque estas dos desventajas: producir nanopartículas metálicas en tiempos cortos (minutos) a partir de precursores económicos. En nuestro diseño de reactor buscaremos eliminar la necesidad de operar a presiones sub-atmosféricas (bomba de vacío), es decir, que el reactor funcione a presión atmosférica. Lo anterior con la finalidad de disminuir el costo del proceso y facilitar el escalamiento.

Tomando como referencia el trabajo del grupo de G. Soto<sup>9</sup> también sintetizaremos nanopartículas de Ag, y se podrá comparar los resultados. Otra razón para trabajar con plata, es que siendo México el mayor productor de plata en el mundo, es importante darle un valor agregado.

### **2.3. Hipótesis**

El plasma a presión atmosférica convertirá las micropartículas de AgNO<sub>3</sub> a nanopartículas de Ag metálica.

### **2.4. Objetivo**

Producir nanopartículas de plata mediante un reactor de plasma – lecho fluidizado a presión atmosférica.

#### **2.4.1. Objetivos específicos**

- ❖ Diseñar un reactor de plasma - lecho fluidizado
- ❖ Preparación de la muestra
- ❖ Con la finalidad de conocer la morfología (tamaño de partícula) y el estado químico de la plata en los polvos resultantes, así como el comportamiento del reactor, se caracterizarán muestras con distinto contenido de plata con las siguientes técnicas:
  - Microscopía Electrónica de Barrido

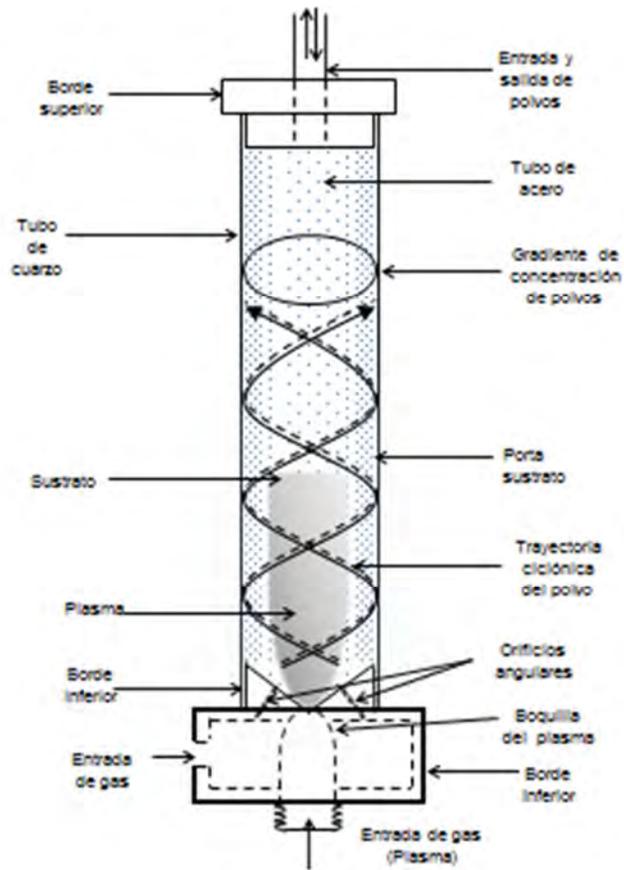
- Microscopía Electrónica de Transmisión
- Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X
- Adsorción de CO monitoreado por espectroscopia de infrarrojo (CO-IR)
- Espectroscopia asistida por plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

## CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### *3.1. Diseño de un reactor de plasma de lecho fluidizado*

Para el diseño del reactor de síntesis se hizo uso de dos tecnologías ya definidas plenamente: el lecho fluidizado y el plasma a presión atmosférica.

La **Figura 9** muestra el esquema básico del reactor. Para esto, se construyó un “alimentador de gases” de acero inoxidable 304 (**Figura 10**). Este cuenta con tres orificios angulares por donde ingresará el gas acarreador (nitrógeno) generando un vórtice o trayectoria ciclónica de los polvos: soporte y  $\text{AgNO}_3$ . El borde inferior del alimentador se coloca en la punta de la pistola de plasma, mientras que sobre el borde superior descansa un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro para confinar el plasma. Dentro del tubo, se puede colocar un porta-sustrato con termopar para medir la temperatura del proceso.



**Figura 9.** Esquema del reactor plasma-lecho fluidizado.



**Figura 10.** Alimentador de gases. Cuenta con tres orificios en forma angular con la finalidad de generar un vórtice.

El plasma proporcionará la energía para atomizar las micropartículas de precursor de plata y transformarlas químicamente. El plasma es generado por el plasmatrón MULTIPLAZ-3500 (**Figura 11**), el cual es un dispositivo de plasma multifunción portátil para cortar y soldar metales y otros materiales.<sup>30</sup>



**Figura 11.** *Dispositivo de plasma MULTIPLAZ-3500*

La operación del plasmatrón se explica a continuación. Una vez alimentado el soplete con el fluido adecuado, se conecta la fuente de alimentación y se aplica el voltaje al cátodo (el botón ON presionado), el operario puede hacer que el soplete produzca un arco presionando el botón de arranque brevemente. Esto hace que el cátodo se acerque a la boquilla del soplete. Al soltar el botón de arranque, se produce un arco eléctrico entre el cátodo y la boquilla. El arco eléctrico calienta la boquilla, la cual calienta a su vez el evaporador, lo que causa que el fluido se caliente y se convierta en vapor. El vapor fluye hacia la salida de la boquilla por la

presión interna (0.4 – 1.2 bar). Al salir de la boquilla, el vapor comprime el arco eléctrico. La compresión del arco aumenta la temperatura del arco. El arco eléctrico comprimido calienta el vapor a temperatura de ionización. El dispositivo funciona con un voltaje 220/110 V y no necesita una conexión de alta tensión.

### 3.2. Preparación de muestras

El sustrato en polvo utilizado tiene una composición nominal de 90% sílice – 10% alúmina, grado 135, malla 100, disponible en la compañía Aldrich como soporte catalítico. El precursor de Ag es nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , 99.95%), el cual es un polvo. Ambos polvos, precursor y soporte, se mezclaron en las siguientes proporciones:

Nombre de la muestra	% peso nominal Precursor/soporte	Precursor ( $\text{AgNO}_3$ )	Soporte ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )
Ag 0.5	0.5 %	25 mg	5 g
Ag 1	1 %	50 mg	5 g
Ag 2	2 %	100 mg	5 g
Ag 4	4 %	200 mg	5 g
Ag 5	5 %	500 mg	5 g

**Tabla 3.** Proporciones entre precursor y soporte.

Para la ignición del plasma se utilizó un flujo de gas  $\text{N}_2$  a 10 psi de presión, la misma presión y gas sirvieron para fluidizar el lecho. El plasma fue encendido durante 2 minutos y con un voltaje de 200 V para todas las proporciones.

Después, se deja enfriar hasta que el reactor alcance la temperatura ambiente y posteriormente se recuperan los polvos resultantes. Se observa claramente que hay un cambio de color de blanco a tonalidades de café, de acuerdo al porcentaje del precursor.

### ***3.3. Técnicas de Caracterización***

Las técnicas de caracterización tienen como finalidad ayudarnos a conocer cualitativa y cuantitativamente tanto la composición química como la morfología de los productos de síntesis. El interés principal es conocer si la plata se incorporó al soporte, en qué cantidad, con qué morfología y características químicas. Para lo anterior, se empleará una combinación de técnicas. EDS es una técnica de análisis químico puntual (área de análisis de algunas micras) sensible hasta varias micras de profundidad (cuantificación relativa). ICP es una técnica de análisis químico global (cuantificación absoluta). XPS se emplea para análisis químico donde se obtiene información de un área comparativamente extensa (3x5 mm en nuestro caso) a una profundidad de hasta unos cuantos nanómetros, además es sensible al estado de oxidación de los elementos (cuantificación relativa). CO-IR es sensible exclusivamente a la superficie, y ayuda conocer el estado de oxidación de los metales (cualitativa). Por último, TEM permite conocer la forma y tamaño de las partículas.

### 3.3.1. EDS

En el microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *scanning electron microscopy*), un haz de electrones primario incide sobre la superficie de una muestra, generando una variedad de señales. Las tres señales importantes son los electrones secundarios, los retrodispersados, así como los rayos-x. Estos últimos son producidos cuando el haz primario causa transiciones de los electrones de la coraza de los átomos. Tales transiciones, provocan la emisión de rayos-x de energías definidas para cada tipo de átomo. La detección de estos fotones permite llevar a cabo un análisis elemental. La técnica se conoce como espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x (EDS). El análisis puede ser cuantitativo si se emplean los factores de calibración adecuados. La composición elemental con una profundidad de muestreo de 1 a 2 micras. EDS puede también ser utilizada para formar mapas o perfiles de líneas, mostrando la distribución elemental de la superficie de la muestra.<sup>31</sup>

### 3.3.2. TEM

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, del inglés *transmission electron microscope*) funciona con los mismos principios básicos de un microscopio óptico, pero usa electrones en lugar de luz. Debido a que la longitud de onda de la luz limita el tamaño de los objetos que podemos ver. El TEM usa electrones, los cuales tienen una longitud de onda mucho más corta, que permite una resolución miles de veces mejor que la de un microscopio óptico. En la actualidad, empleando el TEM es posible ver objetos del tamaño de décimas de nanómetros.

El TEM funciona de la siguiente manera: la fuente de electrones, localizada en la parte superior del microscopio, emite electrones que viajan a través del vacío que se encuentra en la columna del microscopio (es necesario tener un vacío casi total en el interior del microscopio debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire); en lugar de lentes de vidrio que enfocan la luz, el TEM utiliza lentes electromagnéticas para enfocar los electrones en un haz muy delgado, el cual viaja a través de la muestra que se está estudiando. Dependiendo de la densidad del material presente, algunos de los electrones son dispersados y desaparecen del haz. En la parte inferior del microscopio los electrones que no son dispersados chocan con una pantalla fluorescente, la cual genera una imagen de “sombras” de la muestra, con diferentes grados de oscuridad que varían de acuerdo con la densidad. La imagen puede ser observada directamente por el técnico que opera el TEM, fotografiada o almacenada en una computadora. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.<sup>1</sup>

### 3.3.3. XPS

La espectroscopia de fotoemisión de electrones (XPS) está basada en la absorción de un fotón por un electrón, resultando en la ionización del átomo (efecto fotoeléctrico, descubierto por Hertz en 1887 y explicado por Einstein en 1905).<sup>32</sup>

La energía del fotón está dada por  $E = hv$

donde:

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js (constante de Planck)}$$

$\nu$  = Frecuencia en Hz de la radiación

En XPS, el fotón absorbido por un átomo conduce a la ionización de los niveles internos.

La ecuación básica para el balance de energía es:

$$KE = h\nu - BE.$$

La energía de amarre (EB) de los electrones en el átomo analizado, es afectada directamente por su estado de oxidación y los otros átomos que lo rodean (*ambiente químico*). En general, cuando los metales de transición se encuentran oxidados (carga positiva), las energías de amarre de sus electrones son mayores. En otras palabras, cuando hay menos electrones en el átomo, el núcleo los puede atraer con mayor fuerza, es decir, la carga nuclear efectiva del núcleo sobre los electrones es mayor. El efecto contrario sucede para átomos que han ganado electrones (carga negativa), el núcleo reparte su carga con un mayor número de electrones, por tanto la carga nuclear efectiva disminuye. Lo anterior se observa como corrimientos de energía de amarre (EB) en el espectro XPS, y al ser interpretado nos arroja información valiosa acerca de las propiedades fisicoquímicas de la muestra analizada.

La *profundidad del análisis* depende de la distancia que los fotoelectrones pueden viajar sin perder energía: camino libre medio (CLM),  $<5$  nm. El CLM es función de la energía cinética (EK) de los fotoelectrones. Lo anterior implica que los fotoelectrones provenientes de profundidades mayores al CLM perderán energía y no logran salir de la superficie, de tal manera que el análisis es de “superficie”. Esta característica tiene muchas ventajas, porque obtenemos información de la composición química de la superficie de la muestra.

