



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Instituto de investigación en materiales

“Síntesis de nanopartículas de Au_2O_3 por el método de bioreducción”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Presenta:

Ing. Soledad Esmeralda San Germán Pérez

Director de Tesis:

Dr. Raúl Herrera Becerra

Instituto de Física UNAM

Comité de Tesis:

Dra. María de Lourdes Chávez García

Facultad de Química UNAM

Dr. Alfredo Gómez Rodríguez

Instituto de Física UNAM

Dr. Enrique Geffroy Aguilar

Instituto de Investigación en Materiales UNAM

México, D.F. (ENERO)

2015



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.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente a mi asesor de ésta tesis al Dr. Raúl Herrera Becerra quien me dio la oportunidad de trabajar con él y me abrió las puertas de su laboratorio, quien también me brindó su confianza y apoyo en todo momento, gracias por la paciencia que me tuvo durante todo éste tiempo.

También a la Ing. Cristina Zorrilla Cangas por su valiosa ayuda en el laboratorio y consejos, que me ha brindado.

A mis sinodales por su tiempo para revisar ésta tesis: Dr. Enrique Geffroy, Dra. María de Lourdes Chávez García, Dr. Alfredo Gómez Rodríguez y Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa.

A mis amigos y compañeros del laboratorio: Francisco Ascencio, Marisela Santana, Lourdes Bazán, Rubén Mendoza y Marco Antonio Aguilar; por tenerme paciencia, por sus consejos, por todas sus enseñanzas y con quienes compartí hermosos momentos.

Por el apoyo técnico:

A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas por su ayuda en el laboratorio, y al Fis. Roberto Hernández por su apoyo en el microscopio electrónico de transmisión. Al Dr. Enrique Camarillo y Dr. José Manuel Hernández, por permitirme el uso del espectrofotómetro.

Al Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez (Bokimi) por permitirme realizar los análisis de XRD.

A Rafael Galicia quien me facilitó el programa que él realizó, el DPIP.

Y al Dr. Jesús Arenas Alatorre, quien es el jefe del departamento de Microscopía de IF, por permitirme ver mis muestras en el TEM y además de que fue de mi comité tutor durante dos años. De igual manera al Dr. Julio Juárez Islas el cual fue también de mi comité, gracias por su tiempo.

ÍNDICE

	Página
1. Capítulo 1 “Introducción y antecedentes”	
1.1. Introducción.....	1
1.2. Antecedentes.....	3
1.3. Objetivos.....	5
2. Capítulo 2 “Conceptos Generales”	
2.1. Nanotecnología.....	7
2.1.1. Nanopartículas.....	7
2.1.2. Síntesis de nanopartículas.....	8
2.1.3 Síntesis de nanopartículas de oro por reducción.....	9
2.1.4 Métodos de síntesis de Au ₂ O ₃	9
2.1.5 El oro cúbico.....	10
2.1.6 El Au ₂ O ₃ Ortorrómico.....	11
2.1.7 Ácido gálico.....	13
2.1.8 Ácido tánico.....	13
2.2. Técnicas de caracterización de las nanopartículas.....	14
2.2.1. La banda de plasmón superficial (SPB).....	14
2.2.2. Espectrofotometría.....	16
2.2.3. El Fenómeno de Rayos X.....	18
2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	22
2.2.5. Dispersión de luz dinámica (DLS).....	26

3. Capítulo 3 “Desarrollo del proyecto”	
3.1. Desarrollo del proyecto.....	32
4. Capítulo 4 “Resultados”	
4.1. “Microscopia electrónica”.....	38
4.1.1. Muestra SG-2 (ácido gálico pH 2).....	38
4.1.2. Muestra ST-2 (ácido tánico pH 2).	40
4.1.3. Muestra SG-4 (ácido gálico pH 4).....	42
4.1.4. Muestra ST-4 (ácido tánico pH 4).....	43
4.1.5. Muestra SG-7 (ácido gálico pH 7).....	45
4.1.6. Muestra ST-7 (ácido tánico pH 7).....	47
4.1.7. Muestra SG-9 (ácido gálico pH 9).....	49
4.1.8. Muestra ST-9 (ácido tánico pH 9).....	51
4.1.9. Muestra SG-12 (ácido gálico pH 12).....	52
4.1.10. Muestra ST-12 (ácido tánico pH 12).....	54
4.2. Zeta Sizer.....	56
4.3. Espectrofotómetro.....	58
4.4. Difracción de Rayos X (XRD).....	61
5. Capítulo 5 “Análisis y Conclusiones”	
5.1. Análisis.....	66
5.2. Conclusiones.....	72
5.3 Referencias.....	74

Capítulo 1

"Introducción y Antecedentes"

11. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la búsqueda de métodos nuevos de síntesis de nanopartículas metálicas es una necesidad creciente debido a que se espera mejorar la eficiencia de los que ya existen, así como la minimización de sus efectos en el medio ambiente.

En trabajos previos realizados en el laboratorio de materiales avanzados del IFUNAM, se ha utilizado biomasa de alfalfa dando utilidad a un método que surgió como una alternativa, para la síntesis de algunas nanopartículas metálicas [1-3]; es por eso que la síntesis de los nanomateriales “verdes” es uno de los objetivos principales de muchas investigaciones en nanotecnología. Además de los métodos ya disponibles, la biosíntesis de los nanomateriales utilizando plantas o extractos de plantas busca que la producción de nanopartículas minimice los efectos hacia el medio ambiente, por lo cual es importante mencionar que en este trabajo también se sintetiza con productos derivados de plantas.

Entre las partículas metálicas más estudiadas se encuentran las de oro, ya que es un metal noble, que durante mucho tiempo fue considerado el más inerte de estos, también el más resistente a la oxidación en el aire e incluso a temperaturas altas. No obstante estudios recientes se ha demostrado la existencia del óxido de oro (Au_2O_3) [4-5] que se sintetiza bajo condiciones hidrotérmicas o presiones altas [6-8], también éste óxido se forma si se proporcionan ambientes químicos muy reactivos, como son el NO_2 [9], el Ozono [10-12], u oxígeno atómico [13]; también se preparan películas delgadas de este óxido, mediante la oxidación en una celda electroquímica [14-16], por tratamiento de una superficie de oro con plasma de O_2 [17-18], deposición laser [19], entre otros métodos.

Este trabajo se centrará en el óxido de oro (Au_2O_3) ya que ha suscitado interés, debido a la función que éste desempeña como intermediario en la operación de catalizadores de oro nanométrico. El óxido de oro (Au_2O_3) es importante como intermediario en la formación de compuestos de Au/Si que son de gran interés debido a sus características mecánicas, eléctricas y ópticas [20].

En el trabajo presente se propone sintetizar nanopartículas de Au_2O_3 con la ventaja de que la síntesis se lleva a cabo a temperatura ambiente y a presión atmosférica, y

sin la necesidad de utilizar ambientes químicos muy reactivos; en este trabajo se utilizan taninos sintéticos tales como ácido gálico y ácido tánico, cada uno de estos ejerce función en la síntesis, tanto de medio reductor como de medio estabilizador.

Una vez obtenidas las nanopartículas de Au_2O_3 es importante en esta investigación evaluar sus propiedades con base a su tamaño, forma y estructura; de igual manera es importante controlar aspectos en la síntesis como son: concentraciones, tiempo, pH, entre otros.

1.2. ANTECEDENTES

En años recientes las nanopartículas de metales nobles han atraído el interés de los investigadores, debido a las propiedades físicas, ópticas y químicas únicas que éstas presentan para muchas aplicaciones, tales como: tratamiento de los tumores cancerosos, como agentes antibacterianos, para protegerse de la exposición solar, entre otras. Los estudios en el campo de las nanopartículas de metales nobles se han expandido rápidamente, desde Frens [21] y Turkevitch et al., [22] quienes introdujeron la reducción de HAuCl_4 con citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$) para la síntesis de nanopartículas de oro. El oro es uno de los metales nobles más estudiados, en el pasado se pensaba que era el más inerte de éstos, estudios recientes demuestran la aparición de óxido de oro, que es un material poco común, el cual se produce mediante la exposición del metal puro a temperaturas altas, o por estar en contacto con medios químicos reactivos como son: el ozono, plasmas de nitrógeno u oxígeno, entre otros [6-13]. En los primeros experimentos a principios de 1960 Shishakov [23] calentó oro sólido en una atmósfera con flujo de oxígeno, y confirmó que la existencia de óxidos de oro era improbable; Schwarzmann [24] menciona la indicación de la posible existencia de Au_2O_3 y Au_2O ; en la década de 1970 Schwarzmann y Fellwock establecieron un procedimiento para la preparación de óxido de oro (III) mediante la neutralización de una solución de HAuCl_4 con Na_2CO_3 ; en una publicación posterior Schwarzmann [25] realizó un procedimiento para la preparación de cristales individuales de Au_2O_3 ortorrómbico color rubí; algunos trabajos posteriores en los años 1980 y 1990 describen métodos diferentes para la preparación de óxidos de oro, tales como: la oxidación por oxígeno atómico; la exposición al oxígeno excitado por microondas; la pulverización reactiva de oro puro en un plasma de oxígeno [6-13]. Este último método de pulverización reactiva, hace posible depositar películas delgadas de Au_2O_3 con resistividad alta, lo que induce un interés creciente en el óxido oro como una capa aislante [26] en la tecnología de películas delgadas.

En este trabajo se obtienen nanopartículas de Au_2O_3 a temperatura ambiente y presión atmosférica, mediante el método de biosíntesis. En los últimos años el método de biosíntesis para obtener nanopartículas metálicas utilizando extractos de

plantas ha recibido mucho interés por parte de los investigadores, como una alternativa a los métodos químicos y físicos ya existentes, para la síntesis de nanopartículas, ya que no utiliza reactivos contaminantes, ni reactivos caros lo que hace a este un método accesible. En el año 2002 Gardea y Torresdey publican la formación de nanopartículas de oro y plata dentro de la biomasa de plantas vivas, en particular con alfalfa [27]. Otros investigadores han trabajado con diferentes tipos de plantas como por ejemplo Akhilesh, quien sintetizó nanotriángulos de oro utilizando la planta de té de limón (*Cymbopogon flexuosus*) [28]; Shankar et al. lograron la biosíntesis de nanopartículas metálicas a través de extractos de hojas de geranio [29] y neem [30]; Alfredo Vilchis sintetizó nanopartículas de oro usando extracto de *Camellia sinesis* (té verde) [31]; Genoveva Rosano utilizó lirio acuático en su investigación para sintetizar nanopartículas metálicas [32]. Durante estos experimentos, en sus informes ninguno indicó qué compuesto de la planta era lo que realmente reaccionaba para ayudar a la formación de las nanopartículas. Si bien, éstas se formaban en la biomasa, entonces habría que decir que ahí se encuentran toda una serie de polifenoles como son: quercetina, isoquercetina, mircetina, ácido tánico, ácido cinámico, así como los taninos hidrolizables: ésteres y ácido gálico, entre otros; de aquí, que se especulara sobre que los causantes directos en la formación de las nanopartículas eran los taninos. Es por eso que desde hace ya varios años, Herrera, Rius et. al. [33] han trabajado con taninos sintéticos, en particular con ácido tánico y recientemente con ácido gálico. Debido a esto en este trabajo se utilizan ambos taninos, para la síntesis de las nanopartículas de óxido de oro, lo cual ayuda en la observación de las nanopartículas por microscopía electrónica, ya que al trabajar directamente con la biomasa, ésta dificultaba su visibilidad debido a que las partículas quedaban atrapadas dentro de ella.

1.3. OBJETIVOS

En este trabajo se plantean los objetivos y metas siguientes:

Objetivo General:

“Sintetizar nanopartículas de Au_2O_3 utilizando ácido gálico o ácido tánico, como agentes reductores y estabilizantes, por el método de bio-reducción”.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar nanopartículas de Au_2O_3 con tamaños de alrededor de 20 nm.
- Realizar la síntesis a temperatura ambiente y a presión atmosférica.
- Sintetizar a diferentes valores de pH.
- Determinar las diferencias entre las partículas para ácido tánico y ácido gálico.

Para lograr los objetivos, se plantean las metas siguientes:

- Determinar la relación molar (R) adecuada de reductor/sal metálica para obtener nanopartículas más pequeñas y sin aglomeración.
- Realizar la síntesis para al menos 5 valores diferentes de pH, para analizar las variaciones en las nanopartículas resultantes dependiendo este valor de pH.
- Preparar las muestras a estudiar en función del instrumento que se utilizará para observar el comportamiento de las partículas.
- Caracterizar mediante espectroscopias: UV-NIR, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y alta resolución (HREM); Rayos X (XRD); y por dispersión de luz obtener histograma de tamaños.

Capítulo 2

Conceptos Generales

2.1. Nanotecnología.

La ciencia y la tecnología a nano-escala son un campo joven que abarca casi todas las disciplinas de la ciencia y la ingeniería. La nanotecnología se ha convertido en el objetivo principal de investigaciones, y ha captado la atención del público en general [34]. En este caso el tamaño se define, principalmente, por una unidad de longitud que es el nanómetro ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$). El campo de la nanotecnología es el diseño y la construcción de materiales y dispositivos teniendo el control hasta niveles atómicos, con éste control se obtienen nuevos materiales, con propiedades y rendimiento superior a las materiales convencionales y permiten el acceso a nuevos fenómenos sólo disponibles en tales escalas, debido a esto que en las últimas décadas ha sido posible el crecimiento rápido de este campo, gracias a los avances en la fabricación y caracterización de estructuras cada vez más pequeñas. Para comprender el potencial de esta nanotecnología, es importante tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian cuando están en escala nanométrica; la conductividad eléctrica, la resistencia, la elasticidad y la reactividad entre otras propiedades, las cuales se comportan de manera diferente en sistemas de nanopartículas que en los mismos materiales a mayor escala [34].