Un espectro típico de XPS es un gráfico del número de electrones detectados (intensidad) versus la energía de amarre (EB). Cada elemento produce un conjunto característico de picos de XPS a energías de amarre dadas e identifican directamente cada elemento presente en la superficie del material analizado. Los electrones provenientes de subniveles de energía p, d y f muestran 2 picos cada uno, debido a un efecto de acoplamiento entre el espín y el orbital del electrón, lo cual genera 2 posibles estados energéticos para cada subnivel (excepto el s, donde el número cuántico angular  $l = 0$ ). Estos 2 estados de energía se manifiestan como un desdoblamiento en dos picos XPS. La fracción indicada junto al subnivel es el valor  $j$  de cada posible estado energético. Por ejemplo, en el orbital “d” del átomo de plata se tiene que el número cuántico azimutal (momento angular orbital)  $l = 2$  y que el espín  $s = \pm \frac{1}{2}$ . Podemos calcular los valores de  $j$  mediante la relación:  $j = l + s$ , obteniendo  $4/2 - \frac{1}{2}$  y  $4/2 + \frac{1}{2}$ . Por tanto obtenemos  $j = 3/2$  y  $5/2$  con  $l = 2$  (orbital “d”). De aquí la nomenclatura de  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$  para la señal Ag 3d. La intensidad relativa se calcula a partir de la relación  $J=2j+1$ . Así,

$J_{3/2} = 2(3/2)+1 = 4$  y  $J_{5/2} = 2(5/2)+1 = 6$ , es decir la intensidad relativa para los picos  $3d_{3/2}:3d_{5/2}$  es 4:6 o expresado en fracción: 2/3.

### 3.3.4. ICP

La espectroscopia asistida por plasma de acoplamiento inductivo (ICP, por sus siglas en inglés) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) permite la cuantificación absoluta de elementos en una muestra.

En esta técnica, la inserción continua de la muestra (disuelta en un líquido) a un sistema de nebulización forma un aerosol, que es transportado por argón a la antorcha de plasma. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados, generándose los espectros de emisión de líneas características de los átomos presentes. Estos espectros son detectados por un fotosensor, el cual se encarga de medir la intensidad de las líneas con respecto a sus energías.

La espectroscopia ICP nos ofrece un análisis elemental cuantitativo absoluto mediante una curva de calibración, típicamente en ppm o mg/L. Los análisis que se ofrecen incluyen prácticamente todos los elementos de la tabla periódica en una amplia variedad de muestras líquidas y sólidas.<sup>33</sup>

### 3.3.5. CO-IR

La técnica del CO-IR es muy útil para estudiar la naturaleza química de los metales, especialmente los de transición. El monóxido de carbono, CO, sirve como la molécula sonda porque exhibe un alto coeficiente de extinción en la espectroscopia infrarroja, ya que, es fácil de detectar<sup>34</sup> y es sensible al estado de oxidación del sitio donde se adsorbe.

Antes de coleccionar los espectros IR, se comprimen los polvos finos (aproximadamente 15 mg) obtenidos del proceso de síntesis en el reactor, hasta formar una pastilla (oblea) lo suficientemente delgada para permitir el paso del haz de infrarrojo. La oblea se coloca dentro de la celda, se somete a vacío con una bomba mecánica (~20 mTorr) a 200 °C durante una hora. Lo anterior con la finalidad de remover la humedad. Enseguida, la temperatura se lleva a -100 °C, ya que a bajas temperaturas se favorece la adsorción de CO y se previene la reacción de éste con el metal. En este punto, se permite la entrada de CO hasta alcanzar 50 Torr, para después de un tiempo de equilibrio (~1 minuto) evacuar la celda poco a poco hasta que la señal de la fase gas de CO sea despreciable con respecto a la señal del CO adsorbido en la muestra. Finalmente, se sigue bajando la presión de CO para distinguir los sitios de adsorción débiles de los fuertes. Típicamente los sitios fuertes son más ricos en electrones.

Los cambios en la frecuencia de estiramiento del CO son frecuentemente utilizados para obtener información indirecta acerca de las propiedades electrónicas de la superficie de los átomos y sobre la resistencia del enlace C-metal. El supuesto básico es que los cambios en frecuencia vibracional del CO

adsorbido refleja variaciones en la retro-donación  $\pi$ , un proceso de transferencia de electrones que controla la fuerza del enlace metal-CO. El enlace de quimisorción de CO en los metales está dominado por la transferencia de la densidad de electrones del metal hacia los orbitales  $2\pi$  desocupados de la molécula de CO (retro-donación  $\pi$ ). La población de orbitales antienlazantes de CO ( $2\pi$ ) produce un debilitamiento en el enlace C-O que debe conducir a una reducción en la frecuencia de estiramiento C-O. Siguiendo un modelo simple, uno esperaría que los sistemas de quimisorción con fuerte retrodonación  $\pi$  deban tener una frecuencia de estiramiento menor que en los sistemas en los cuales la retrodonación  $\pi$  es pobre. En metales de transición la retrodonación  $\pi$  es mucho más fuerte que en metales nobles. Una reducción en la retrodonación  $\pi$  puede ser acompañada por una reducción en la frecuencia de estiramiento C-O.<sup>35</sup>

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *4.1 Características del proceso y de productos obtenidos.*

En la **Figura 12** se observa el reactor de plasma-lecho fluidizado en funcionamiento, y aunque no se puede visualizar en la figura, durante el proceso se aprecia un efecto vórtice sobre los polvos, generado por los tres orificios angulares del alimentador de gases.



**Figura 12.** *Funcionamiento del reactor plasma-lecho fluidizado.*

La **Figura 13** muestra los polvos colectados después del proceso de plasma en el reactor. De igual forma se aprecia que a mayor cantidad de precursor, aumenta la tonalidad café de los polvos finos. En algunas muestras, se observan aglomerados de diversas tonalidades que indican la presencia de plata. Cabe mencionar que el material que se utilizó para caracterizar fue el polvo fino, no los aglomerados.

También se depositó plata en las paredes del reactor de cuarzo, observándose como una película café.



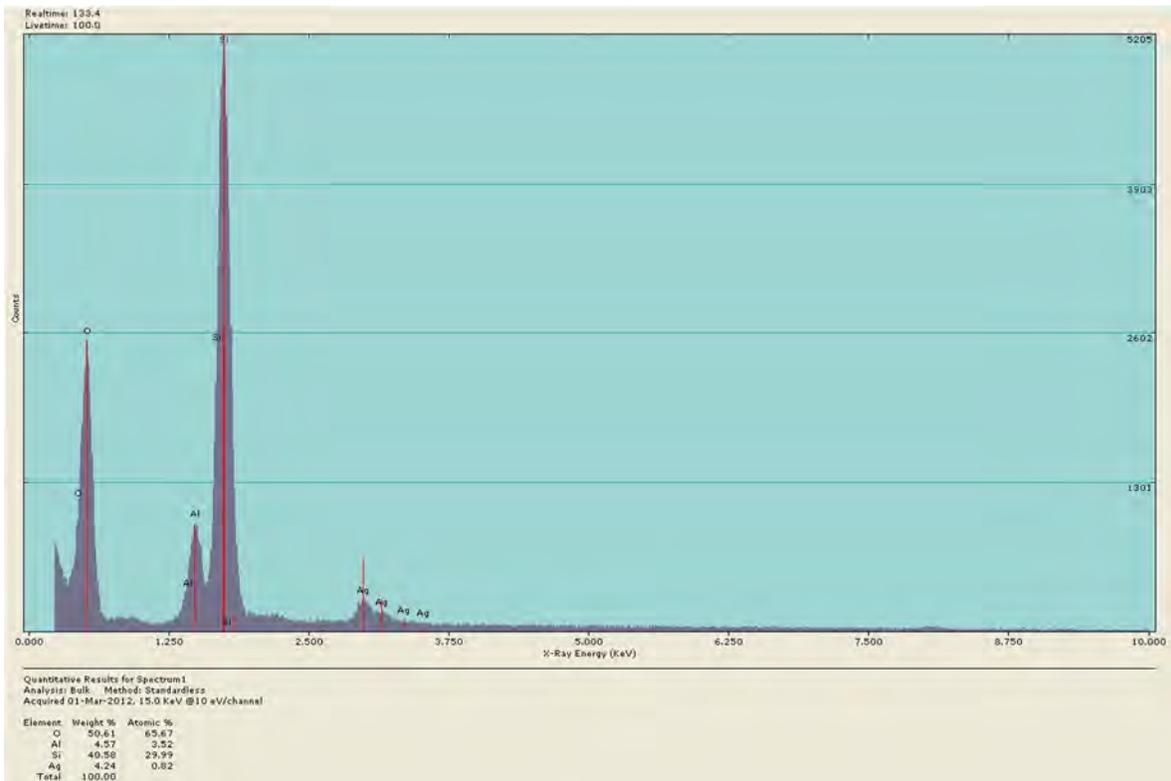
**Figura 13.** Polvos colectados después del proceso.

Las muestras fueron analizadas por las técnicas anteriormente descritas:

- ❖ EDS: Se busca conocer los elementos presentes en nuestra muestra.
- ❖ ICP: Nos ayuda a identificar los diferentes elementos químicos que conforman nuestros polvos procesados.
- ❖ TEM: Se buscan partículas de Ag inmersas en el soporte, y si existen, conocer su tamaño.
- ❖ XPS: Se buscó un análisis elemental de nuestros polvos procesados y los posibles estados químicos de éstos.
- ❖ IR: Nos ayuda a complementar el análisis elemental, ya que el infrarrojo muestra bandas que son típicas de grupos funcionales particulares.

#### 4.1. EDS

El análisis EDS típico se presenta en la **Figura 14**. Este espectro corresponde a la muestra Ag 4. Se observan picos para Si, Al y O, que son parte del soporte. También, se identifican los picos correspondientes a Ag. El análisis cuantitativo para las distintas muestras, indica que la concentración relativa de Ag con respecto a Si, es proporcional a la carga inicial del precursor ( $\text{AgNO}_3$ ), ver **Tabla 4**, no obstante, la correspondencia no es lineal, ver **Figura 15**. También se observa que la concentración de Ag es mayor a la nominal. Esto puede ser debido a factores de sensibilidad no sean adecuados. Es interesante que el incremento de concentración de plata no sea continuo. Cabe mencionar que para la muestra Ag 0.5, no fue posible detectar Ag debido al límite de sensibilidad de la técnica.



**Figura 14.** Espectro EDS típico (muestra Ag 4) para mezclas de polvos  $\text{AgNO}_3 + \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  procesados en el reactor plasma-lecho fluidizado.