2.1.1. Nanopartículas

Una nanopartícula es una partícula nanoscópica con una dimensión menor o igual a los 100 nanómetros. Las nanopartículas son unidades más grandes que los átomos y las moléculas, obedecen a la química cuántica, se producen por agrupación de muchos átomos individuales o por división de materiales voluminosos. Esto hace a las nanopartículas sean interesantes, y lo que las dota de sus propiedades únicas es su forma, tamaño y estructura. Actualmente las nanopartículas son un tema de intensa investigación científica, debido a su amplia de aplicaciones potenciales en los campos biomédicos, ópticos, electrónicos, catalíticos, entre otros [34].

2.1.2. Síntesis de nanopartículas.

En la fabricación de nanopartículas, el tamaño pequeño de estas no es el único requisito para una aplicación práctica, sino que además, las condiciones del proceso necesitan controlarse de manera que se obtengan nanopartículas, con las siguientes características [34]:

- Nanopartículas monodispersas.
- Morfología similar.
- Composición química homogénea.
- Estructura cristalina uniforme.
- Ausencia de fenómenos de agregación.

De aquí que la síntesis de nanopartículas se lleva a cabo a partir de dos técnicas llamadas:

- “Técnica descendente” (top-down): La cual consiste en la reducción del tamaño a partir del material a granel hasta alcanzar un tamaño nanométrico, esta reducción se produce por medio de métodos mecánicos o químicos; el principal inconveniente de este enfoque es a menudo la imperfección de la estructura obtenida.

- “Técnica ascendente” (bottom-up): La cual consiste en que a partir de átomos individuales en la solución (que son las “unidades de construcción”) y posteriormente se ensamblan nanopartículas o nanoestructuras, cuyos tamaños son controlables, esta técnica forma la estructura final átomo por átomo, molécula por molécula; alguna ventaja es que resultan nanopartículas sin defectos estructurales y de composición química homogénea; ésta técnica ascendente es la más conocida en la preparación de nanopartículas [34].

2.1.3. Síntesis de nanopartículas de oro por reducción.

Un ejemplo de un método simple en la preparación de nanopartículas de oro es la reducción de HAuCl_4 mediante citrato sódico a reflujo [35]. A pesar de que el citrato sódico es el agente reductor común, también, se sintetizan nanopartículas metálicas usando NaBH_4 con otros agentes reductores [36-39], sin embargo, las partículas sintetizadas con citrato sódico son casi esferas monodispersas y de tamaño controlado por las concentraciones iniciales de los reactivos [40]. Estas partículas tienen una carga superficial negativa como consecuencia de los aniones citratos débilmente enlazados y son fácilmente caracterizables por la absorción del plasmón. La reducción con citrato permite también obtener nanopartículas de otros metales nobles como Ag, Pd y Pt, [41-42].

En la literatura se encuentra un número grande de trabajos publicados sobre la síntesis de nanopartículas de oro, por métodos diferentes [35-40], para aplicaciones diversas, bajo condiciones diferentes, entre otros, a diferencia de trabajos de nanopartículas de óxido de oro (Au_2O_3), de lo cual prácticamente no existen trabajos publicados.

2.1.4. Métodos de síntesis de Au_2O_3

Algunos trabajos describen métodos diferentes para la preparación de nanopartículas de óxido de oro, entre estos métodos se encuentran: la oxidación por oxígeno atómico el cual se genera en un filamento metálico caliente; ciclos consecutivos de electro-oxidación y reducción en macro electrodos de oro en ácido sulfúrico [9-10].

Y para preparar películas delgadas de Au_2O_3 se utiliza la pulverización reactiva de oro puro en un plasma de oxígeno [13], tratamiento de una película de Au con un plasma de O_2 .

2.1.5. El oro cúbico

El oro es un metal noble de símbolo Au y número atómico 79, su sistema cristalino es cúbico, con simetría FCC y de grupo espacial $Fm\bar{3}m$, con peso atómico 196.97 g/mol, perteneciente al grupo IB (grupo 11), con configuración electrónica $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ y estados de oxidación +1 y +3. El estado común y estable es el +3, su densidad es de 19300 kg/m^3 y su punto de fusión es 1064°C . La estructura de una celda cúbica de oro visto desde el eje de zona $[001]$ se muestra en la Figura 1, donde los círculos azules son los átomos de oro en la celda, mientras que, en la Figura 2 se muestra la misma celda vista desde el eje de zona $[111]$ [43].

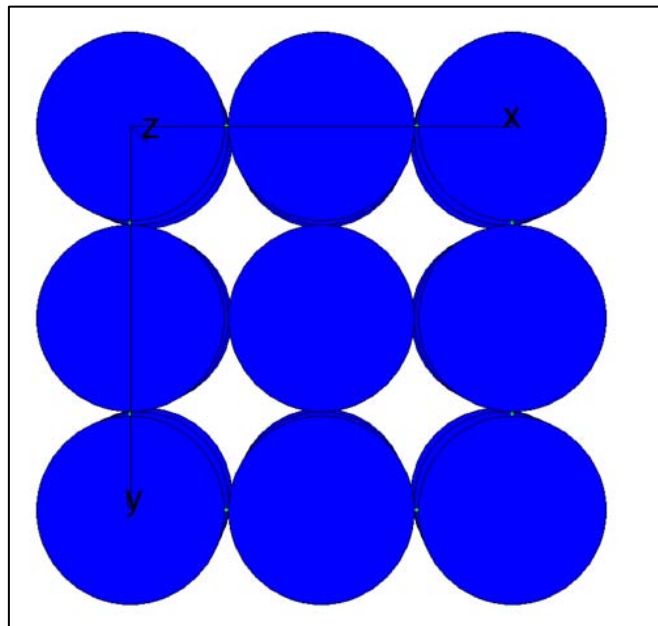


Figura 1. Celda cúbica de oro visto desde el eje de zona $[001]$.

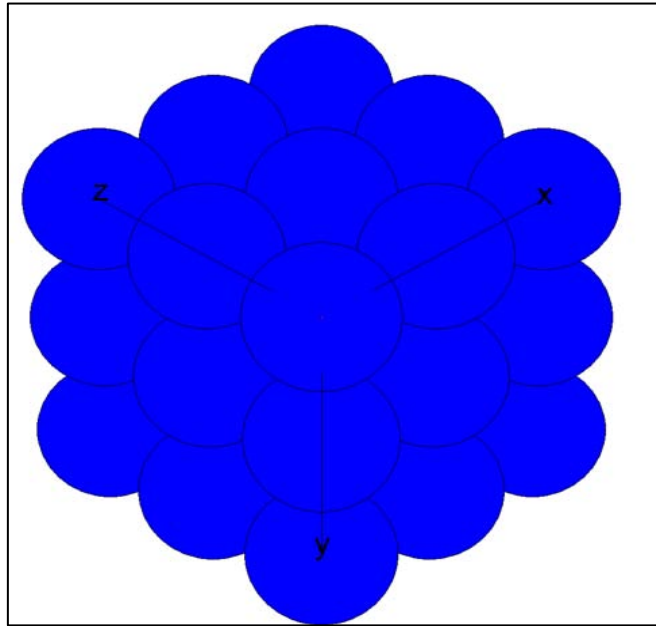


Figura 2. Celda cúbica de oro vista desde el eje de zona [111].

2.1.6 El A_2O_3 ortorrómbico

El óxido de oro de fórmula química Au_2O_3 y peso molecular 441.93 g/mol, es conocido con los sinónimos trióxido de oro y óxido de oro. Es un polvo que se descompone lentamente por exposición al sol, por calentamiento a $110^\circ C$ comienza a liberar oxígeno y se descompone totalmente a oro metálico a $250^\circ C$; es insoluble en agua, es soluble en ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrado. Su celda cristalina es ortorrómbica de grupo espacial $Fdd2$ (43). En la Figura 3 se muestra la estructura cristalina del Au_2O_3 ortorrómbico visto desde el eje de zona [001], los círculos amarillos corresponden a los átomos de oro y los círculos azules a los átomos de oxígeno. De la misma forma, en la Figura 4, se muestra su estructura para el eje de zona [111] [24].

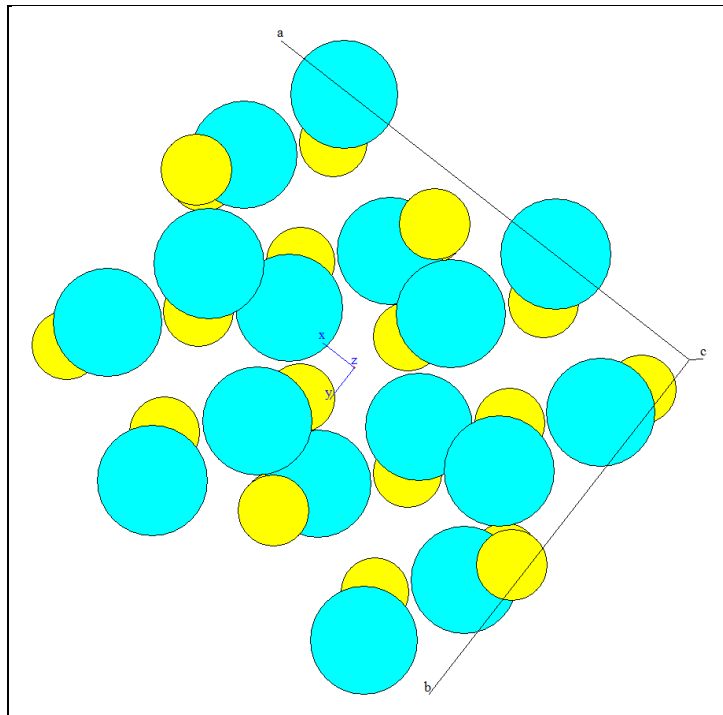


Figura 3. El Al_2O_3 ortorrómbico visto desde el eje de zona $[001]$.

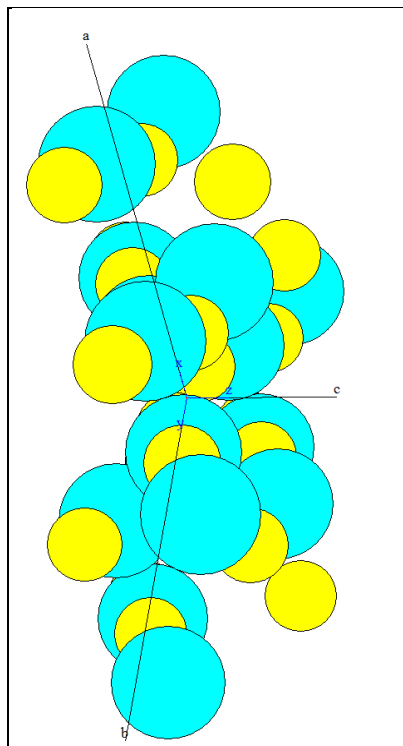


Figura 4. El Al_2O_3 ortorrómbico visto desde el eje de zona $[111]$.

2.1.7. Ácido gálico

Uno de los taninos que utilizó para la síntesis es el ácido gálico conocido también como ácido 3,4,5- trihidroxibenzoico (Figura 5), cuyo nombre proviene de las agallas donde se le encuentra y no del elemento galio, es un ácido orgánico que se encuentra en la corteza de los arboles (principalmente del roble), en las hojas de té y otras plantas. Su fórmula química es $C_6H_2(OH)_3COOH$, y de reporta con un peso molecular de 170.12 g/mol. El ácido gálico tiene usos en la industria farmacéutica, y se utiliza también para sintetizar mezcalina [44].

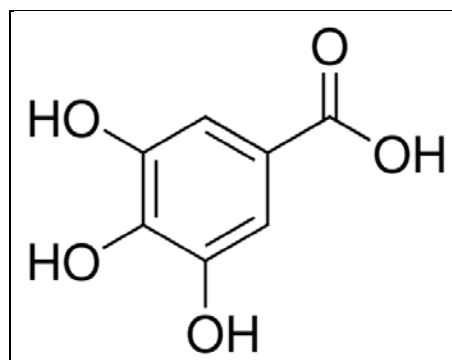


Figura 5. Estructura química del ácido gálico.

2.1.8. Ácido tánico

El ácido tánico está formado por fenoles enlazados entre sí como lo muestra la Figura 6. Consta de un núcleo de glucosa, contiene 25 grupos fenólicos OH en su estructura, de los cuales sólo 20 grupos orto-dihidroxifenil participan en la reacción formando quinonas y donando los electrones gracias a la acción quelante de los grupos hidroxilo adyacentes. Por lo tanto, cada molécula de ácido tánico sería capaz de donar 20 electrones para llevar a cabo la reducción de los cationes metálicos. Su peso molecular es de 1701.19 g/mol, de formula química $C_{76}H_{52}O_{46}$ y su punto de fusión es a 210°C [45].

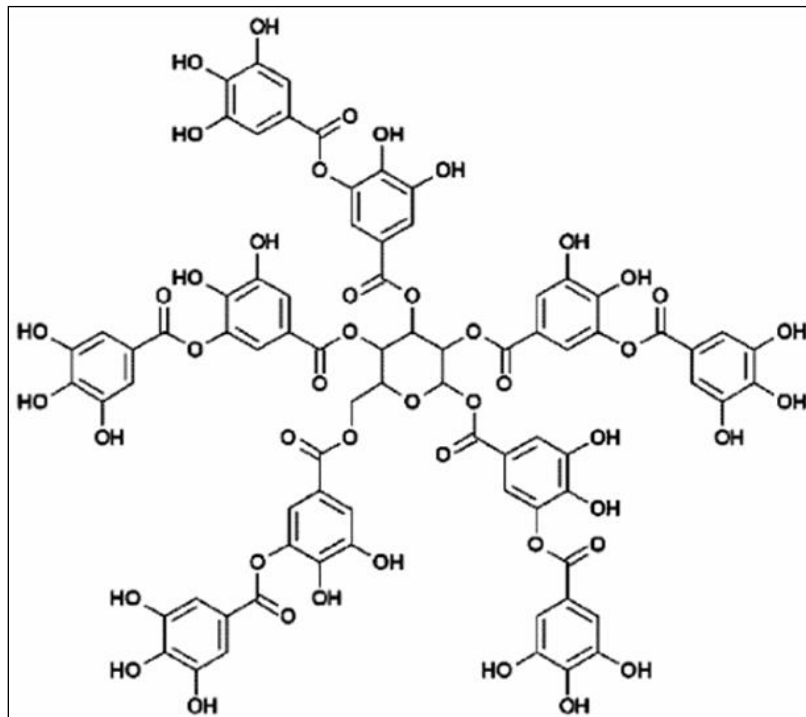


Figura 6. Estructura química del ácido tánico.

2.2 Técnicas de caracterización de las nanopartículas.

Cuando la dimensión de los materiales se reduce hasta la escala de nanómetros, se producen cambios en las propiedades ópticas de las partículas, que dependen de factores tales como son: la forma, el tamaño, el medio de dispersión, el material de la partícula, la capa protectora y otros [35].

2.2.1. La banda de plasmón superficial (SPB).

A nivel microscópico, el campo electromagnético de la luz incidente interactúa con la partícula, induciendo una polarización en la superficie de la misma, debido al desplazamiento de los electrones libres con respecto a la red de cationes (Figura 7). La diferencia neta de carga, que se genera sobre los bordes de las partículas, actúa como una fuerza restauradora, creando una oscilación dipolar de electrones con una cierta frecuencia [46]. La energía de esta resonancia del plasmón superficial depende tanto de la densidad de electrones libres, como del medio dieléctrico que rodea a la partícula, situándose en el intervalo de la luz visible para metales nobles. El SPB que se produce debido a las oscilaciones colectivas de la nube de electrones en la

superficie de las nanopartículas, se produce por ejemplo en el nivel 6s de la banda de conducción para el Au, éste es observado como una banda de absorción ancha en la región visible alrededor de 540 nm [47].

La energía de la resonancia del plasmón superficial depende tanto de la densidad de electrones libres como del medio eléctrico que rodea a la partícula, situándose en el intervalo de la luz visible para metales nobles (Figura 7).

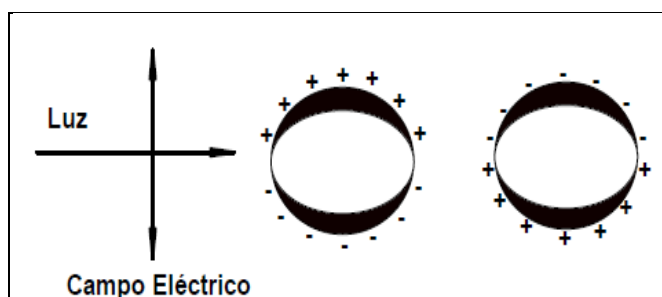


Figura 7. Excitación de la oscilación dipolar del plasmón superficial.

El campo eléctrico de una onda de luz incidente sobre la partícula, induce la polarización de los electrones (libres) de conducción con respecto al núcleo, mucho más pesado, de una nanopartícula metálica esférica. La diferencia neta de carga que se crea en la superficie de la nanopartícula actúa como una fuerza restauradora, de tal forma que se originan oscilaciones bipolares de los electrones con una frecuencia determinada. Es por ello que las ecuaciones básicas que describen las propiedades ópticas de las partículas metálicas (bajo la simplificación de considerar a éstas como esferas) se las engloba en la conocida “Teoría de Mie para absorción y dispersión de luz por esferas”; la naturaleza del SPB se mencionó en una publicación por Mie en 1908. De acuerdo con la teoría de Mie, se atribuye la banda del plasmón de las partículas esféricas, a las oscilaciones dipolares de los electrones libres en la banda de conducción que ocupan los estados de energía inmediatamente por encima del nivel de energía de Fermi [46].

2.2.2. Espectrofotometría

La espectrofotometría es una de las técnicas experimentales utilizadas para la detección específica de compuestos, moléculas, entre otros. Se caracteriza por su precisión, sensibilidad y su aplicabilidad en diferente estado de agregación (sólido, líquido, gas) [48].

Las ventajas de la espectrofotometría es que es:

- No destructiva.
- Selectiva (a menudo un compuesto particular en una mezcla se mide sin técnicas de separación).
- Intervalo de tiempo corto de medición (10^{-14} segundos).
- Segura y limpia.
- La señal resultante es única para cada material.

Los fundamentos físico-químicos de la espectrofotometría son relativamente sencillos.

La luz es una onda electromagnética, la cual tiene una componente eléctrica y una componente magnética, las que son perpendiculares entre sí (Figura 8). La radiación electromagnética exhibe una dirección de propagación, en un espectro amplio e intervalos específicos de longitudes de onda [48]. La energía de la radiación electromagnética (Ecuación 1) se define como:

$$E_{\text{fotón}} = h \cdot c / \lambda = h \cdot \nu \quad (1)$$

Donde, E = energía, h = constante de Planck, c = la velocidad de la luz, λ = longitud de onda, y ν = frecuencia.

Cuando se dice que una sustancia química absorbe luz de longitud de onda λ , esto significa que las moléculas de esa sustancia absorben fotones de esa longitud de onda.

Cuando una onda de luz se encuentra con una partícula, o una molécula, puede ser dispersada (es decir, de cambio de dirección) o absorbida (transfiere energía). Las moléculas, sólo se absorben paquetes discretos de energía, o cuantos [48].

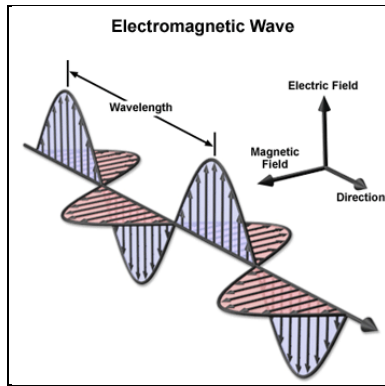


Figura 8. Componente eléctrica y magnética de una onda.

La absorción se produce cuando la energía de la onda electromagnética corresponde a las diferencias entre los niveles de energía en esa molécula particular (Figura 9). La absorción de la energía de la onda, eleva la molécula a un estado excitado. Una molécula o sustancia que absorbe la luz se conoce como un cromóforo. Los cromóforos exhiben espectros de absorción únicos y cada uno se define por una longitud de onda de absorción máxima, $\lambda_{\text{máx}}$ [48].

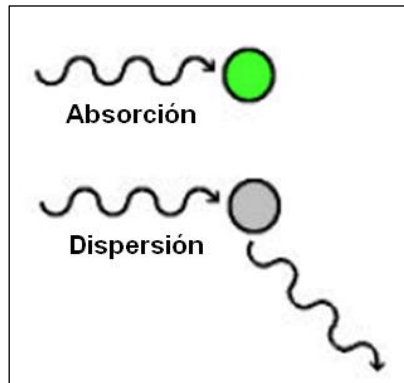


Figura 9. Absorción y dispersión de luz.

El efecto neto de la absorción es que la intensidad de la luz disminuye a medida que pasa a través de una solución que contiene un cromóforo. La cantidad de luz absorbida depende de la naturaleza del cromóforo, la concentración, el espesor de la muestra, y las condiciones (por ejemplo, pH, disolvente, entre otros). La absorción se rige por la ley de Beer-Lambert (Ecuación 2):

$$A = -\log_{10} (I/I_0) = \epsilon dc \quad (2)$$

Donde: A = absorbancia, ϵ = coeficiente molar de extinción, d = distancia en cm, c = concentración molar, I_0 = Intensidad de la luz inicial, I = intensidad de la luz final.

La Ley Beer-Lambert es un modo matemático de expresar cómo la materia absorbe la luz. Esta ley afirma que la cantidad de luz que sale de una muestra disminuye por fenómenos físicos como son:

- La cantidad de material de absorción en su trayectoria (concentración).
- La distancia que la luz debe atravesar a través de la muestra.

2.2.3. El Fenómeno de Rayos X.

Cuando una onda electromagnética encuentra una serie de obstáculos, que están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda, ocurre el fenómeno de difracción. En la Figura 10 se consideran las ondas 1 y 2, que tienen la misma longitud de onda (λ) y están en fase $O-O'$, se aprecia que estas ondas dispersadas (denominadas 1' y 2') continúan en fase, se refuerzan mutuamente (con interferencia constructiva) y se suman sus amplitudes, como indica el resultado de la derecha de la misma Figura 10. Ésta es una manifestación de la difracción, y los rayos difractados están compuestos por un gran número de ondas dispersas que se refuerzan entre sí [49].

En la Figura 11 se observan dos ondas con la misma longitud de onda y que resultan desfasadas después de un fenómeno de dispersión (3' y 4') por lo cual se interfieren destructivamente. Las amplitudes de las dos ondas dispersadas se cancelan mutuamente [49].

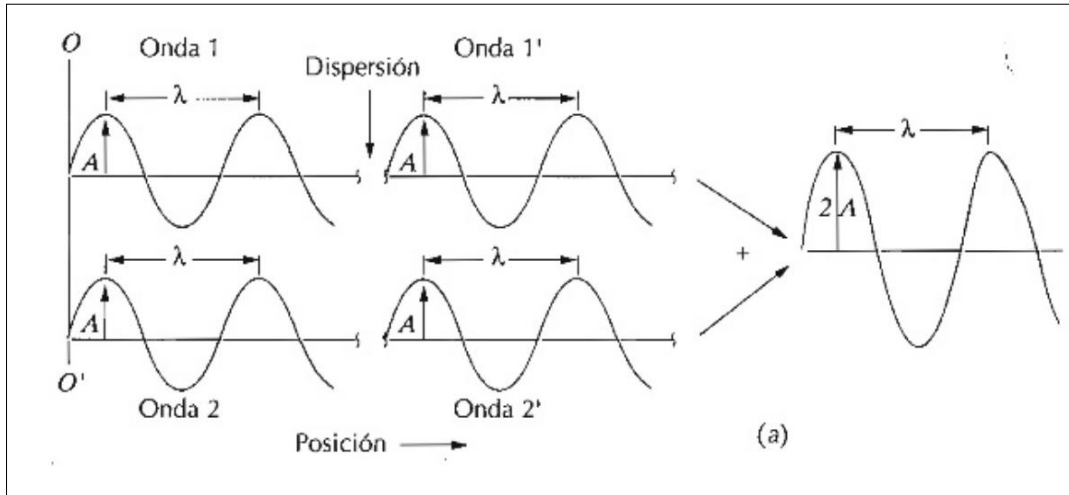


Figura 10. Dos ondas 1 y 2 que se interfieren positivamente.

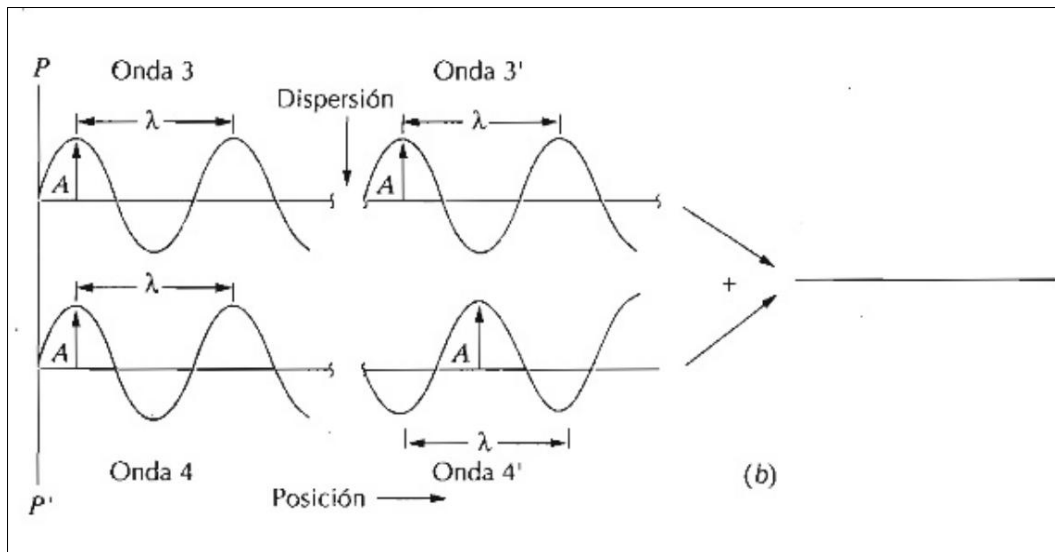


Figura 11. Dos ondas 3 y 4 que resultan desfasadas.