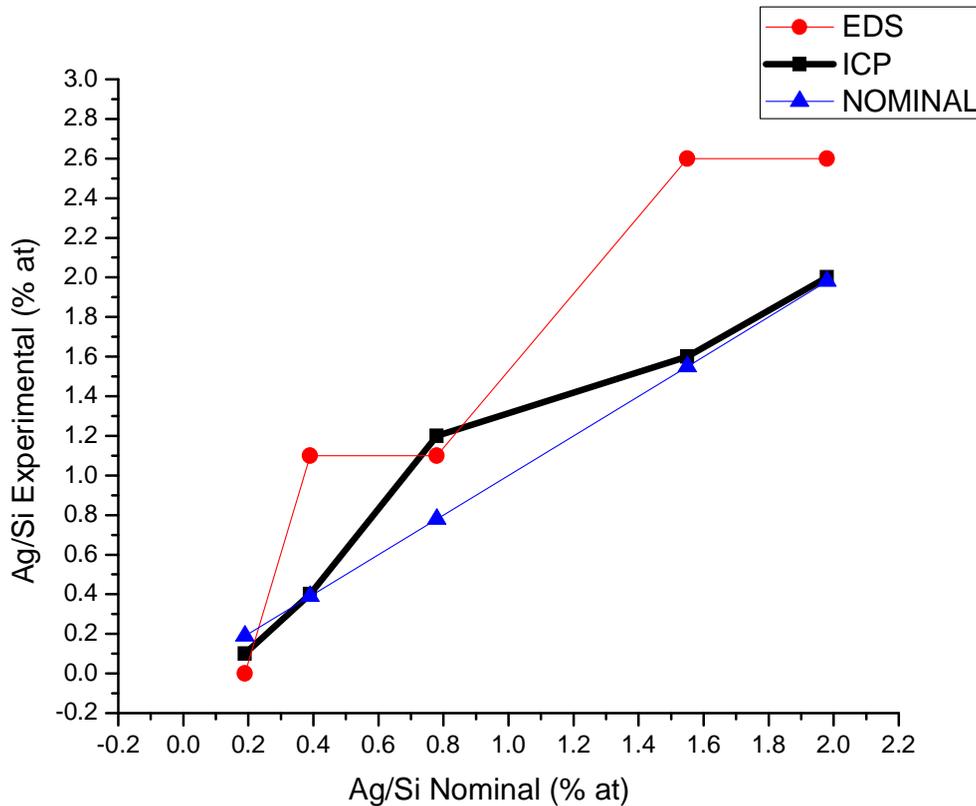
## 4.2. ICP

La cuantificación de Ag con respecto a Si, obtenida por medio del ICP, se incluye en la **Tabla 4**. En general, las concentraciones de Ag son comparables a las nominales. En el caso de la muestra Ag 2, la concentración de plata es mayor a la nominal, es posible que la insuficiencia de soporte se encuentre en los aglomerados.

Nombre de la muestra	% atómico Ag/Si Nominal	ppm Ag ICP	ppm Si ICP	% atómico Ag/Si ICP	% atómico Ag/Si EDS
Ag 0.5	0.19	2	469	0.1	No detectado
Ag 1	0.39	12	420	0.4	1.1
Ag 2	0.78	8	169	1.2	1.1
Ag 4	1.55	6	96	1.6	2.6
Ag 5	1.98	3	42	2.0	2.6

**Tabla 4.** Resumen de resultados de cuantificación de plata por ICP y EDS.

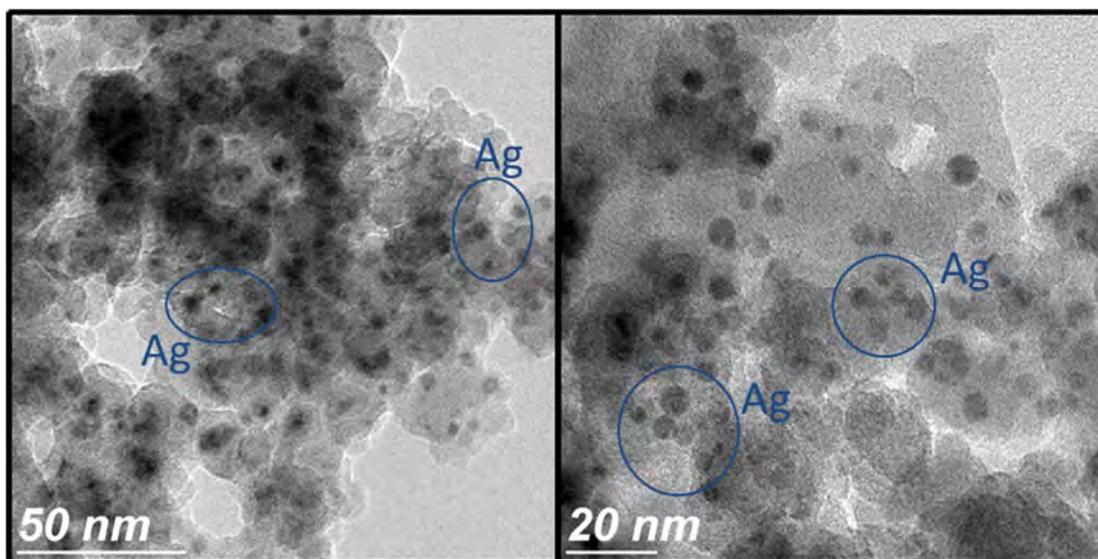
Para comparar fácilmente los resultados obtenidos por ambas técnicas, ICP y EDS, se graficó el porcentaje atómico de Ag medido (con respecto a Si), contra el porcentaje atómico nominal, **Figura 15**.



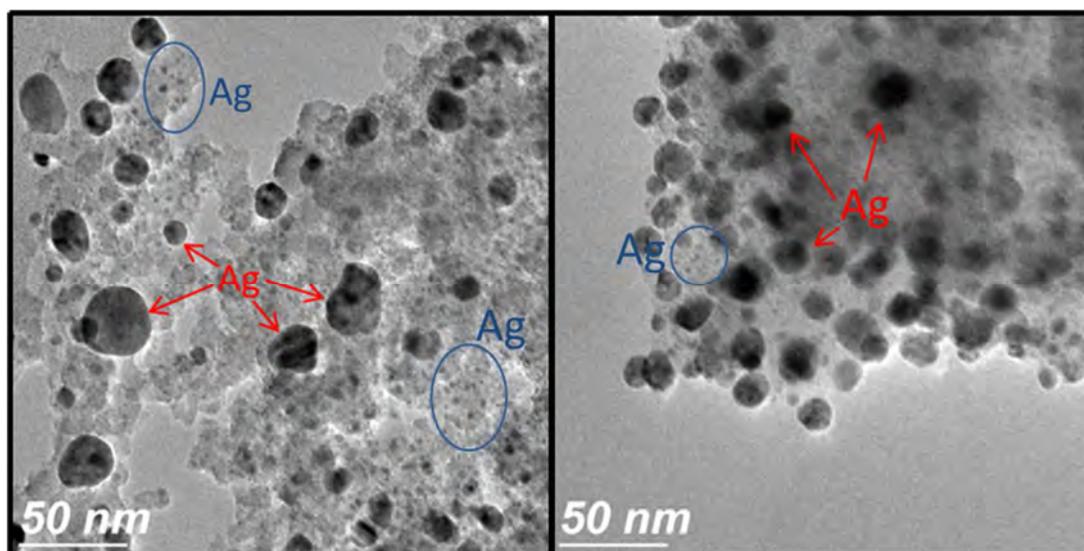
**Figura 15.** Cotejo entre los resultados obtenidos por EDS e ICP.

### 4.3. TEM

Para determinar 1) si el reactor efectivamente convierte las micropartículas de precursor a nanopartículas de Ag y, 2) si existe una relación entre la carga de precursor con el tamaño de partícula de Ag, se obtuvieron imágenes de TEM de dos muestras representativas: Ag 0.5 y Ag 4, **Figuras 16 y 17**, respectivamente. En ambas imágenes se observan puntos más oscuros (algunos de ellos indicados con flechas o encerrados). Ya que el poder dispersor de Ag (debido a su mayor peso atómico) es superior al de Si o Al, los puntos oscuros se interpretan como nanopartículas de plata.



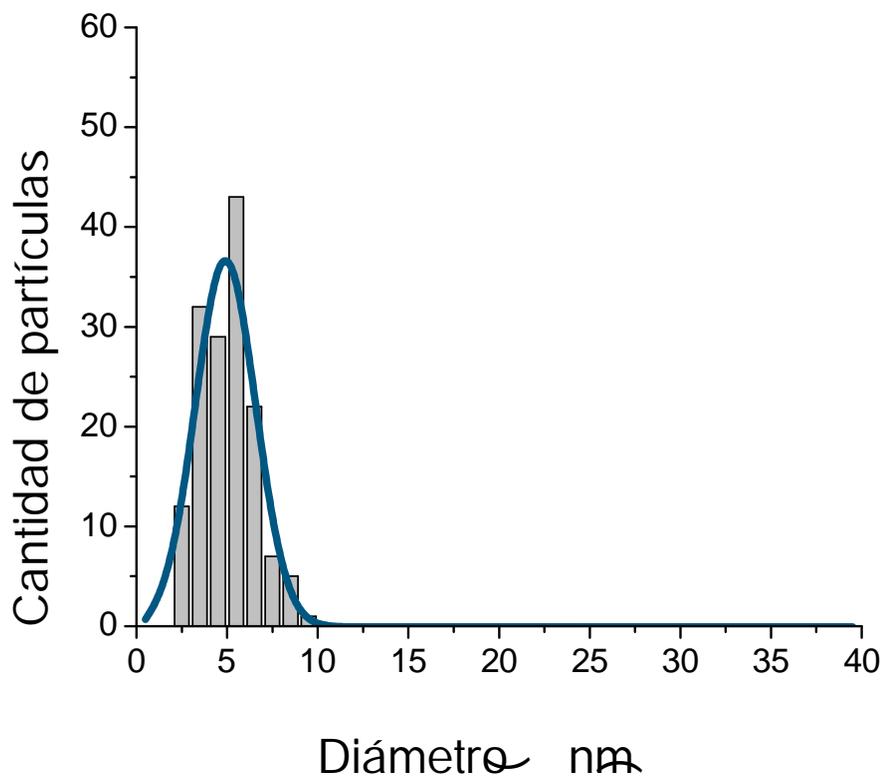
**Figura 16.** Nanopartículas de Ag dispersas en el soporte. Círculos azules encierran algunas partículas. Muestra Ag 0.5.



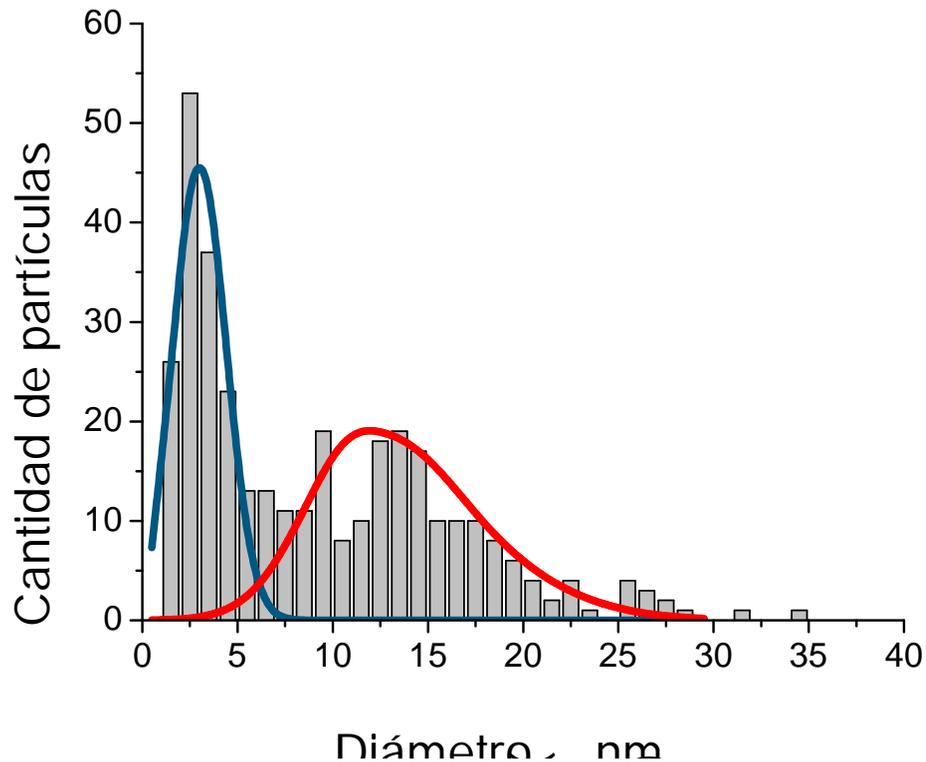
**Figura 17.** Nanopartículas de Ag dispersas en el soporte. Círculos azules encierran partículas pequeñas, flechas rojas indican partículas grandes. Muestra Ag 4.