Estos fenómenos de dispersión se encuentran presentes en el uso de los rayos X, los cuales son una forma de radiación electromagnética que tiene alta energía y longitud de onda corta, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentran en el trayecto.



Figura 12. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B').

En la Figura 12 se consideran dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' que tienen los mismos índices de Miller $h k l$ y están separados por esta distancia interplanar d_{hkl} . Un haz paralelo, monocromático, coherente (en fase) de rayos X, incide en estos dos planos según un ángulo θ . Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q, según un ángulo θ (con los planos), ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero n de longitudes de onda. Es decir, la condición para la difracción es [49]:

$$n \lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

La ecuación 3 es conocida como la ley de Bragg, donde n es el orden de difracción, que toma el valor de un número entero (1, 2, 3...), λ es la longitud de onda de los rayos X, d la distancia entre planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y planos de dispersión. Así, se obtiene una expresión simple que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de intensidad baja [49].

La distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos (por ejemplo la distancia interplanar d_{hkl}) es función de los índices de Miller hkl así como de los

parámetros de red. Por ejemplo, para estructuras cristalinas de simetría cubica (ecuación 4):

$$2d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

Donde a es el parámetro de red (longitud de la arista de la celda unidad). En la Figura 13 se muestra un esquema de un difractómetro de rayos X, donde: T= fuente de rayos X, S= muestra, C= detector, O= eje de giro de la muestra y del detector.

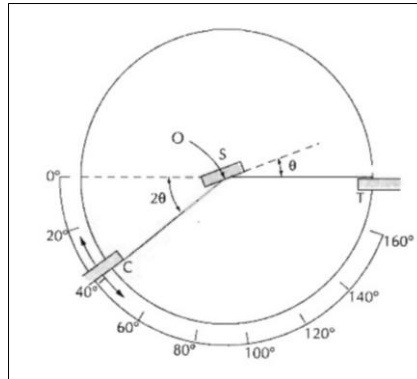


Figura 13. Esquema de un difractómetro de rayos X.

La ecuación de Scherrer, en difracción de rayos X y cristalografía, es una fórmula que relaciona el tamaño de partícula, en un sólido. Lleva el nombre de Paul Scherrer y se puede utilizar en la determinación del tamaño de las partículas cristalinas en forma de polvo. La Ecuación de Scherrer se describe por la Ecuación 5 [49]:

$$= \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

Donde: λ es el tamaño promedio de cristal; K: es el factor de forma del cristal con un valor próximo a 0.9; λ : Es la Longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}); θ : es la posición de la señal del pico de difracción, FWHM: es el ancho a la altura media del pico de difracción más intenso.

La ecuación de Scherrer se limita a las partículas a nano-escala y no es aplicable a los granos mayores de 0,1 a 0,2 micras. La fórmula de Scherrer proporciona un límite

inferior en el tamaño de las partículas, este límite se da por una variedad de factores que contribuyen a la anchura de un pico de difracción como: efectos instrumentales y tamaño de los cristalitas.

2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es un sistema óptico que obtiene de un objeto una imagen, la cual por su amplificación proporciona detalles característicos del objeto. En el microscopio electrónico (ME) en lugar de luz, utiliza electrones acelerados por un cierto potencial que varía entre 30 y 1.000 keV ó más y en lugar de lentes de vidrio se utilizan bobinas que generan campos magnéticos. Un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla (Figura 14). Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. El SEM provee información sobre morfología y características de la superficie, mientras que con el TEM se observa la micro-estructura o morfología interna de la muestra [50].

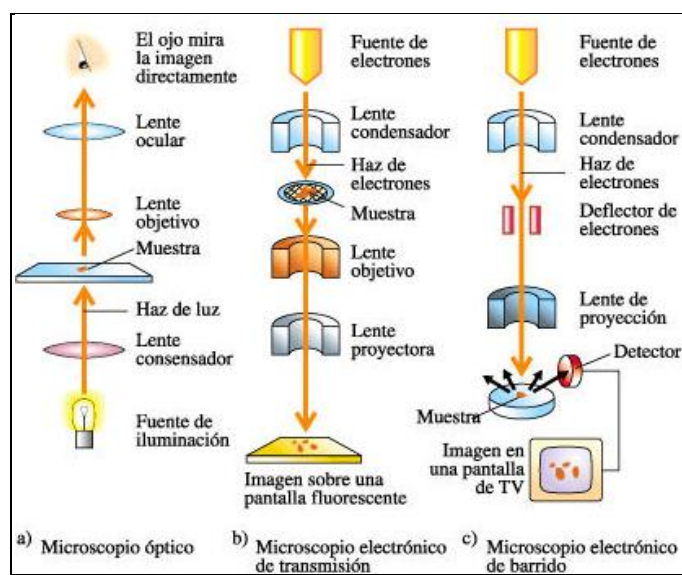


Figura 14. Tipos de microscopios: a) MO, b) TEM y c) SEM.

En resumen, los microscopios de luz y electrónico son análogos, tanto uno como otro permiten amplificar aquellos objetos que son indistinguibles a simple vista. La diferencia fundamental entre los dos es la fuente de iluminación. El microscopio de luz utiliza ondas electromagnéticas, en el intervalo de longitudes de onda del espectro visible; el microscopio electrónico emplea un haz de electrones de longitud de onda corta que permite obtener una mayor resolución (ver Tabla I).

Parámetros	Microscopio Óptico	Microscopio Electrónico de Transmisión
Iluminación	Ondas electromagnéticas	Haz de electrones
Longitud de onda	2.000-7.500 Å	0,037- 0,086 Å
Lentes	Vidrio	Electromagnéticas
Medio	Atmósfera	Vacío
Resolución	2,000 Å	3 Å
Aumento	10- 2.000 X	100-450.000 X
Focalización	Mecánica	Eléctrica
Contraste	Absorción -Reflexión	Dispersión o Contraste de fase

Tabla 1. Comparación entre microscopía óptica y electrónica (TEM).

La fuente emisora de electrones que más se utilizó en el pasado fue un filamento de tungsteno, el cual requiere de un alto vacío de aproximadamente de 10^{-7} torr [50]. Los equipos más modernos utilizan ahora una fuente de emisión de campo la cual permite obtener amplificaciones mayores.

El TEM emplea de tres a cuatro lentes electromagnéticas (Figura 15), cuya función es disminuir el diámetro del haz de electrones. De igual forma permite variar la intensidad de la iluminación, ésta intensidad es la densidad de la corriente del haz; esta densidad máxima de corriente se obtiene cuando el haz de electrones se focaliza en el plano de la muestra. Las lentes electromagnéticas condensadoras consisten en un cilindro de acero con un hueco interno coaxial por el que pasan los ejes ópticos, alrededor del cual se dispone una serie de espiras de cobre que al ser recorridas por una corriente eléctrica producen un campo electromagnético.

Mediante el incremento de la corriente en la espiral de las lentes, la fuerza del campo magnético aumenta y por lo tanto el poder de resolución de las lentes se hace mayor.

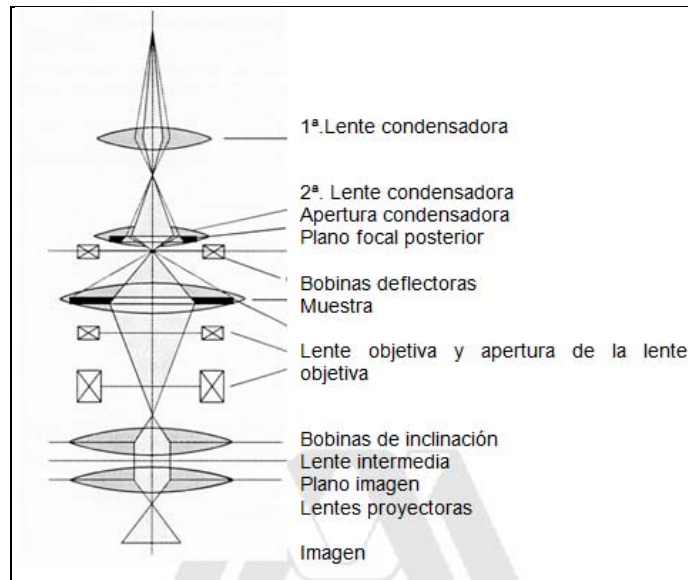


Figura 15. Esquema de la columna y los lentes del TEM.

En la columna, se encuentra el sistema de formación de la imagen, que consta de la lente objetiva, una lente intermedia y dos lentes proyectoras. La primera de ellas es la más importante de todo el equipo, puesto que la resolución de la imagen depende fundamentalmente de su calidad y de la buena corrección de sus aberraciones.

En el modo de operación de iluminación normal (o imagen) la lente objetiva forma la primer imagen de la muestra, real e invertida, que no es más que una distribución espacial de intensidades; ésta sirve de objeto para la lente intermedia, cuyas bobinas pueden variar la intensidad dentro de un margen amplio de valores, controlando así la magnificación de la imagen. Finalmente, las lentes proyectoras aumentan la imagen producida por la lente intermedia y la proyectan sobre la pantalla fosforescente. La pantalla de observación está recubierta de un material fosforescente que, al ser expuesta al haz de electrones emite una luz verde de intensidad proporcional a la intensidad del haz, lo que permite visualizar la imagen.

El campo claro y el campo oscuro son los modos más comunes para la observación de materiales cristalinos en el TEM. En el modo de campo claro, se inserta un diafragma pequeño de diámetro entre 5 y 70 μm , en el primer plano focal del objetivo, con lo cual se permite el paso sólo al haz transmitido y se interceptan a los demás.

En el modo de campo oscuro la apertura del objetivo se desplaza con respecto al eje óptico y permite sólo, el paso de algunos de los haces difractados. El resultado es una imagen de campo oscuro de calidad y contraste bajos [51].

En el TEM se obtiene un diagrama de difracción de la muestra, lo que aporta información sobre la estructura cristalina de la misma. Esto es posible si se hace incidir el haz de electrones, sobre un cristal, con un ángulo capaz de satisfacer la ley de Bragg para una determinada distancia entre planos atómicos (d_{hkl}). Ya que la longitud de onda de los electrones es pequeña, ese ángulo también lo es, por lo que el haz debe incidir prácticamente paralelo a los planos reticulares.

En el modo de operación de difracción los haces difractados por la muestra son focalizados por la lente objetiva sobre su plano focal-imagen. Focalizando la lente intermedia sobre este plano, se obtiene sobre la pantalla de observación el diagrama de difracción de electrones. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales permiten hacer la caracterización estructural y química (Figura 16). Estas señales son: electrones retrodispersados y secundarios, los cuales dan información sobre la superficie de la muestra; electrones absorbidos, dan información sobre la resistividad de la muestra; electrones Auger y rayos X, permiten hacer un análisis químico de la muestra. Los electrones transmitidos, se clasifican en dos: los que pasan por la muestra sin cambiar su dirección de incidencia, y los que se difractan, estos haces de electrones son los que sirven para formar la imagen de la muestra. Debido a que estos electrones (transmitidos) pasan a través de la muestra, contienen la información estructural.

Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, se enfoca el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo es llamado patrón de difracción.

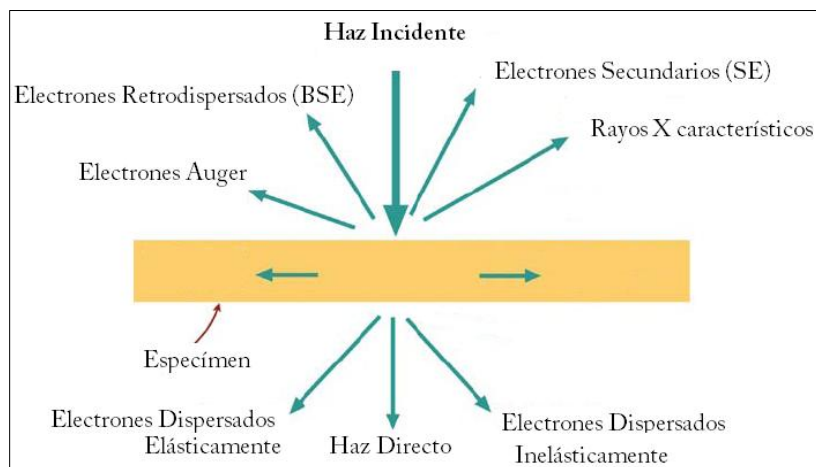


Figura 16. Tipos de señales de la interacción del haz con la muestra en el TEM.

2.2.5. Dispersión de luz dinámica (DLS)

Un instrumento que funciona bajo el principio de la dispersión de la luz, es el conocido como zeta sizer. El zeta sizer tiene la capacidad para medir tres características fundamentales de las partículas o moléculas en un medio líquido, estas son: tamaño de partícula, potencial zeta y peso molecular; en el sistema del zeta sizer esas características son medidas sobre un intervalo de concentraciones amplio. El zeta sizer, tiene características ópticas pre-alineadas y el control de temperatura necesario para realizar medidas repetibles y exactas. En esta sección solo se describe básicamente, que es el “tamaño de partícula” y el porqué éste es importante, debido a que se realizaron éstas mediciones en éste trabajo.

El sistema del zeta sizer determina el tamaño, primero, midiendo el movimiento Browniano de la partícula en una muestra, usando “Dispersión de Luz Dinámica” (DLS por sus siglas en inglés Dynamic Light Scattering) e interpretando un tamaño usando teorías establecidas [52].

El movimiento browniano se define como: el movimiento aleatorio de partículas en un líquido, debido a la interacción de las moléculas que rodean a las partículas. Las partículas en un líquido se mueven aleatoriamente y su velocidad de difusión es usada para determinar el tamaño de la partícula. Se sabe que las partículas pequeñas se mueven rápidamente en un líquido y las partículas grandes se mueven

lentamente; para éste movimiento se toman dos “fotografías“ de la muestra separadas por un intervalo de tiempo corto, a $100 \mu\text{S}$, se observa cuanto ha sido movida la partícula y por lo tanto resuelve su tamaño. Si sólo ha habido un movimiento pequeño y la posición de la partícula es similar, entonces la partícula es grande; similarmente si ha habido gran movimiento y la posición de la partícula es distinta, entonces la partícula es pequeña.

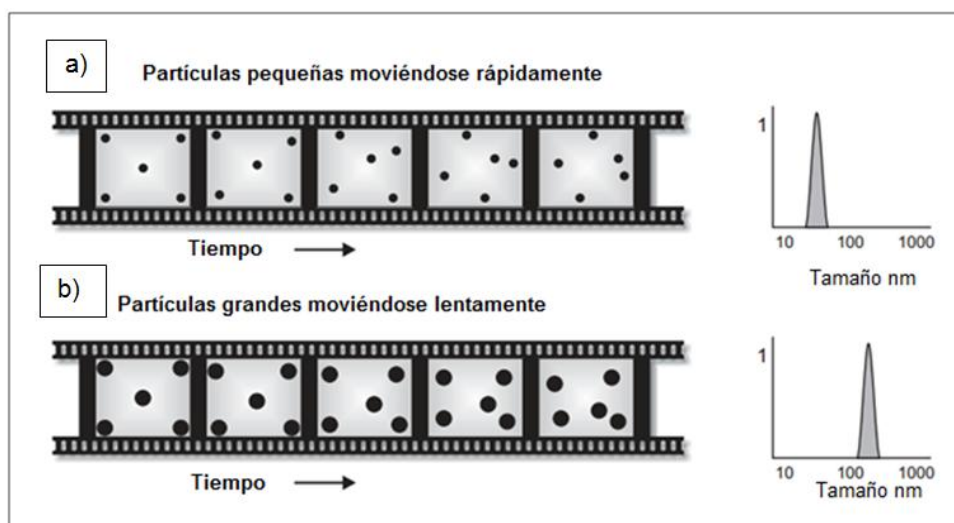


Figura 17. Movimiento Browniano de a) partículas pequeñas y b) partículas grandes.

El Zetasizer realiza mediciones de tamaño usando un proceso llamado dispersión de luz dinámica (DLS "Dynamic Light Scattering"). La dispersión de luz dinámica mide el movimiento browniano y relaciona esto con el tamaño de las partículas. Lo hace mediante la iluminación de las partículas con un láser, y el análisis de las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada. Si una partícula pequeña es iluminada por una fuente de luz, como un láser, la partícula dispersará la luz en todas las direcciones. Si una pantalla se mantiene cerca de la partícula, esta pantalla se ilumina con la luz dispersada; y ahora se considera la sustitución de la partícula individual con miles de partículas estacionarias. La pantalla mostraría un patrón de manchas, como se muestra a continuación en la Figura 18.

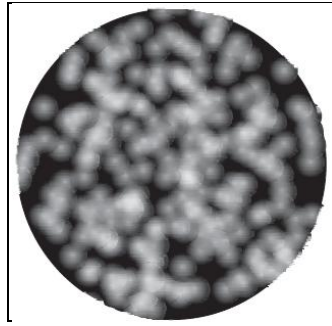


Figura 18. El patrón de manchas.

El diagrama siguiente muestra (Figura 19) las ondas propagadas a partir de la luz dispersada por las partículas. Las áreas brillantes de luz, son donde la luz que es dispersada por las partículas, llega a la pantalla con la misma fase, por lo tanto interfieren constructivamente para formar una parte brillante. Las áreas oscuras en donde las sumas de fase son mutuamente destructivas y se anulan entre sí.

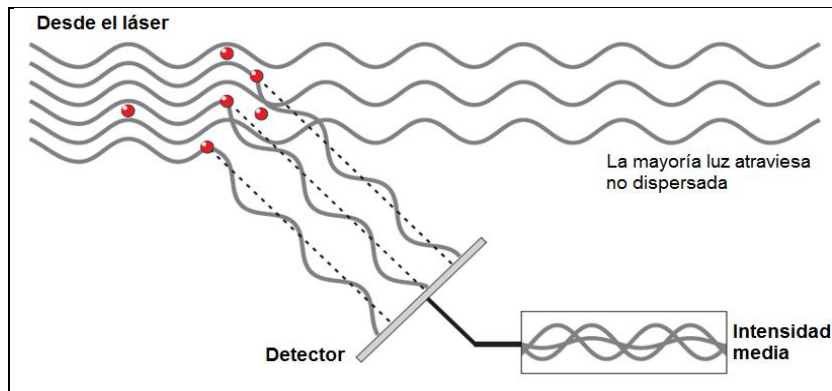


Figura 19. La luz dispersada que cae sobre el detector

Las partículas están en movimiento constante debido al movimiento browniano, cuya característica, para DLS, es como ya se mencionó, que las partículas pequeñas se mueven rápidamente y las partículas grandes más lento, la relación entre el tamaño de una partícula y su velocidad debido al movimiento browniano está definido por la ecuación de Stokes Einstein. A medida que las partículas están en movimiento constante, el patrón de manchas parece moverse, debido a que la suma de la fase constructiva y destructiva de la luz que fue dispersada, hará crecer las áreas brillantes y las oscuras, lo cual hace que la intensidad de la luz varié. El sistema del zeta sizer mide la tasa de variación de la intensidad y utiliza esto para calcular el tamaño de las partículas; dentro del instrumento existe un componente llamado correlacionador digital, el cual mide el grado de similitud entre dos señales durante

un período de tiempo. La gráfica siguiente (Figura 20) muestra la función de correlación para las partículas grandes y pequeñas. La tasa de decaimiento de la función de correlación se relaciona con el tamaño de partícula, la tasa de decaimiento es más rápida para las partículas pequeñas que para las partículas grandes.

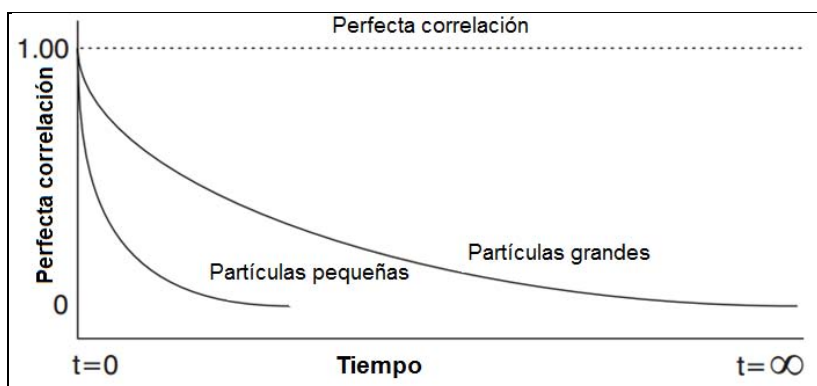


Figura 20. Función de correlación para las partículas grandes y pequeñas.

Después de que la función de correlación se ha medido, se utiliza para calcular la distribución del tamaño. El software Zetasizer usa algoritmos para extraer las tasas de decaimiento, para producir una distribución de tamaño. Una gráfica de distribución de tamaño se muestra a continuación (Figura 21). El eje X muestra una distribución de los tamaños, mientras que el eje Y muestra la intensidad relativa de la luz dispersada. Por tanto, ésta es conocida como una distribución de intensidad [52].

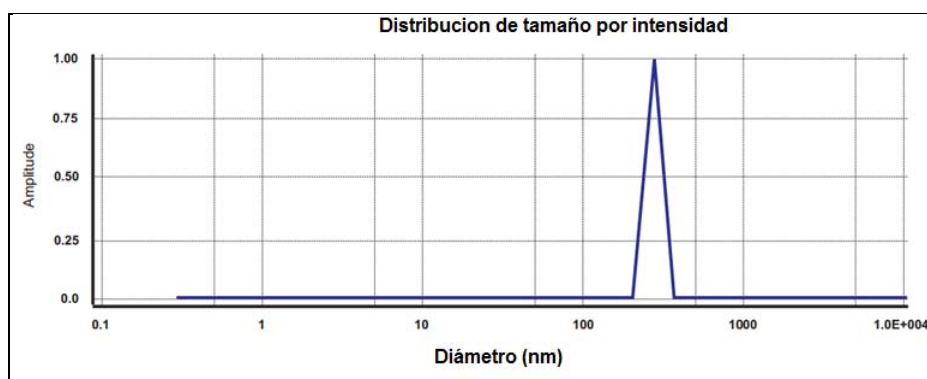


Figura 21. Gráfica de distribución de tamaño por intensidad.

La distribución de tamaño fundamental generada por DLS es una distribución de intensidad, ésta se puede convertir, con la teoría de Mie, a una distribución de volumen [52].

Capítulo 3

Desarrollo del proyecto

3.1. Desarrollo del proyecto

A continuación se presenta el equipo y los reactivos que se utilizaron para realizar la síntesis por bioreducción, así como la metodología establecida.

Reactivos

- Ácido clorhídrico HCl 37% grado reactivo de Sigma Aldrich.
- Ácido gálico 97.5 % de Sigma Aldrich.
- Ácido tánico 96% de Sigma Aldrich.
- Cloruro áurico 99.99% de Sigma Aldrich
- Hidróxido de sodio NaOH 98.4%, de J.T. Baker.
- Agua destilada

Materiales

- Vaso de precipitados de 100 ml
- Pipetas de vidrio de 50 ml
- Micropipetas de 1 y 5ml
- Papel parafilm
- Frascos de vidrio de 100 ml
- Pipetas Pasteur.
- Matraz Helen Meyer de 500 ml

- **Equipo**
- Balanza analítica de Pioneer.
- Potenciómetro de Cole Parmer.
- Mixer Type 16700 de Thermo
- Baño ultrasónico Sharpertek SH-80-2L.
- Liofilizadora de Labconco.

3.1 Metodología para sintetizar nanopartículas de Au_2O_3 por el método de bioreducción.

El método de bioreducción consiste en una reducción de un precursor metálico (generalmente una sal) a través de un agente reductor en una solución acuosa. En trabajos previos, se utilizaba alfalfa para reducir sales metálicas [28]. En un principio no se creía que los taninos presentes en la biomasa eran los principales agentes que participaban en la reducción y crecimiento de las nanopartículas, esto era difícil de determinar, debido a la diversidad de sustancias inmersas en la biomasa de la planta. Es por ello que en éste trabajo se emplean taninos sintéticos, los cuales son sustancias presentes en diversas plantas y que han demostrado ser eficientes en la formación de nanopartículas inorgánicas [1-3].

En particular se emplea ácido tánico o gálico, como agentes reductores y estabilizadores.

El ácido gálico es una molécula pequeña de estructura fenólica (un grupo benceno unido a tres grupos OH); se encuentra tanto en su forma libre como formando parte de taninos.

Para escoger una relación molar adecuada (R), primero se realizaron pruebas con diferentes concentraciones de reductor/sal metálica: 0.2 mM, 0.3 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM, las cuales se hicieron con un pH establecido en 7; al analizar estas muestras resultantes, en el TEM, se vio que para todas las relaciones molares (R) hubo una producción baja de nanopartículas, aglomeradas y de formas irregulares; con excepción de (R)=1, donde se obtuvo una producción alta de partículas, esféricas y sin aglomeración; es por eso que se escogió trabajar con la relación molar (R) de 1mM.

El procedimiento para la síntesis de nanopartículas de Au_2O_3 se describe a continuación.

Los reactivos que se utilizados en la preparación de las muestras son:

- Ácido tánico ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) concentración de 0.3 mM.
- Ácido gálico ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$) concentración de 0.3 mM.
- Cloruro áurico (HAuCl_4) concentración de 0.3 mM.
- Hidróxido de sodio (NaOH) concentración de 0.1 M.
- Ácido clorhídrico (HCl) concentración de 0.1 M.

Procedimiento

La síntesis se realiza a temperatura ambiente constante, utilizando como disolvente agua destilada. Los detalles del procedimiento se describen a continuación:

1. La solución 1 se prepara en 100 ml de agua destilada con una concentración de ácido tánico 0.3 mM.
2. La solución 2 se prepara en 100 ml de agua destilada con una concentración de ácido gálico 0.3 mM.
3. La solución 3 se prepara en 200 ml de agua destilada con una concentración de cloruro áurico 0.3 mM.
4. Todas las soluciones se someten a un baño ultrasónico por 15 minutos.