En general, se observa que las partículas son de menor tamaño en el caso de la muestra Ag 0.5. Para cuantificar esta observación, se elaboró la distribución del

tamaño de partícula en ambas muestras, **Figuras 18 y 19**. Para la muestra Ag 0.5, se encontró un rango de 2-10 nm con un promedio de 5 nm, mientras que para la muestra Ag 4 el rango es de 2-30 nm con un promedio 13 nm. Por tanto, es claro que el reactor produce nanopartículas, y que el tamaño de éstas, depende de la carga inicial de precursor de plata.



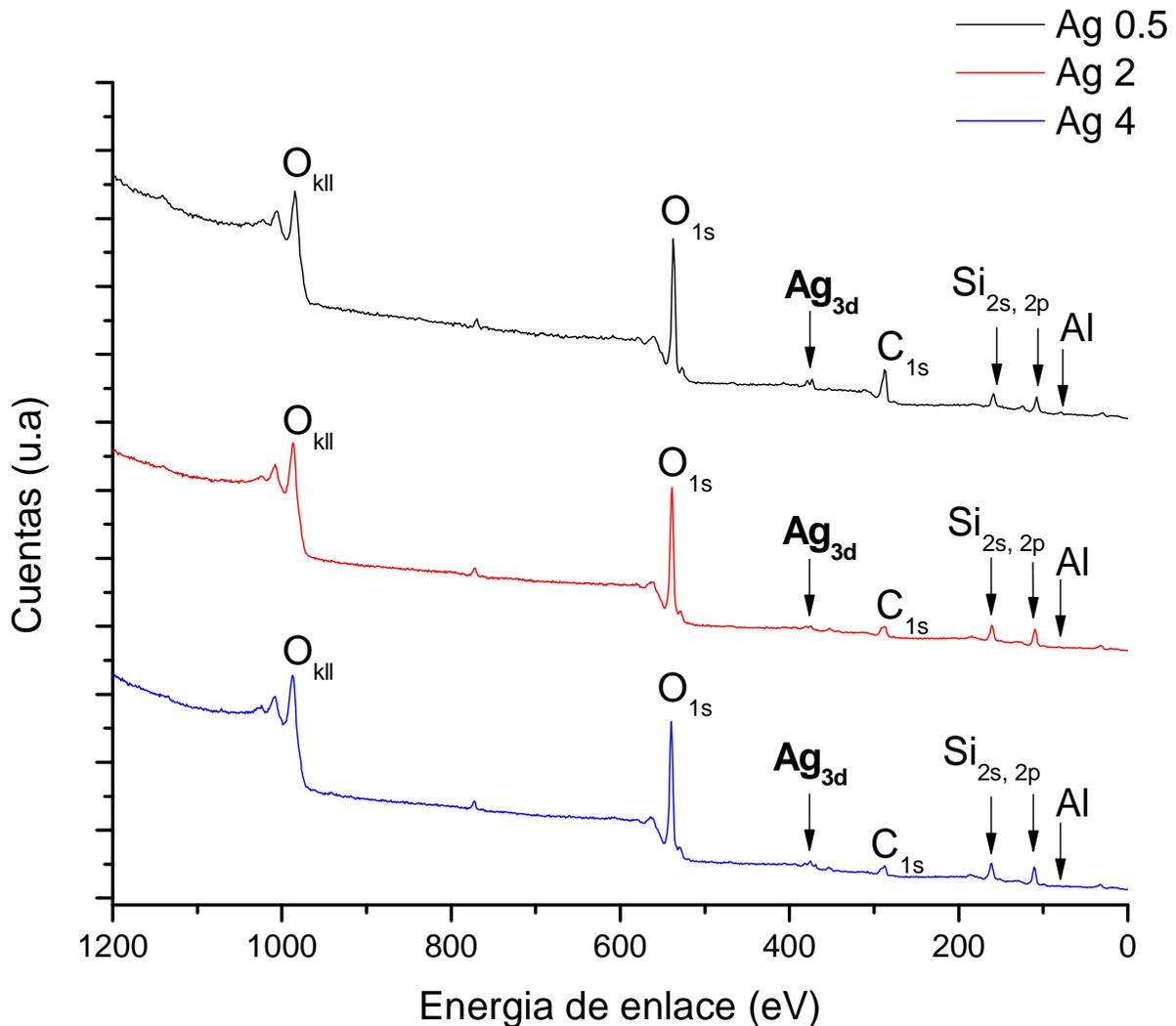
**Figura 18.** Distribución del tamaño de la partícula para Ag 0.5.



**Figura 19.** Distribución del tamaño de la partícula de Ag 4.

#### 4.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

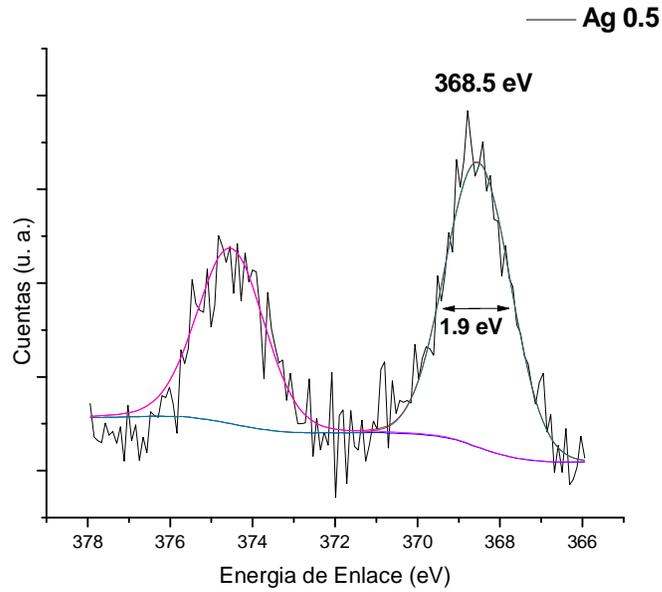
La composición química general en la superficie de los polvos procesados en el reactor y el estado de oxidación de la plata, fueron estudiados por medio de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x (XPS). Se tomaron tres muestras representativas: Ag 0.5, Ag 2 y Ag 4. La corrección de carga se hizo en base a la posición reportada para Si 2p en óxido de silicio a 103.3 eV. La **Figura 20** muestra los espectros XPS generales para las muestras Ag 0.5, Ag 2 y Ag 4.



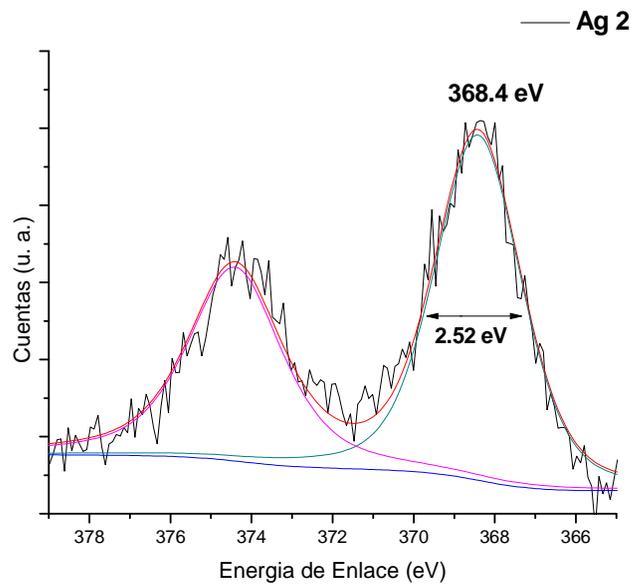
**Figura 20.** Espectros generales XPS para Ag 0.5, Ag 2 y Ag 4.

En los tres espectros se observan los elementos esperados O, Si, Al, C (atribuido a contaminación ambiental) y, por supuesto, Ag. Es importante notar que no se detectó N, lo cual indica que el precursor de plata,  $\text{AgNO}_3$ , no está presente. Es decir, éste se transformó a otro compuesto de plata. Este resultado es similar al observado por EDS.

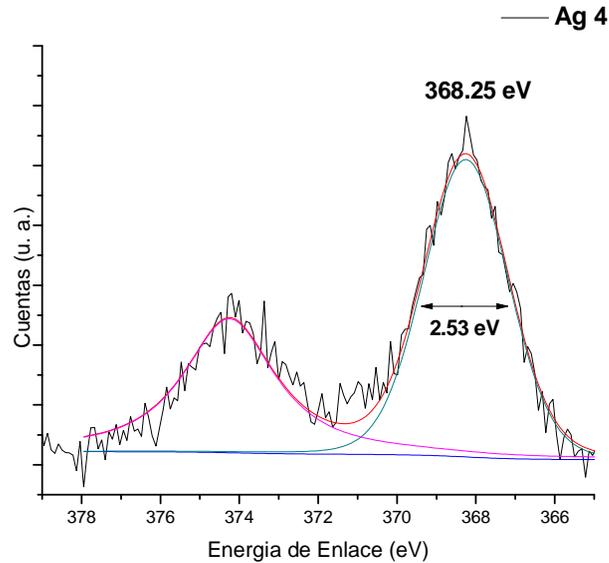
Para determinar el estado químico de plata, se colectaron espectros de alta resolución para Ag 3d, como se pueden ver en las **Figuras 21-23**. Cada espectro fue ajustado razonablemente con dos curvas simétricas tipo gaussiana-lorentziana, cuya relación de intensidades  $3d_{5/2}:3d_{3/2}$  fue 3:2. Dado que no se observan más componentes de manera evidente, se decidió comparar el pico principal de plata: Ag  $3d_{5/2}$ , de cada muestra. Como parámetros de comparación se tomó la posición del máximo y el ancho del pico a la mitad de la altura máxima (FWHM, por sus siglas en inglés). Las posiciones de los máximos fueron muy similares: 368.5, 368.4 y 368.3 eV, y de acuerdo al manual "Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy"<sup>36</sup> las posiciones de los máximos corresponderían a Ag en estado metálico. Sin embargo, de acuerdo al mismo manual, los óxidos, halogenuros, sulfuros, carbonatos y sulfatos se encuentran en un rango de energía pequeño: de 367.5 a 368.5 eV, por lo que sería difícil distinguir alguno de estos compuestos, en especial óxido de plata, de Ag metálica. Una diferencia clara se revela al comparar los anchos de pico, que aumentó de 1.9, para Ag 0.5, a 2.5, para Ag 2 y Ag 4. Un aumento del ancho de pico, puede admitir al menos dos posibles explicaciones: a) hay especies químicas de Ag adicionales o bien, b) es consecuencia de los distintos tamaños de partícula. Pensando que la primera opción es la correcta, se agregaron 1 o 2 pares de picos al ajuste (que corresponderían a 1 o 2 especies químicas adicionales). Se encontró que varias combinaciones de picos, ajustaban razonablemente bien con los datos experimentales. Por lo tanto, estos ajustes no serían evidencia contundente que avale la presencia de tales especies químicas adicionales, y aún menos nos darían información para distinguir entre las dos posibilidades propuestas.