5. A las soluciones 1 y 2 se les mide y se fija el valor del pH, éste se fija con soluciones de HCl 0.1M y NaOH 0.1M, dependiendo del pH deseado ya sea ácido o alcalino respectivamente.
6. De las soluciones 1 y 2 ya con el pH modificado, se les agrega a cada una, 100 ml de la solución 3, las cuales se someten, nuevamente, al baño ultrasónico por 15 minutos.
7. Las soluciones resultantes se analizan, primero, mediante espectroscopia UV-NIR, tomando lecturas cada 15 minutos, durante una hora.
8. Simultáneamente se hacen mediciones en el Zeta sizer de Malvern cada 15 minutos, durante una hora.
9. Con la misma solución líquida, que se analizó por UV-NIR y zeta sizer; se preparan las muestras para el TEM, depositando una gota de la solución en una rejilla de Cu.
10. El resto de las soluciones resultantes se liofilizan y a los polvos obtenidos se muelen, y se analizan por XRD.

En la Figura 22 se muestran, en resumen los pasos para la síntesis por el método de bioreducción.

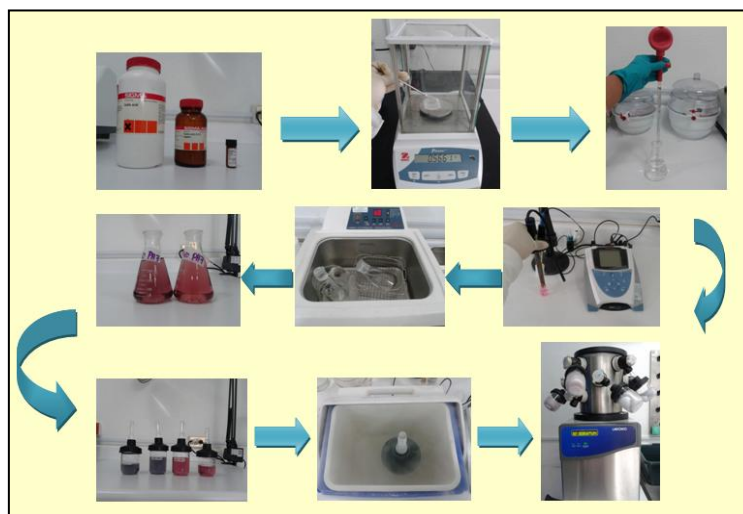


Figura 22. Método de síntesis por el método de bioreducción

A continuación (Tabla 2) se presenta el procedimiento resumido que se siguió para preparar todas las muestras, donde se detallan los principales parámetros de la síntesis.

Muestra	Sal Reductora	Cantidad de sal reductora	Cantidad de agua agregada	Molaridad de la solución reductora	Cantidad de HAuCl ₄	Cantidad de agua agregada	Molaridad de la solución de HAuCl ₄	Solución agregada para modificar el pH	Cantidad de solución para modificar el pH	pH final
ST-2	Ácido Tánico	0.12759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	HCl 0.1M	4 ml	2
SG-2	Ácido Gálico	0.012759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	HCl 0.1M	4.1 ml	2
ST-4	Ácido Tánico	0.12759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	NaOH 0.1M	2.1 ml	4
SG-4	Ácido Gálico	0.012759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	NaOH 0.1M	2.2 ml	4
ST-7	Ácido Tánico	0.12759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	NaOH 0.1M	3.5 ml	7
SG-7	Ácido Gálico	0.012759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	NaOH 0.1M	3.8 ml	7
ST-9	Ácido Tánico	0.12759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	NaOH 0.1M	4.1 ml	9
SG-9	Ácido Gálico	0.012759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	NaOH 0.1M	4.3 ml	9
ST-12	Ácido Tánico	0.12759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 mM	NaOH 0.1M	7 ml	12
SG-12	Ácido Gálico	0.012759 gr	100 ml	0.3 mM	0.010193gr	200 ml	0.3 Mm	NaOH 0.1M	7.2 ml	12

Tabla 2. Resumen de la síntesis para todas las muestras.

Capitulo 4

Resultados

4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

4.1.1 Muestra SG-2 (ácido gálico pH 2).

En las imágenes de amplificación baja, en campo claro Figura 23 a) y en contraste Z Figura 23 b) se observa que existe una buena producción de partículas. Además se aprecia que las partículas son homogéneas en tamaño y presentan una distribución buena. Al aumentar la amplificación Figura 24, se aprecia que las partículas son de forma constante, y se observa que la mayoría de partículas presenta caras icosaedrales.

a)

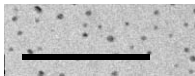


Figura 23. Imágenes a baja resolución en SG-2 a) campo claro y b) contraste Z.

a)

b)

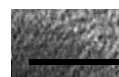
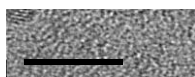


Figura 24. En SG-2 a) Nanopartículas icosaedrales b) nanopartícula icosaedral y otras más pequeñas.

En la Figura 25, se muestra una selección de tres imágenes en la resolución máxima del microscopio, en donde se observan los planos cristalográficos definidos, a partir de los cuales es posible obtener la transformada rápida de Fourier (FFT).

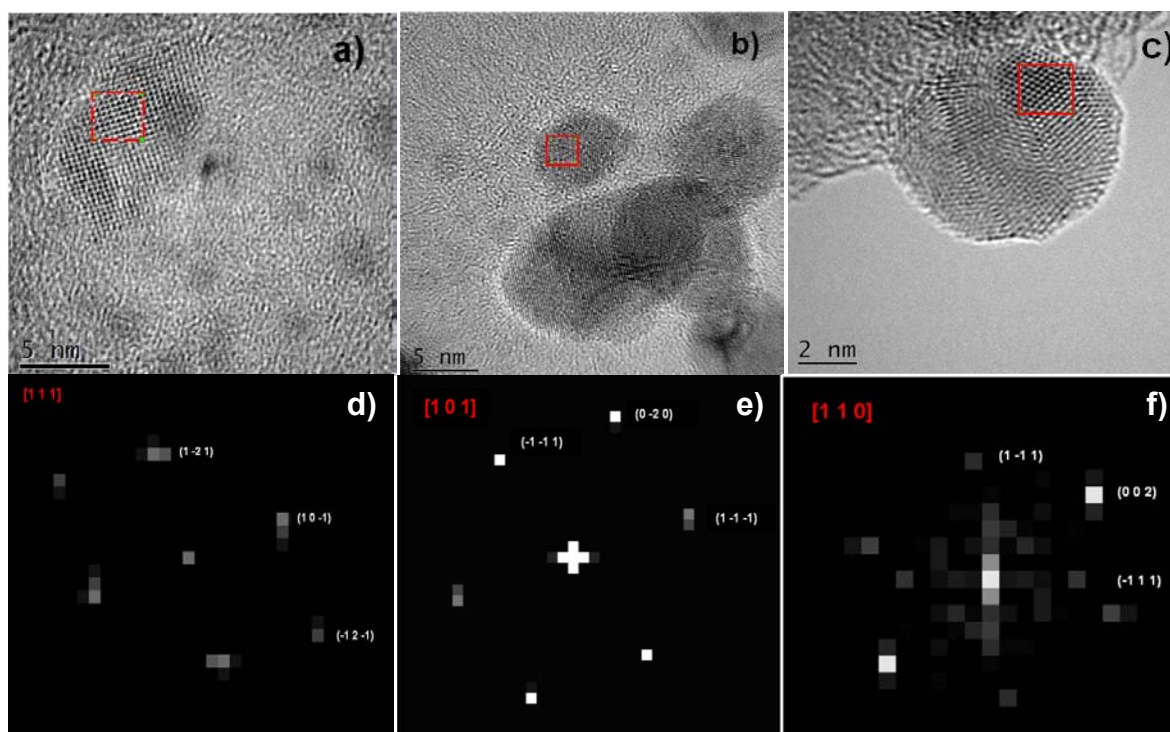


Figura 25. En SG-2 a) Nanopartícula aislada, b) nanopartículas coalesciendo, c) nanopartícula en una matriz, d) P.D. de Au_2O_3 , e) P.D. de Au, f) P.D. de Au.

En la Figura 25 se obtiene la FFT de las zonas marcadas por un recuadro pequeño, y el resultado se muestra en las Figuras 25 d)-f) respectivamente, a partir de las cuales se hace la indexación.

Al indexar el patrón de la Figura 25 d) se encuentra que se trata de una partícula de Au_2O_3 con estructura ortorrómbica y orientada en un eje de zona $[1\ 1\ 1]$, y se identifican los planos $(1\ -2\ 1)$, $(1\ 0\ -1)$, $(-1\ 2\ -1)$. En la Figura 25 e) después de indexar, se encuentra que corresponde a una estructura de Au tipo FCC con eje de zona en $[1\ 0\ 1]$ y con planos $(-1\ -1\ 1)$, $(0\ -2\ 0)$, $(1\ -1\ -1)$. Finalmente en la Figura 25 f) se encuentra que corresponde a una partícula de Au con estructura FCC en un eje de zona $[1\ 1\ 0]$ y con planos $(1\ -1\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$, $(-1\ 1\ 1)$.

4.1.2. Muestra ST-2 (ácido tánico pH 2).

Las imágenes en amplificación baja, se muestran en la Figura 26, ambas en campo claro, donde se observa que se tiene una cantidad grande de partículas, las cuales se encuentran aparentemente aglomeradas ó en coalescencia.

a)

b)

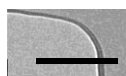
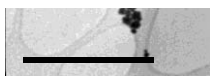


Figura 26. En SG-2 a) Nanopartículas aglomeradas y b) nanopartículas vistas con resolución mayor.

Al aumentar la amplificación, se observa que se tienen numerosas partículas icosaedrales que están coalesciendo Figura 27 (a-b) y partículas aisladas Figura 28 (a-c).

a)

b)



Figura 27. Imágenes de ST-2, a) partículas aisladas, b) partículas coalesciendo

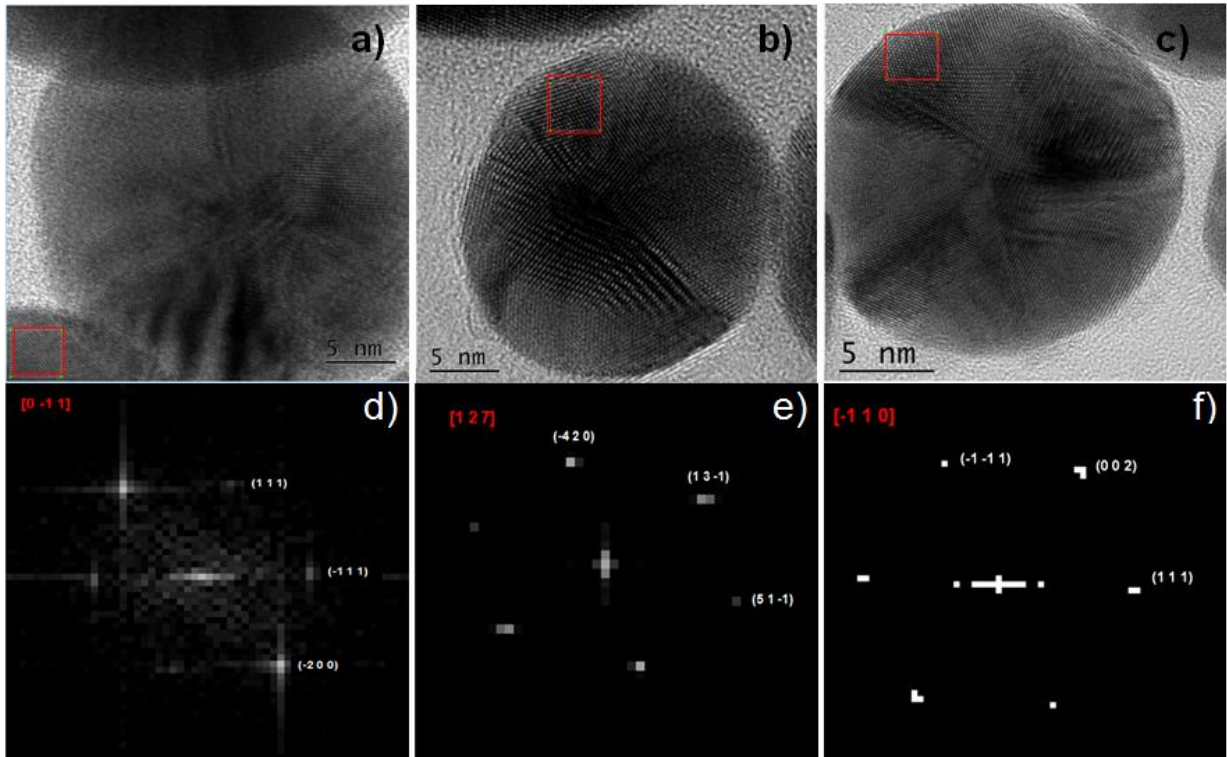


Figura 28. En ST-2 a) Nanopartícula coalesciendo, b) nanopartícula icosaedral, c) nanopartícula con cara icosaedral, d) P.D. de Au, e) P.D. de Au_2O_3 , f) P.D. de Au.

En la Figura 28 a) se aprovechó la parte inferior de la partícula la cual comienza a coalescer con una partícula más grande. El patrón de difracción indica que se tiene una partícula con estructura de Au tipo FCC con eje de zona $[0 -1 1]$ y planos $(1 1 1)$, $(-1 1 1)$, $(-2 0 0)$. En la Figura 28 b) se observa una nanopartícula con planos definidos en una de las caras del icosaedro, la cual se identifica con una estructura de Au_2O_3 ortorrómbico con el eje de zona $[1 2 7]$ y planos $(-4 2 0)$, $(1 3 -1)$, $(5 1 -1)$. Finalmente en la Figura 28 c) muestra una partícula que al indexar una de sus caras indica que se tiene una estructura de Au tipo FCC con eje de zona $[-1 1 0]$ y planos $(-1 -1 1)$, $(1 1 1)$, $(0 0 2)$.

4.1.3 Muestra SG-4 (ácido gálico pH 4).

En las imágenes de amplificación baja Figura 29 (a-b), se observan algunas partículas en forma de estrella.

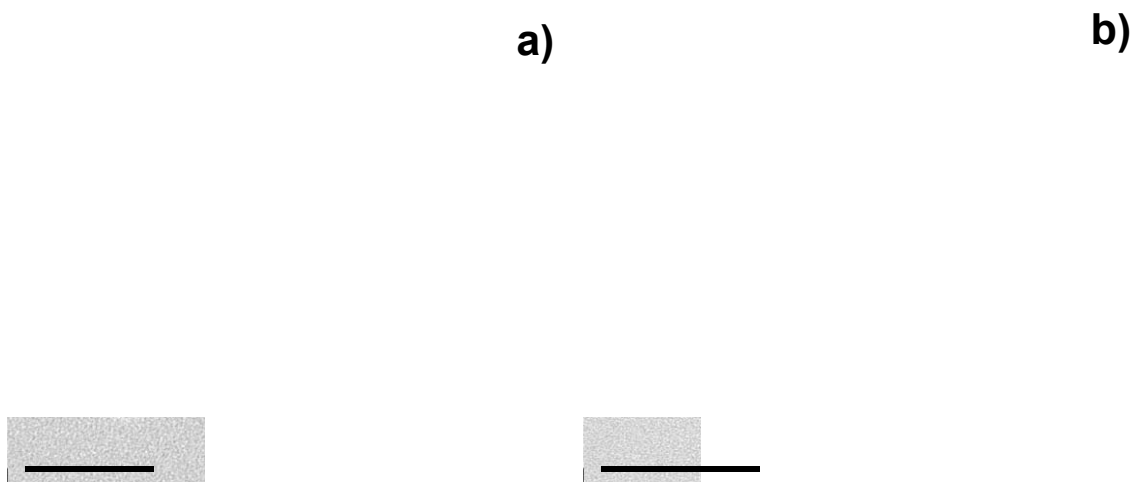


Figura 29. En SG-4, a) nano-estrellas dispersas, b) nano-estrellas coalesciendo.

De las imágenes en resolución alta se ve que, en la Figura 30 a) se observa el vértice de una partícula grande y sus redes cristalográficas las cuales se indexan, lo que indicó que se trata de una partícula de Au FCC con eje de zona en $[0\ 0\ 1]$ y planos $(1\ -1\ 1)$, $(1\ 1\ -1)$, $(2\ 0\ 0)$.

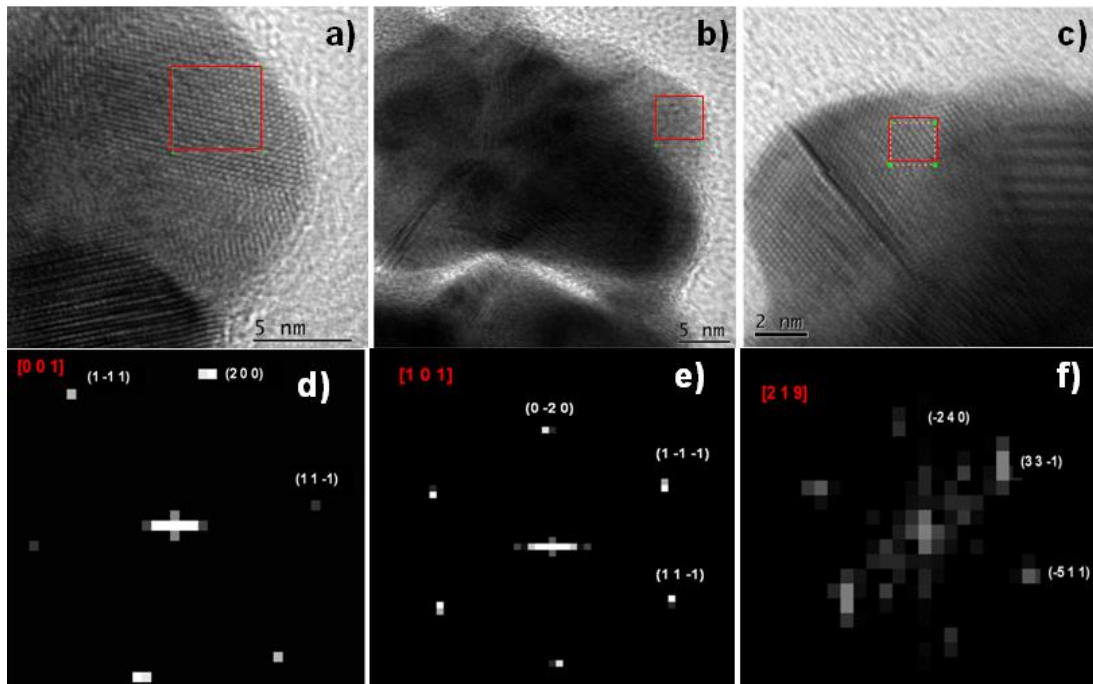


Figura 30 a) Vértice de una nanopartícula, b) nanopartículas irregular, c) vértice de una nanopartícula
 d) P.D. de Au, e) P.D. de Au, f) P.D. de Au_2O_3 .

En la Figura 30 b) se observa una partícula irregular, y es posible observar las redes cristalográficas con las cuales se indexa, y que corresponde a una partícula de Au FCC con eje de zona en $[1\ 0\ 1]$ y planos $(1\ -1\ -1)$, $(1\ 1\ -1)$, $(0\ -2\ 0)$. En la Figura 30 c) se observa parte de una partícula aparentemente en forma de icosaedro, y sus redes cristalográficas (encerradas en el recuadro) que se indexan, identificándola como Au_2O_3 ortorrómbico con eje de zona en $[2\ 1\ 9]$ y planos $(-2\ 4\ 0)$, $(3\ 3\ -1)$, $(-5\ 1\ 1)$.

4.1.4. Muestra ST-4 (ácido tánico pH 4).

En las imágenes en ampliación baja Figura 31 (a-b), donde se observan partículas en mínima cantidad y separadas unas de otras.

a)

b)

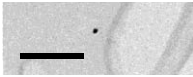


Figura 31. a) nanopartículas dispersas, b) nanopartículas vistas a mayor ampliación en SG-4.

Al aumentar la ampliación, Figura 32, se tienen algunas nanopartículas con formas diversas, de tipo triángulos y mayoritariamente de icosaedros.

a)

b)

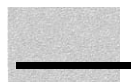


Figura 32. a) nanopartículas de diferentes formas, b) nanopartículas coalesciendo en SG-4.

Las imágenes de resolución alta, en la Figura 33 a) muestran varias partículas y del vértice de una de ellas, se indexa obteniendo Au_2O_3 ortorrómbico con eje de zona en $[2\ 1\ -5]$ y planos $(-3\ 1\ -1)$, $(-2\ 4\ 0)$, $(1\ 3\ 1)$. En la Figura 33 b) se observa la cara de una partícula y su red cristalográfica, la imagen se indexa obteniendo Au FCC con eje de zona en $[1\ 0\ 1]$ y planos $(0\ -2\ 0)$, $(1\ -1\ -1)$, $(1\ 1\ -1)$. En la Figura 33 c) se

observan icosaedros coalesciendo, y sus redes cristalográficas de las cuales se indexa la parte que se muestra en el recuadro, identificándola como Au FCC con eje de zona en $[0 -1 1]$ y planos $(1 1 1)$, $(1 -1 1)$, $(2 0 0)$.

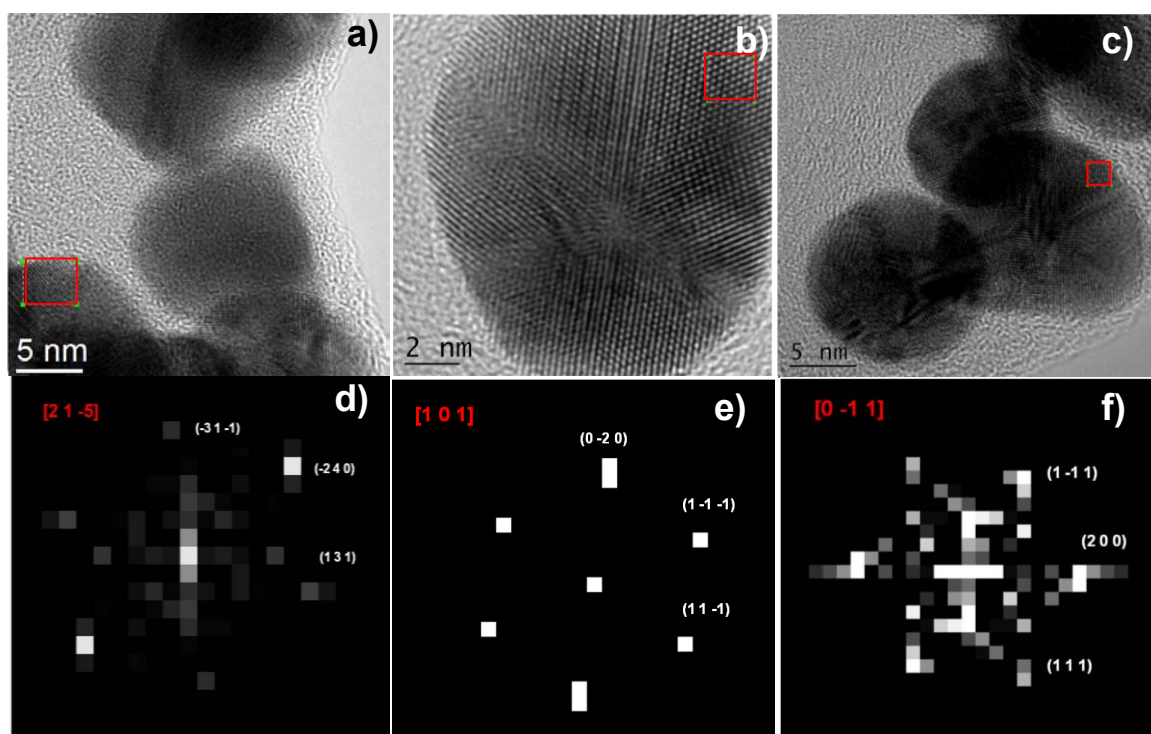


Figura 33. a) Nanopartículas irregulares, b) nanopartícula icosaedral, c) nanopartículas coalesciendo, d) P.D. de Au_2O_3 , b) P.D. de Au, c) P.D. de Au.

4.1.5. Muestra SG-7 (ácido gálico pH 7).

Las imágenes de amplificación baja, Figura 34, muestran una gran cantidad de partículas, prácticamente, sin aglomeraciones ni coalescencias. Al aumentar la amplificación Figura 35 (a-b), se aprecian algunas de las partículas grandes en forma de icosaedros, y una cantidad grande de partículas pequeñas, las cuales fueron difíciles definir con el microscopio electrónico.

a)

b)

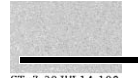
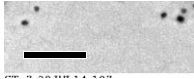


Figura 34. a) nanopartículas dispersas, b) nanopartículas vistas a mayor amplificación en SG-7.

a)

b)

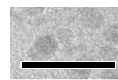
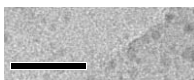


Figura 35. a) nanopartículas icosaedrales, b) nanopartículas grandes y pequeñas en SG-7.

En las imágenes de resolución alta, de la Figura 36 a) se observa una partícula con forma de estrella con su indexación, a partir de la F.F.T., se identifica como Au FCC con eje de zona $[0\ 1\ 1]$ y planos $(1\ 1\ -1)$, $(2\ 0\ 0)$, $(1\ -1\ 1)$. En la Figura 36 b) se tiene una partícula en forma de icosaedro, la cual, nuevamente, corresponde a Au FCC con eje de zona en $[1\ 1\ 0]$ y planos $(-1\ 1\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$, $(1\ -1\ 1)$. Finalmente, en la Figura 36 c) se observa otra partícula con forma de icosaedro irregular, y que corresponde a Au FCC con eje de zona en $[0\ 1\ 1]$ y planos $(1\ -1\ 1)$, $(1\ 1\ -1)$, $(2\ 0\ 0)$.