**Figura 21.** Espectro de Ag 3d de alta resolución para Ag 0.5.



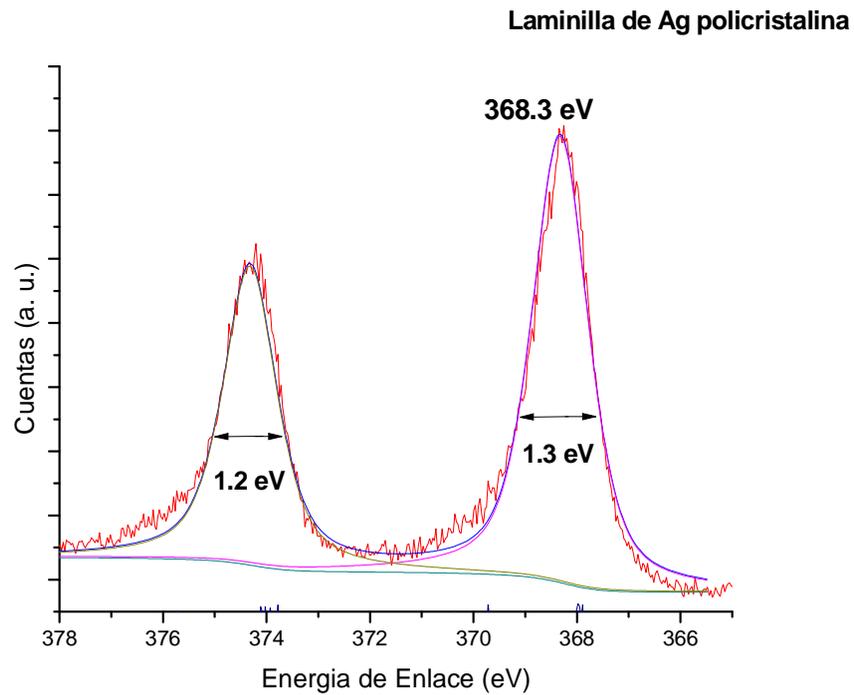
**Figura 22.** Espectro de Ag 3d de alta resolución para Ag 2.



**Figura 23.** Espectro de Ag 3d de alta resolución para Ag 4.

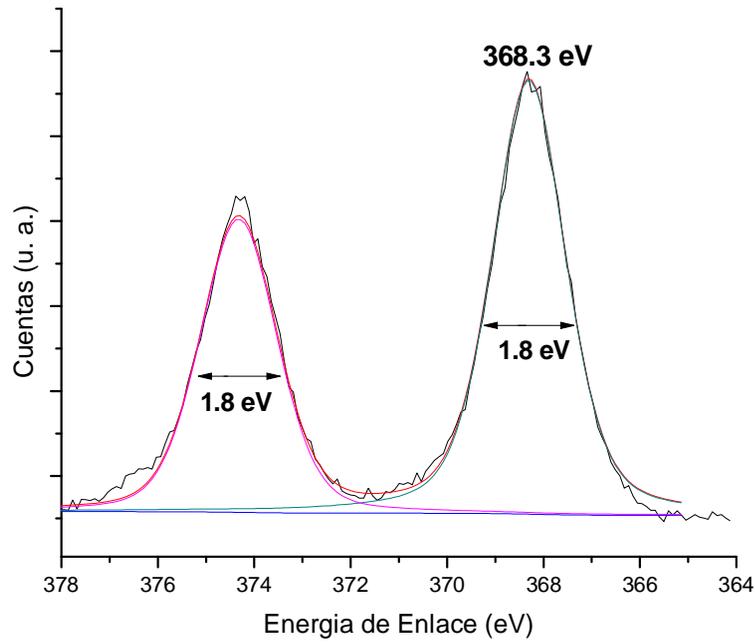
Para investigar con más detalle ambas posibilidades, se colectaron los picos Ag 3d XPS de tres muestras de referencia: Ag pura (laminilla policristalina), AgNO<sub>3</sub> (polvo) y Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (polvo), como se pueden ver en las **Figuras 24-26**. Las dos primeras referencias están constituidas por una sola especie química de plata, mientras que la tercera, por dos especies químicas: Ag<sub>2</sub>O + Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>37</sup> La posición del máximo para las tres muestras de referencia es casi la misma: 368.4 ±0.1 eV. La diferencia solo se nota en el ancho del pico: 1.3, 1.8 y 2.2 eV, para Ag pura, AgNO<sub>3</sub> y Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Este resultado indica que no sólo la presencia de dos especies químicas (Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) afecta el ancho de pico, sino que también la naturaleza de la especie química (Ag pura o AgNO<sub>3</sub>) y su constitución morfológica (laminilla o polvo). Las observaciones anteriores, confirman dos puntos: primero, que no es posible distinguir fácilmente entre distintas especies de plata tomando en cuenta únicamente la posición del pico Ag 3d y, segundo, que un

ensanchamiento del pico no es suficiente evidencia para descartar o aceptar la presencia de una o más especies químicas de plata. Por lo tanto, aún quedan abiertas las dos posibles explicaciones planteadas anteriormente.



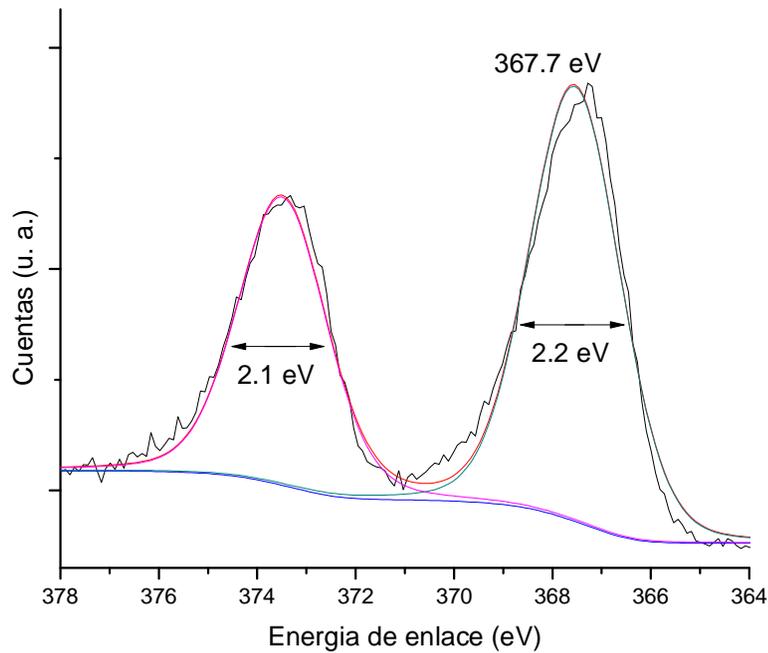
**Figura 24.** Espectro de alta resolución de una laminilla de Ag policristalina mostrando sus respectivos anchos de picos.

$\text{AgNO}_3$



**Figura 25.** Espectro de alta resolución del  $\text{AgNO}_3$  mostrando sus respectivos anchos de picos.

$\text{Ag}_2\text{O}_2$



**Figura 26.** Espectros de alta resolución de  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  con sus respectivos anchos de picos.

Ya que la resolución del equipo XPS utilizado no es suficiente para evidenciar la presencia de más componentes en el pico Ag 3d<sub>5/2</sub>, se decidió emplear la técnica de adsorción de monóxido de carbono, CO, monitoreada por espectroscopia de infrarrojo (CO-IR), para tratar de elucidar la posible presencia de más de una especie química de plata.

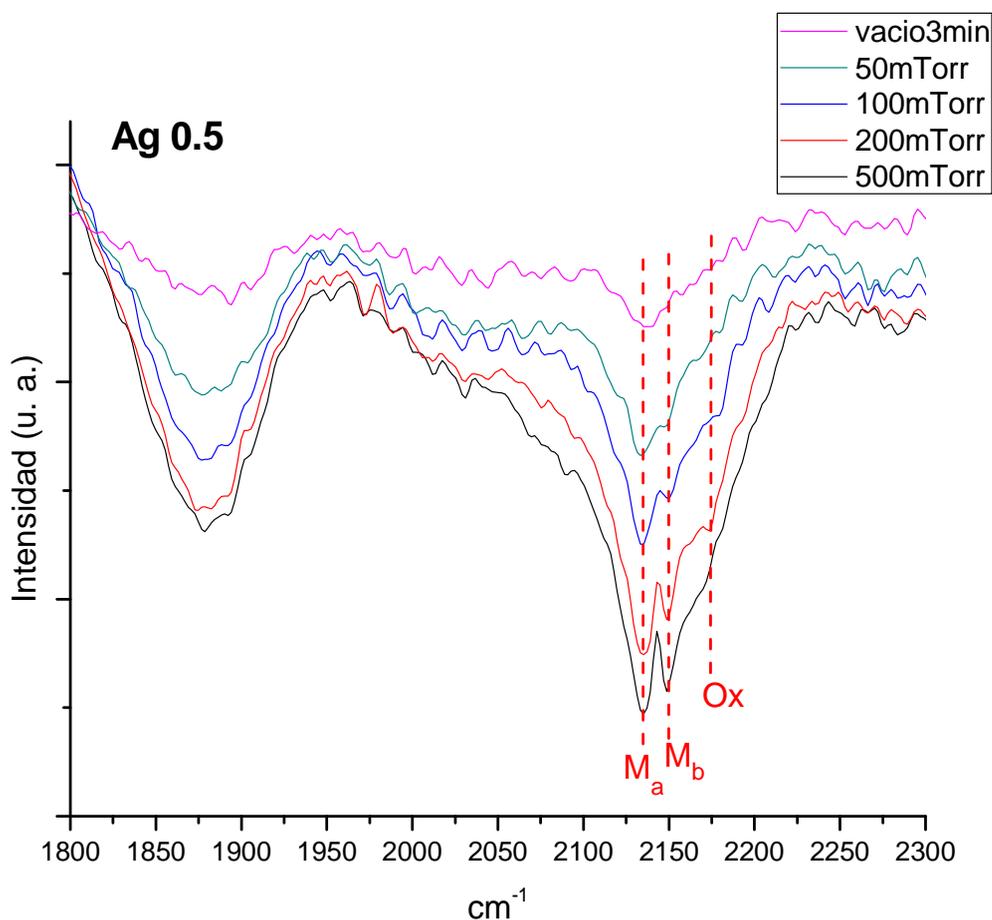
#### **4.4. ADSORCIÓN DE CO – INFRARROJO (CO-IR)**

Como se explicó anteriormente, cuando la molécula de monóxido de carbono (CO) se adsorbe sobre la superficie de un metal, se fortalece o debilita el enlace C-O, lo cual se traduce en un corrimiento en el espectro de infrarrojo (IR).

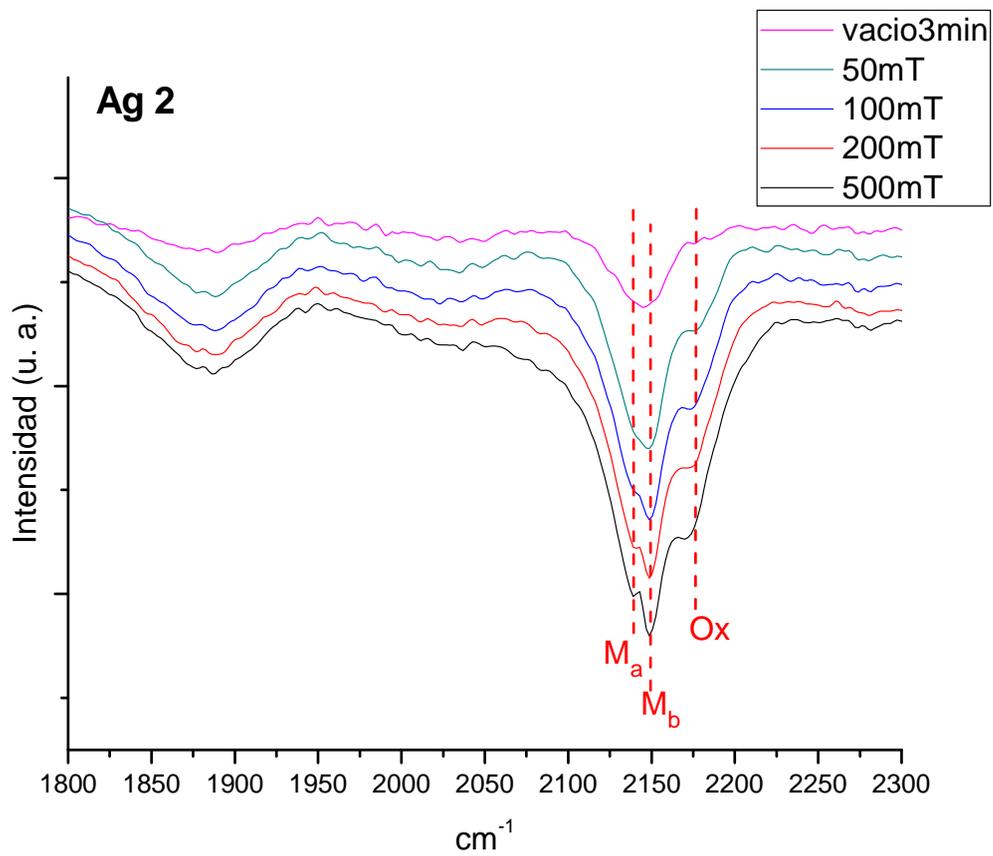
En la **Figura 27** podemos ver los espectros de IR de la muestra Ag 0.5 a varias presiones de CO. El espectro de 500 mTorr muestra claramente dos bandas, la más intensa a 2135 cm<sup>-1</sup> (M<sub>a</sub>) y otra de menor intensidad a 2149 cm<sup>-1</sup> (M<sub>b</sub>). También se identifica un hombro a 2175 cm<sup>-1</sup> (Ox). Conforme se disminuye la presión de CO en la celda, la banda Ox desaparece primero y enseguida M<sub>b</sub>, mientras que M<sub>a</sub> es la más estable; sigue presente aún después de evacuar por 3 minutos.

En la **Figura 28** se presentan los espectros correspondientes a la muestra Ag 2. Similarmente al caso de Ag 0.5 a 500 mTorr, se identifican las bandas M<sub>a</sub>, M<sub>b</sub> y Ox (hombro) a 2139, 2149 y 2176 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La diferencia, es que ahora la más intensa y estable es M<sub>b</sub>.

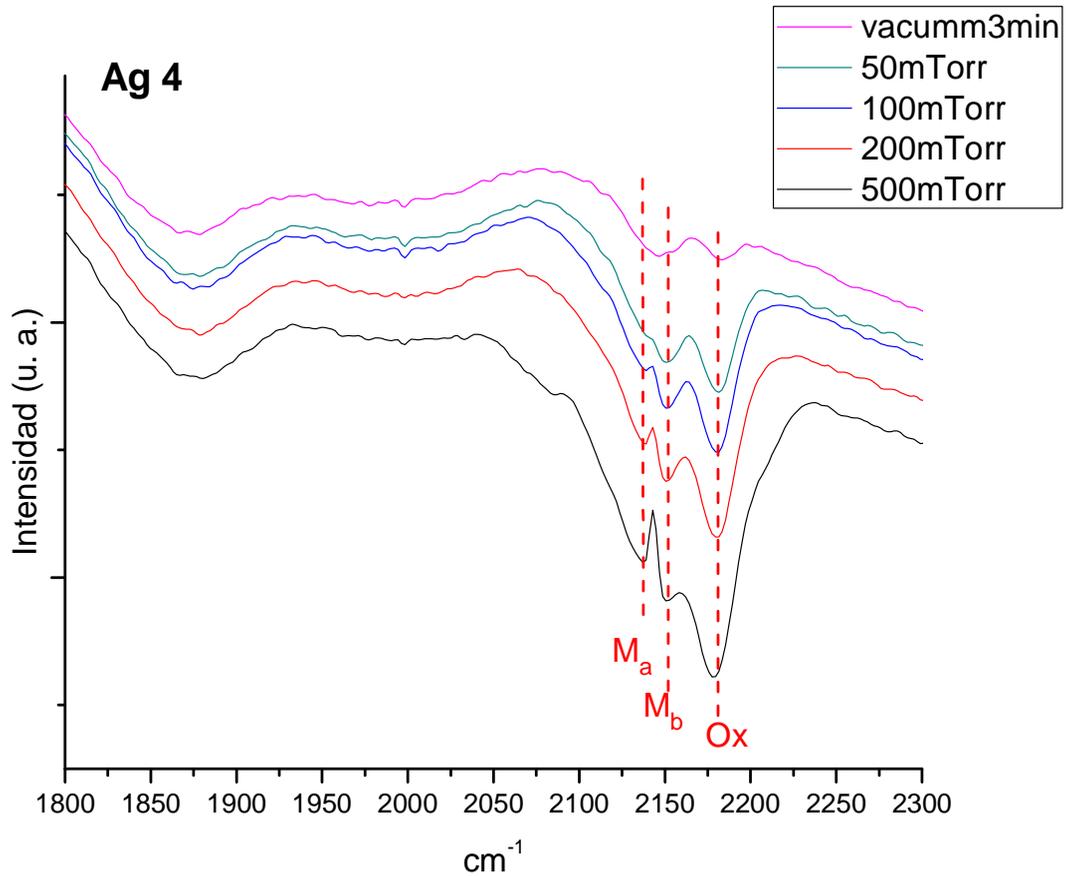
En la **Figura 29** se presentan los espectros correspondientes a la muestra Ag 4. Nuevamente, se identifican las bandas  $M_a$ ,  $M_b$  y Ox (hombro) a 2139, 2149 y 2180  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La relación de intensidades es inversa al caso de Ag 0.5, pues la más intensa es Ox, seguida de  $M_b$  y, con menor intensidad,  $M_a$ . Al disminuir la presión de CO, la intensidad de Ox decae con más rapidez que  $M_a$  y  $M_b$ . Al evacuar por 3 minutos, aún se identifican  $M_b$  (banda ancha) y Ox, con intensidades similares.



**Figura 27.** Espectros CO-IR a  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  de la muestra Ag 0.5.



**Figura 28.** Espectros CO-IR a -100 °C de la muestra Ag 2



**Figura 29.** Espectros CO-IR a  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  de la muestra Ag 4.

De acuerdo a la literatura (**Tabla 5**), las bandas de menor frecuencia,  $M_a$  y  $M_b$ , se asignan a plata en estado químico metálico,  $\text{Ag}^0$ . Mientras que la banda de mayor frecuencia, Ox, es asignada a plata oxidada,  $\text{Ag}^+$ .

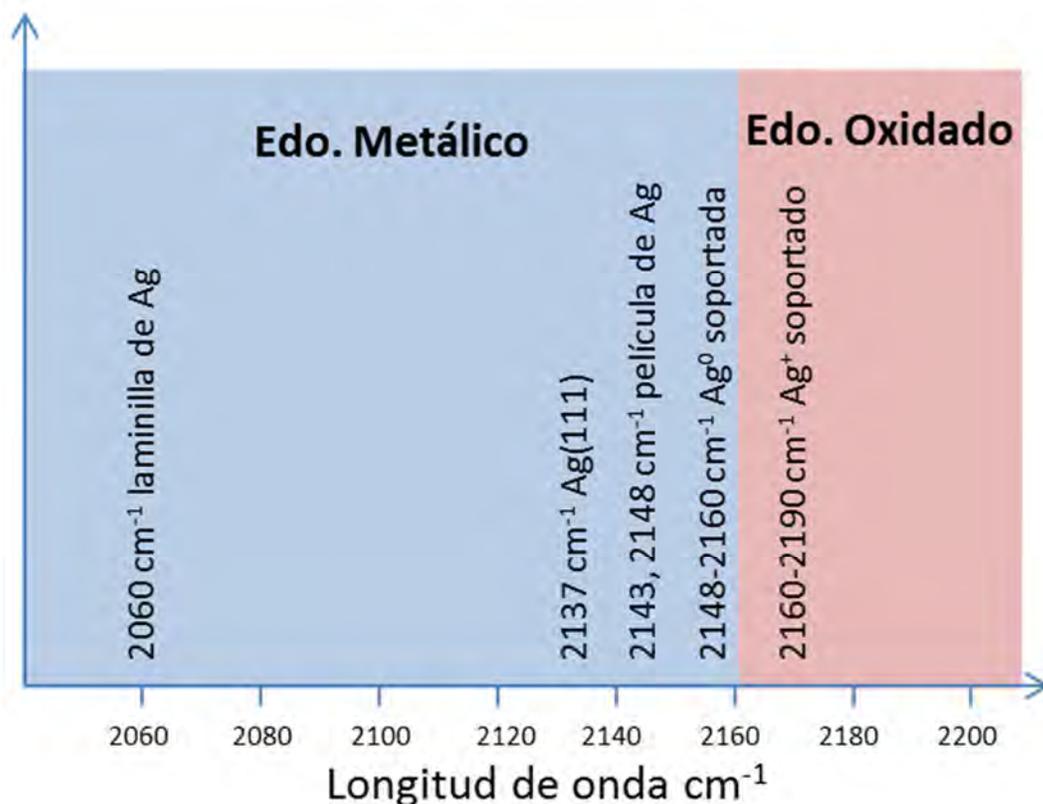
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Tratamiento	Referencia
2148 (-269 °C)	Ag <sup>0</sup>	Sin tratamiento	38
2132 (TA) 2184 (TA)	Ag <sup>0</sup> (Ag-SAPO-34) Ag <sup>+</sup> (Ag-SAPO-34)	Sin tratamiento	39
2136 (TA) 2190 (TA)	Ag <sup>0</sup> (Ag-ZSM-5) Ag <sup>+</sup> (Ag-ZSM-5)		
2150-2160 (dependiendo de la presión de CO) -160 °C	Ag <sup>0</sup>	Sin tratamiento	40
2169 (TA, -120 C) 2187 <sub>sh</sub> (TA, -120 C)	Ag <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> 500 °C	41
2169	Ag <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> (100 Torr) 400 °C	42
2180 (TA)	Ag <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> (50-100 Torr) 150 °C	43

**Tabla 5.** Valores de bandas de IR para CO adsorbido en varios experimentos. TA: temperatura ambiente.

En general podemos observar tres regiones de picos o bandas 2135 o 2139 cm<sup>-1</sup> y 2149 cm<sup>-1</sup> que son asignadas a la Ag<sup>0</sup> y 2176 o 2180 cm<sup>-1</sup> que son asignados a Ag<sup>+</sup>, dichas bandas aparecieron y algunas se mantuvieron de acuerdo a la cantidad de precursor como se observa en las figuras 28, 29 y 30. La tabla 5 muestra diferentes valores de adsorción del CO sobre Ag en diferentes presentaciones, A M. Bradshaw observó que la banda para el CO sobre una plata evaporada a 113 K sólo comenzaba a aparecer alrededor de 1x10<sup>-1</sup> Nm<sup>-2</sup>, esto reflejaba la debilidad de la adsorción. La banda máxima ocurre a 2160 cm<sup>-1</sup> a 10<sup>-1</sup> Nm<sup>-2</sup>, pareciendo cambiar a 2150 cm<sup>-1</sup> a 10 Nm<sup>-2</sup> con un efecto de transmisión anómala más pronunciado. Deepak B. Akolekar trabajó en la adsorción de CO sobre Ag intercambiada en materiales microporosos y nos dice que para la

muestra activa Ag-SAPO-34 la adsorción de CO conduce la aparición de una banda a  $2184\text{ cm}^{-1}$  (fuerte)  $2132\text{ cm}^{-1}$  (hombro, débil) y  $1623\text{ cm}^{-1}$  (débil). Las bandas de IR a  $2184\text{ cm}^{-1}$  para el Ag-SAPO-34 se asignó al complejo  $\text{Ag}^+ - \text{CO}$ . El pequeño pico despreciable a  $2132\text{ cm}^{-1}$  es atribuido a especies de CO adsorbidas en Ag metálica. Mientras que para la muestra Ag-ZSM, la adsorción de CO a 299 K conduce a la aparición de una banda principal a 2190 y cuatro bandas débiles a 2361, 2338, 2140 y  $1640\text{ cm}^{-1}$  también son detectadas. Las especies superficiales formadas en el Ag-ZSM-5 son similares a las de Ag-SAPO-36. Al aumentar la presión de CO, las bandas a 2190 y  $2140\text{ cm}^{-1}$  se eleva en intensidad y cambia a 2186 y  $2136\text{ cm}^{-1}$ .

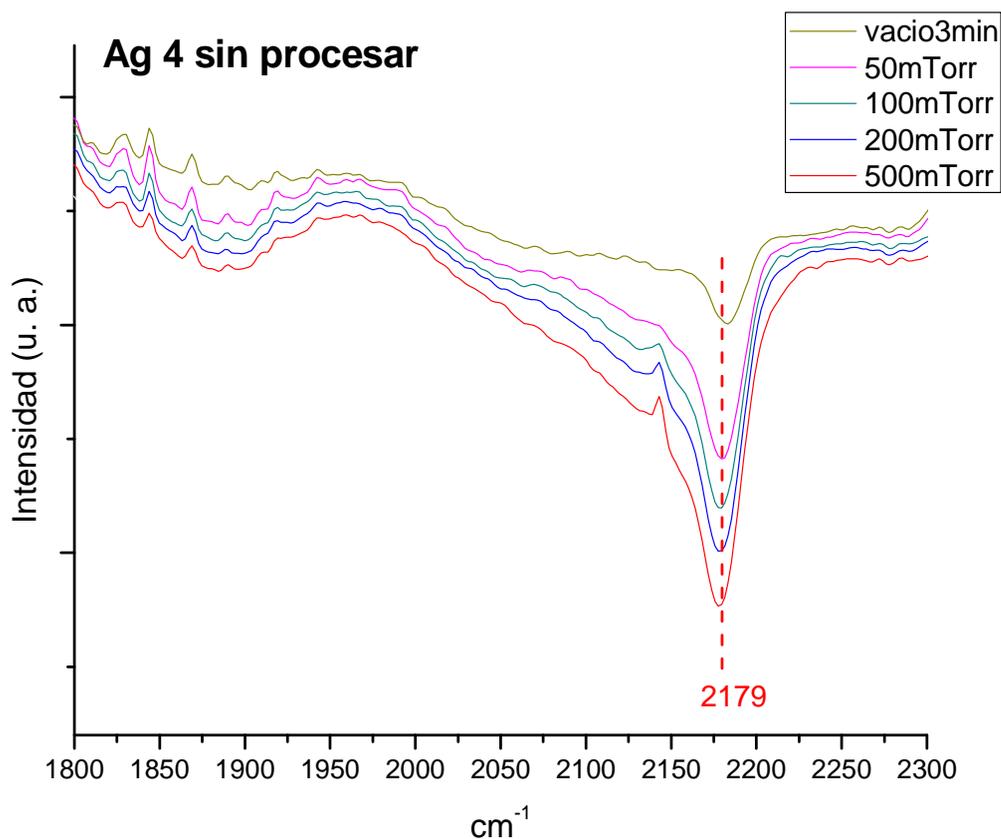
Comparándolos con nuestros valores de picos podemos concluir que nuestra asignación es correcta y que efectivamente tenemos dos estados químicos de Ag.



**Figura 30.** Escala CO-IR para las diferentes especies de plata.<sup>38-44</sup>

Para corroborar que la asignación de  $\text{Ag}^+$  a la banda Ox es correcta, se preparó una muestra especial sin procesar en el reactor. Se mezclaron mecánicamente los polvos de precursor con soporte;  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  al 4% en peso. Los espectros CO-IR se presentan en la **Figura 31**. A 500 mTorr, el máximo de la banda principal de CO se encuentra a los  $2179\text{ cm}^{-1}$ . Puesto que plata trabaja con valencia +1 en el compuesto  $\text{AgNO}_3$ , esta banda corresponde a  $\text{Ag}^+$ . También se observa una banda de mucha menor intensidad y un hombro, que al evacuar por 3 minutos, desaparecen. La forma y comportamiento de estas últimas dos bandas

es característico de CO en fase gas. Este resultado confirma que nuestra asignación de  $\text{Ag}^{+1}$  a la banda Ox, es correcta.



**Figura 31.** Espectros CO-IR a  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  de la muestra  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  al 4% en peso, sin procesar en el reactor

El resultado general importante que emerge del análisis por CO-IR, es que podemos distinguir claramente al menos 2 especies químicas formales distintas de plata:  $\text{Ag}^0$  y  $\text{Ag}^{+1}$ . Además, es probable que coexistan 2 sitios distintos  $\text{Ag}^0$ , como se discutirá en la siguiente sección.

#### **4.5. DISCUSIÓN**

Como se mencionó en los antecedentes la fabricación de nanomateriales, en particular de nanopartículas soportadas, es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanotecnología. Típicamente, la producción de nanopartículas involucra secuencias de varios procesos complejos. Esos procesos toman largos tiempos, que finalmente, se traducen en costos elevados de producción. Por tanto, la producción en masa no es rentable en muchas ocasiones, a menos que el valor agregado del producto final justifique la inversión. Por lo anterior, los métodos químicos en medio acuoso son los más empleados para la producción de nanopartículas a nivel industrial. En estas condiciones, muchos materiales con potencial no son rentables, a menos que se pudiese bajar los costos de producción. Así, la presente tesis, se enfoca en proponer un método alternativo con potencial de ser escalado a nivel industrial para la producción de nanopartículas soportadas, específicamente de plata. Se eligió plata porque su potencial como material catalítico y bactericida ya ha sido demostrado.<sup>9</sup>

El método propuesto involucra la combinación de dos técnicas ya establecidas, lecho-fluidizado y plasma como medio reactivo. Con esta combinación, se espera tener la habilidad de convertir la materia prima (precursor de plata) a nanopartículas de plata soportadas, en tiempos sustancialmente cortos, del orden de minutos, y con un arreglo experimental relativamente sencillo que opere a presión atmosférica.

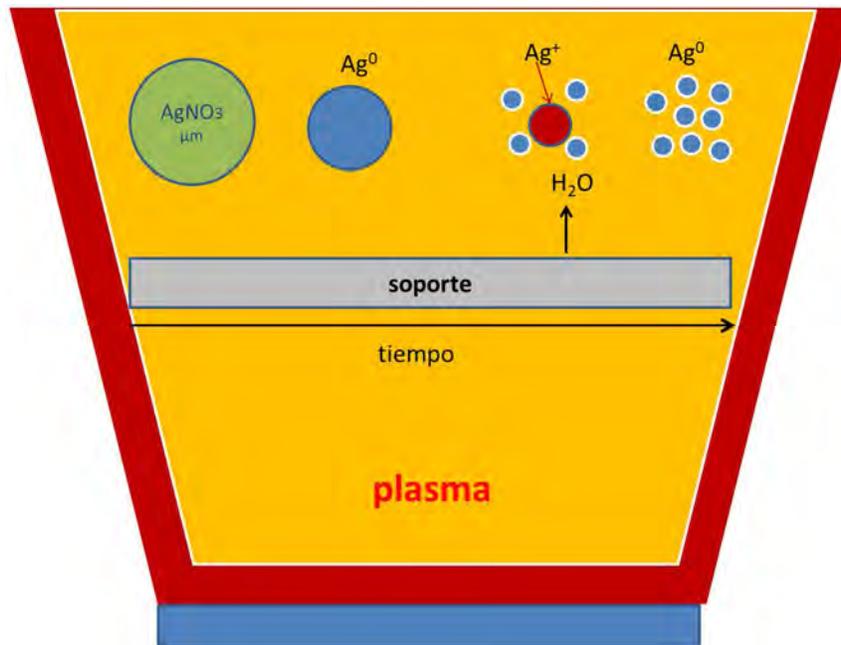
Para poder considerar exitosa la propuesta, es necesario demostrar que se tiene control de las características morfológicas (tamaño de partícula) y químicas

(estado de oxidación de plata) del material producido, lo cual se discute a continuación.

Al observar macroscópicamente el producto obtenido después del proceso de plasma en el reactor, distinguimos dos componentes: 1) polvo fino y 2) algunos aglomerados de hasta ~1 mm de diámetro. En general, la concentración de plata soportada en el polvo fino fue comparable a la nominal, como lo indica el análisis por ICP. A diferencia de EDS, que es un análisis puntual, el incremento de concentración de plata es continuo por ICP, que es un análisis global. Esta diferencia indica que la muestra es inhomogénea localmente, pero en promedio, la cantidad de plata depositada corresponde a la cantidad de precursor suministrada.

Por otra parte, es claro que la plata depositada sobre el polvo fino está en forma de nanopartículas, como lo indican las imágenes de TEM. También es claro que para bajas cargas de precursor de plata (muestra Ag 0.5), la distribución de tamaño de partícula es unimodal, con un diámetro promedio de 5 nm (**Figura 18**). Mientras que para altas cargas (muestra Ag 4), la distribución es bimodal, con diámetros promedio de 3 y 13 nm (**Figura 19**). Es posible explicar tanto el comportamiento de las concentraciones, como la distribución del tamaño de partícula, si proponemos un mecanismo de síntesis de dos pasos, **Figura 32**. Primero, el precursor,  $\text{AgNO}_3$ , es transformado químicamente a nanopartículas relativamente grandes de plata y, segundo, dichas partículas son convertidas a partículas más pequeñas. Ambos procesos son promovidos por la acción del plasma. El primer paso es fácilmente alcanzado si tomamos en cuenta que el óxido de plata es menos estable que el nitrato,<sup>9</sup> por lo que este último se

descompondría directamente a plata metálica. Se sabe que la siguiente reacción ocurre a 440 °C para nitrato de plata pura (sin soporte)<sup>45</sup>



**Figura 32.** Esquema que representa la transformación de micropartículas de  $\text{AgNO}_3$  a nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  y  $\text{Ag}^+$ .

En nuestro caso, el medio reactivo tiene la energía suficiente para disociar los precursores químicos produciendo especies reactivas, además que la temperatura alcanzada fue  $\sim 800$  °C. El segundo paso lo podemos admitir si tomamos en cuenta otros trabajos, donde se reporta que el plasma tiene la capacidad de transformar partículas del orden de micras a nanopartículas.<sup>9</sup> Por tanto, una vez formadas las partículas de plata, estas son convertidas poco a poco a nanopartículas. Bajo este esquema, es comprensible que cuando la carga de precursor de plata es baja, los 2 minutos de reacción sean suficientes para

completar los 2 pasos propuestos. Mientras que para cargas altas, el segundo paso no se completa, originando el comportamiento bimodal del tamaño de partícula.

El estado de químico de las nanopartículas de plata es metálico con algunos aportes de óxido de plata, dependiendo de su concentración, como se explica a continuación. Para poder elucidar el estado químico de plata, se analizaron, por XPS y CO-IR, tres muestras representativas: Ag 0.5, Ag 2 y Ag 4. Los espectros de alta resolución de XPS indicaron que la energía de amarre de Ag  $3d_{5/2}$  para las tres muestras es muy similar ( $368.4 \pm 0.1$  eV). Las diferencias se observaron en el ancho del pico  $3d_{5/2}$ , que aumentó de 1.9 eV (Ag 0.5) a 2.5 eV (Ag 2 y Ag 4). Este resultado no es del todo sorprendente porque se sabe que los corrimientos de Ag  $3d_{5/2}$  debido a su estado de oxidación son pequeños,<sup>36</sup> y además se comprobó al correr muestras de referencia, Ag pura (laminilla policristalina), AgNO<sub>3</sub> (polvo) y (polvo), obteniendo energías de amarre igual a las muestras problema, pero distintos anchos de pico: 1.3, 1.8 y 2.2 eV, respectivamente. Este resultado indica que cuando se tienen dos especies químicas en la muestras: Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= Ag<sub>2</sub>O (I) + Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III), el ancho de pico es  $> \sim 2$  eV (bajo las condiciones experimentales utilizadas). En base a lo anterior, es comprensible proponer que coexisten más de una especie química en las muestras problema, especialmente Ag 2 y Ag 4.

Para corroborar esta propuesta, se recurrió a la técnica de CO-IR, la cual, además de ser sensible a la superficie, es sensible al estado químico de los metales, especialmente los de transición. Si comparamos los espectros a 500 mTorr de CO para las tres muestras analizadas, observamos que, efectivamente coexisten las

especies metálicas de plata ( $M_a$  y  $M_b$ ) con especies de óxido de plata (Ox). Este resultado confirma nuestra interpretación propuesta para los resultados de XPS. La muestra Ag 0.5 es la que despliega el menor ancho de pico Ag  $3d_{5/2}$  (1.9 eV), y es precisamente donde dominan las especies metálicas de plata en CO-IR. Cuando está presente una especie de plata adicional (Ox), el pico Ag  $3d_{5/2}$  se ensancha (a  $\sim 2.5$  eV). También se observa, que la banda Ox domina el espectro conforme aumenta la carga de precursor de plata. Se sabe que el óxido de plata es menos estable que el nitrato de plata, razón por la cual es poco probable que el óxido de plata se encuentre formando partículas aisladas. Una posibilidad es que estas especies sean estabilizadas por las partículas grandes de plata ( $> \sim 13$  nm), quizás en las regiones cercanas al soporte, ya que es ahí donde hay disponibilidad de oxígeno debido a que el soporte desprende humedad durante la etapa inicial del tratamiento con plasma. Sin embargo, cuando la humedad ha sido removida, se espera que las partículas de plata se reduzcan nuevamente. Alternativamente, podemos proponer que la descomposición del nitrato de plata es vía óxido de plata:  $AgNO_3 \rightarrow Ag \text{ oxido} \rightarrow Ag$ . En éste caso, las especies de óxido de plata se encuentran aún presentes porque el tiempo de reacción no fue suficiente para completar su reducción. Esta explicación coincide con la anterior, donde se sugería que el tiempo de reacción no fue suficiente para convertir las partículas de plata a nanopartículas, especialmente para las muestras con altas cargas de precursor. Para aceptar esta explicación se requieren experimentos adicionales.

En resumen, podemos considerar exitosa esta propuesta de investigación porque se demostró que sí hay control del tamaño promedio de las nanopartículas y del

estado químico de ellas. Los tiempos de síntesis son considerablemente menores a los tradicionales (minutos contra horas) y el arreglo experimental es relativamente sencillo, ya que este funciona a presión atmosférica (no necesita bomba mecánica). Definitivamente, este diseño tiene potencial de ser escalado ya que los principios de operación ya son conocidos por la industria.

## CAPITULO 5. CONCLUSIONES

Los resultados y discusiones anteriores nos conducen a concluir lo siguiente:

- Esta técnica ofrece una alternativa relativamente sencilla y económica para fabricar nanopartículas, por lo cual puede ser escalada para producción industrial.
- Por medio de sistemas ya definidos, plasma y lecho fluidizado, se logró la producción de nanopartículas de plata soportadas sobre sílice-alúmina a presión atmosférica.
- El reactor cumple con su función ya que está incorporando el precursor al soporte como nanopartículas de plata.
- La concentración de plata es comparable a la nominal.
- El tamaño de la partícula de plata es del orden de 5 nm y 13 nm, con una clara influencia de la carga de precursor.
- La mayor parte de la plata es de carácter metálico. Pero aún se detectan vestigios de plata oxidada.

## CAPITULO 6. REFERENCIAS

1. Takeuchi N. *Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. FCE, CNYN-. México; 2009.
2. Abou El-Nour KMM, Eftaiha A, Al-Warthan A, Ammar R a. a. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arab. J. Chem.* 2010;3(3):135–140. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535210000377>. Accessed May 27, 2013.
3. Brault P. Plasma deposition of catalytic thin films: Experiments, applications, molecular modeling. *Surf. Coatings Technol.* 2011;205:S15–S23. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897211000740>. Accessed May 29, 2013.
4. Quintana Ruiz M. Ciencia y Desarrollo, Artículos. *Rev. Cienc. y Desarro.* Julio 2008, Vol. 34, no. 221. 2008:62–67.
5. Schimpf S, Lucas M, Mohr C, et al. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. *Catal. Today.* 2002;72(1-2):63–78. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586101004795>.
6. Monge M. Investigación Química Nanopartículas de plata : métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. 2009:33–41. Available at: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2931286>.
7. Yoshida T. Toward a new era of plasma spray processing. *Pure Appl. Chem.* 2006;78(6):1093–1107. Available at: <http://iupac.org/publications/pac/78/6/1093/>. Accessed November 5, 2013.
8. Salas P. KF. Nanopartículas de Silicio Preparadas Usando Ablación Láser. Tesis de Maestría. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. 2009. 87.
9. Soto G, Tiznado H, Contreras O, et al. Preparation of a Ag/SiO<sub>2</sub> nanocomposite using a fluidized bed microwave plasma reactor, and its hydrodesulphurization and Escherichia coli bactericidal activities. *Powder Technol.* 2011;213(1-3):55–62. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591011003287>. Accessed May 29, 2013.
10. Bárdos L, Baránková H. Plasma processes at atmospheric and low pressures. *Vacuum.* 2008;83(3):522–527. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X0800239X>. Accessed May 29, 2013.

11. Biozone Europe. Available at: <http://www.biozone-europe.eu/v2/es/tecnologias/plasma>.
12. No Title. Available at: <https://www.av5.org/Divisions/vtd/Gallery>.
13. No Title. Available at: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm>.
14. Brooks WE. No Title. (703):2011–2012. Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silver/mcs-2012-silve.pdf>.
15. Yan W, Wang R, Xu Z, et al. A novel, practical and green synthesis of Ag nanoparticles catalyst and its application in three-component coupling of aldehyde, alkyne, and amine. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2006;255(1-2):81–85. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116906007060>. Accessed October 29, 2013.
16. Chimentão RJ, Kirm I, Medina F, et al. Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase. *Chem. Commun. (Camb)*. 2004;(7):846–7. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15045093>.
17. Jiang Z-J, Liu C-Y, Sun L-W. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. *J. Phys. Chem. B*. 2005;109(5):1730–5. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16851151>.
18. Santiago M, Restuccia A, Gramm F, Pérez-Ramírez J. Spray deposition method for the synthesis of supported catalysts with superior metal dispersion. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011;146(1-3):76–81. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181111002368>. Accessed May 29, 2013.
19. Kahaner L. Silver News. *Silver Inst.* 2012. Available at: <http://www.silverinstitute.org>.
20. Foix M, Guyon C, Tatoulian M, Da Costa P. Fluidized Bed Plasmas Reactor for Catalyst Synthesis and Pretreatment. Application for Pollution Abatement in Stationary and Mobile Sources. *Adv. Mater. Res.* 2010;89-91:118–123. Available at: <http://www.scientific.net/AMR.89-91.118>. Accessed October 28, 2013.
21. Deb B, Kumar V, Druffel TL, Sunkara MK. Functionalizing titania nanoparticle surfaces in a fluidized bed plasma reactor. *Nanotechnology*. 2009;20(46):465701. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19843986>. Accessed October 28, 2013.
22. Shearer JC, Fisher ER. Design and operation of a rotating drum radio frequency plasma reactor for the modification of free nanoparticles. *Rev. Sci.*

*Instrum.* 2013;84(6):063904. Available at:  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23822354>. Accessed October 28, 2013.

23. Xu C, Zhu J. One-step preparation of highly dispersed metal-supported catalysts by fluidized-bed MOCVD for carbon nanotube synthesis. *Nanotechnology*. 2004;15(11):1671–1681. Available at: <http://stacks.iop.org/0957-4484/15/i=11/a=052?key=crossref.a7edc5fe7b40f3d60b48b272ba456330>. Accessed October 28, 2013.

24. Mu X, Bartmann U, Guraya M, et al. The preparation of Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts by chemical vapor deposition in a fluidized-bed reactor. *Appl. Catal. A Gen.* 2003;248(1-2):85–95. Available at:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X03001273>. Accessed October 28, 2013.

25. Naumann d'Alnoncourt R, Becker M, Sekulic J, Fischer R a., Muhler M. The preparation of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts via CVD in a fluidized-bed reactor. *Surf. Coatings Technol.* 2007;201(22-23):9035–9040. Available at:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789720700480X>. Accessed October 29, 2013.

26. Tendero C, Tixier C, Tristant P, Desmaison J, Leprince P. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2006;61(1):2–30. Available at:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854705002843>. Accessed May 25, 2013.

27. Brinley E, Babu KS, Seal S. The Solution Precursor Plasma Spray Processing of Nanomaterials. 2007;(July).

28. Lecho fluidizado / Fluidized bed. Available at: <http://ingenieriaquimica-iq.blogspot.mx/2008/07/lecho-fluidizado-con-vdeos.html>.

29. Continuous Fluid Bed Drying System. Available at:  
<http://www.kurimoto.co.jp/english/powdersystem/products/ContinuousFluidBedDryingSystem.html>.

30. Multiplaz 3500 Sistema Portátil de soldadura por plasma. Available at:  
[http://www.multiplaz.com/pdf/Multiplaz-3500\\_En\\_www\\_20110418.pdf](http://www.multiplaz.com/pdf/Multiplaz-3500_En_www_20110418.pdf).

31. SEM/EDS : Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis Technique Description. Available at: <http://wings.buffalo.edu/faculty/research/scic/sem-eds.html>.

32. De La Cruz Hernández WJ. Producción y caracterización de partículas epítaxiales de hierro sobre zafiro depositadas por ablación láser. Tesis doctoral.

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Ensenada, B.C. México. 2001:221.

33. Espectroscopía de Plasma ICP-OES. Available at: <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopa-de-plasma-icp-oes>.

34. Qu Z, Cheng M, Huang W, Bao X. Formation of subsurface oxygen species and its high activity toward CO oxidation over silver catalysts. *J. Catal.* 2005;229(2):446–458. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951704005664>. Accessed June 3, 2013.

35. Rodriguez J a., Truong CM, Goodman DW. Infrared vibrational studies of CO adsorption on Cu/Pt(111) and CuPt(111) surfaces. *J. Chem. Phys.* 1992;96(10):7814. Available at: <http://link.aip.org/link/JCPSA6/v96/i10/p7814/s1&Agg=doi>. Accessed October 30, 2013.

36. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol KDB. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.*; 1992.

37. Bailar JC. The oxidation states of silver. *J. Chem. Educ.* 1944;21(11):523. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed021p523>.

38. P. Dumas RGT and PLR. Study of Adsorption States and Interactions of CO on Evaporated Noble Metal Surfaces by Infrared Absorption Spectroscopy. *Surf. Sci.* 1986;171:555–578.

39. Akolekar DB, Bhargava SK. Adsorption of NO and CO on silver-exchanged microporous materials. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2000;157(1-2):199–206. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116900000558>.

40. Society TR, Society R, Sciences P. Infrared spectra of carbon monoxide chemisorbed on metal films : a comparative study of copper , silver , gold , iron , cobalt and nickel. 2013;316(1525):169–183.

41. Qu Z, Zhou S, Wu W, Li C, Bao X. CO adsorption and correlation between CO surface coverage and activity/selectivity of preferential CO oxidation over supported Ag catalyst: an in situ FTIR study. *Catal. Letters.* 2005;101(1-2):21–26. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-004-3742-0>. Accessed May 30, 2013.

42. Bechoux K, Marie O, Daturi M, et al. Infrared evidence of room temperature dissociative adsorption of carbon monoxide over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catal. Today.* 2012;197(1):155–161. Available at:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586112005408>. Accessed June 4, 2013.

43. Keulks GW, Ravi A. Infrared Spectroscopic Study of Carbon Monoxide Adsorption on Hydrogen and Oxygen Treated Silver Surfaces. 1969;74(1962):1966–1969.

44. Müslehiddino J, Vannice MA. CO adsorption on supported and promoted Ag epoxidation catalysts. 2003;213:305–320.

45. L'vov B V. *Thermal Decomposition of Solids and Melts New Thermochemical Approach to the Mechanism, kinetics and Methodology*. Springer; 2007:241.