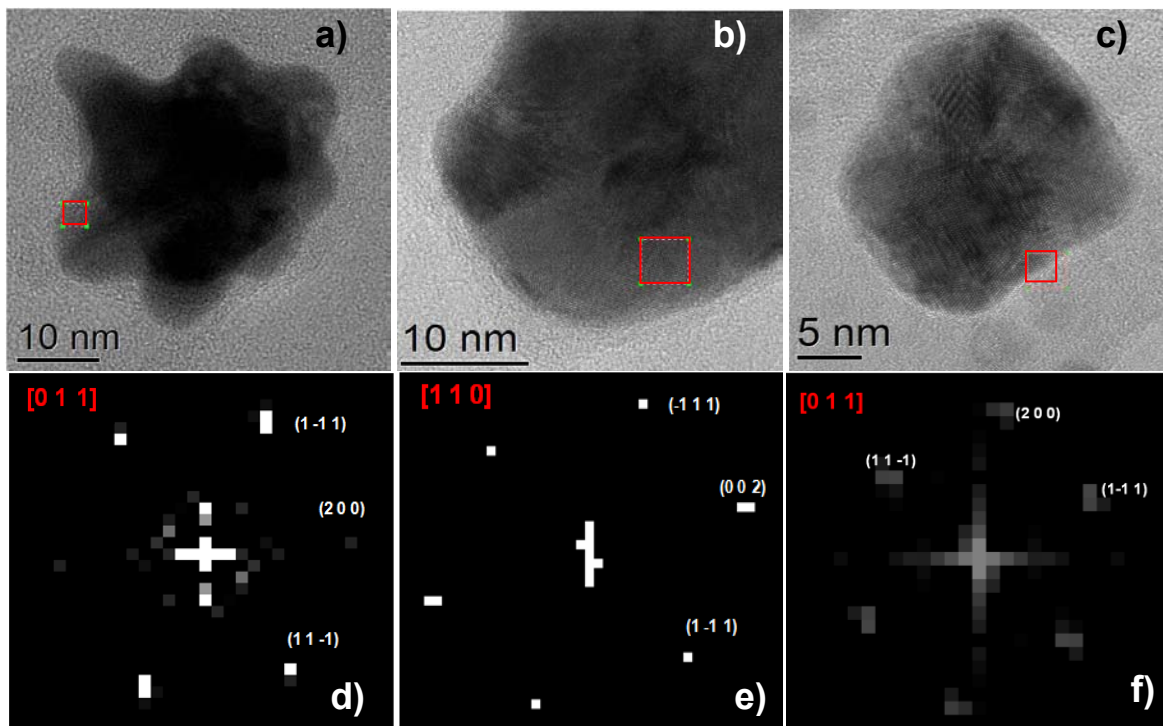


Figura 36. En SG-7 a) nano-estrella, b) nanopartícula icosaedra, c) nanopartícula irregular, d) P.D. de Au, b) P.D.de Au, c) P.D. de Au.

4.1.6. Muestra ST-7 (ácido tánico pH 7).

En la Figura 37 (a-b) se muestran imágenes a amplificación baja donde se observan nanopartículas separadas y homogéneas en cuanto a tamaño.

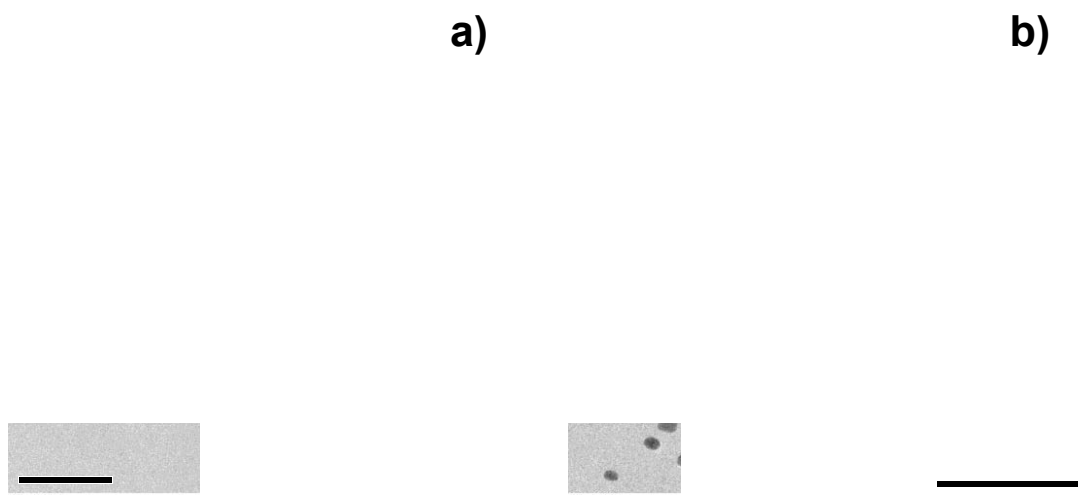


Figura 37. a) nanopartículas dispersas, b) cantidad grande de nanopartículas en ST-7.

En la Figura 38 (a-b) se aprecian partículas, donde la mayor cantidad son de forma icosaedrales y presentan diferentes facetas.

a)

b)



Figura 38. a) nanopartículas icosaedrales, b) nanopartículas con diferentes facetas en ST-7.

Para la resolución alta, en la Figura 39 a) se observa una partícula esférica y también se ven sus redes cristalográficas las cuales se indexan y corresponden a Au FCC con eje de zona $[1\ 1\ 0]$ y planos $(0\ 0\ -2)$, $(-1\ 1\ -1)$, $(1\ -1\ -1)$.

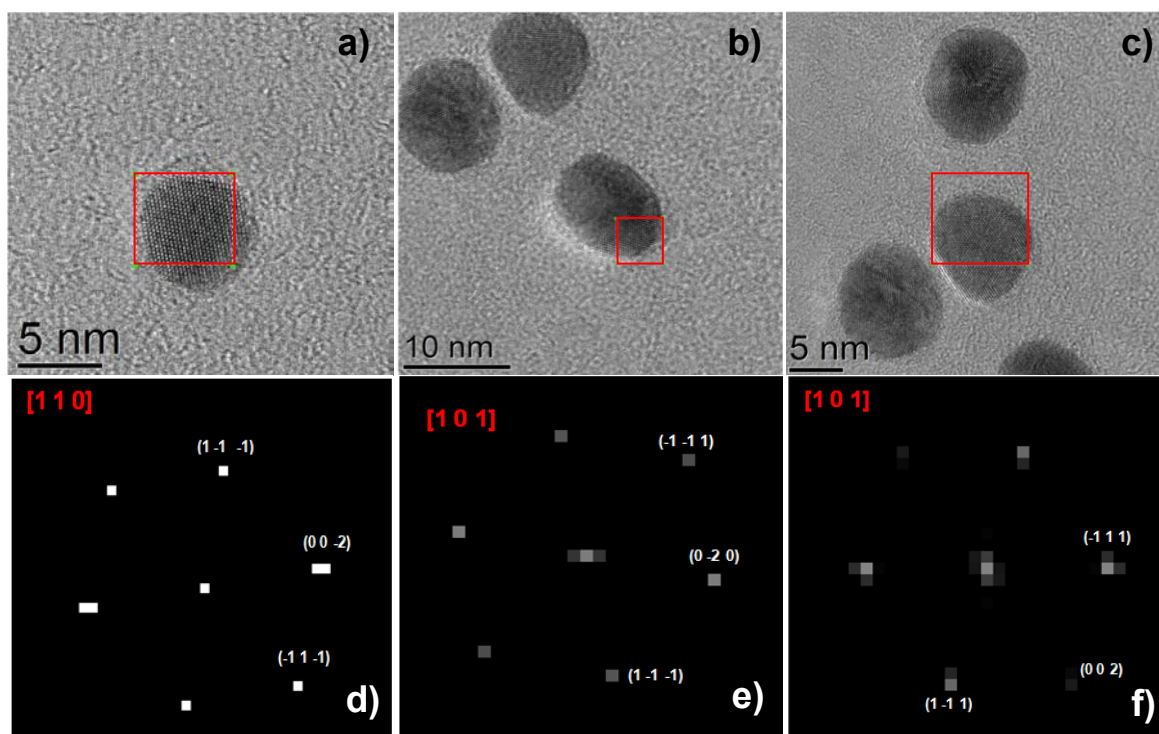


Figura 39. De SG-7 a) nanopartícula esférica, b) nanopartículas esféricas, c) nanopartículas de varias formas, d) P.D. de Au, b) P.D.de Au, c) P.D.de Au.

En la Figura 39 b) se muestran tres partículas esféricas donde una de ellas corresponde a Au FCC con eje de zona $[1\ 0\ 1]$ y planos $(-1\ -1\ 1)$, $(1\ -1\ -1)$, $(0\ -2\ 0)$. En la Figura 39 c) se observan otras tres nanopartículas de diversas formas la mayoría esféricas donde una de ellas corresponde a Au con eje de zona en $[1\ 0\ 1]$ y planos $(-1\ 1\ 1)$, $(1\ -1\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$.

4.1.7. Muestra SG-9 (ácido gálico pH 9).

En la Figura 40 se obtuvo una producción baja de partículas y que se encuentran bien distribuidas.



Figura 40. Producción baja de nanopartículas.

Al aumentar la amplificación, se observan, Figura 41 a) partículas irregulares, en la Figura 41 b) se aprecia una en forma triangular.

a)

b)

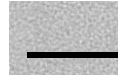


Figura 41 .En SG-9 a) nanopartículas irregulares b) nano- triángulo.

De las imágenes en resolución alta se observan Figura 42 a) una partícula grande, la cual al indexarla se identifica como Au FCC con eje de zona $[1\ 0\ 1]$ y planos $(-1\ -1\ 1)$, $(0\ 2\ 0)$, $(-1\ 1\ 1)$.

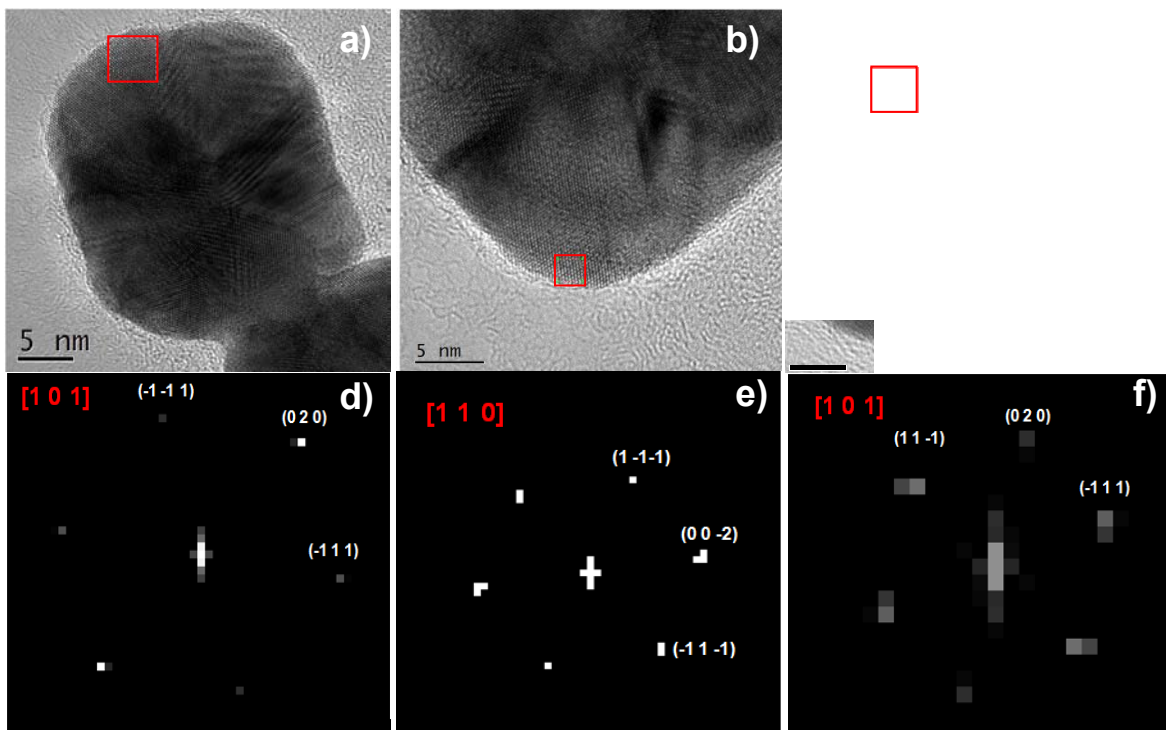


Figura 42. En SG-9 a) nanopartícula icosaedra, b) el vértice de una nanopartícula, c) nanopartículas coalesciendo, d) P.D. de Au, e) P.D.de Au, f) P.D.de Au.

La Figura 42 b) muestra otra partícula grande, la que corresponde a Au_2O_3 ortorrómbico con eje de zona en $[1\ 1\ 0]$ y planos $(0\ 0\ -2)$, $(1\ -1\ -1)$, $(1\ -1\ -1)$.

Las imágenes en resolución alta, Figura 45 a) muestra una partícula de icosaedro coalesciendo, la que corresponde al Au cubico FCC con eje de zona $[1\ 0\ 1]$ y planos $(-1\ -1\ 1)$, $(0\ -2\ 0)$, $(1\ -1\ -1)$. En la Figura 45 b) se observa otra partícula en forma de icosaedro irregular que al indexarla corresponde a Au FCC con eje de zona $[1\ 1\ 0]$ y planos $(1\ -1\ 1)$, $(-1\ 1\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$. Finalmente, la Figura 45 c) se muestra una partícula grande, la que corresponde a Au_2O_3 ortorrómbico con eje de zona $[2\ 1\ 9]$ y planos $(2\ -4\ 0)$, $(5\ -1\ -1)$, $(3\ 3\ -1)$.

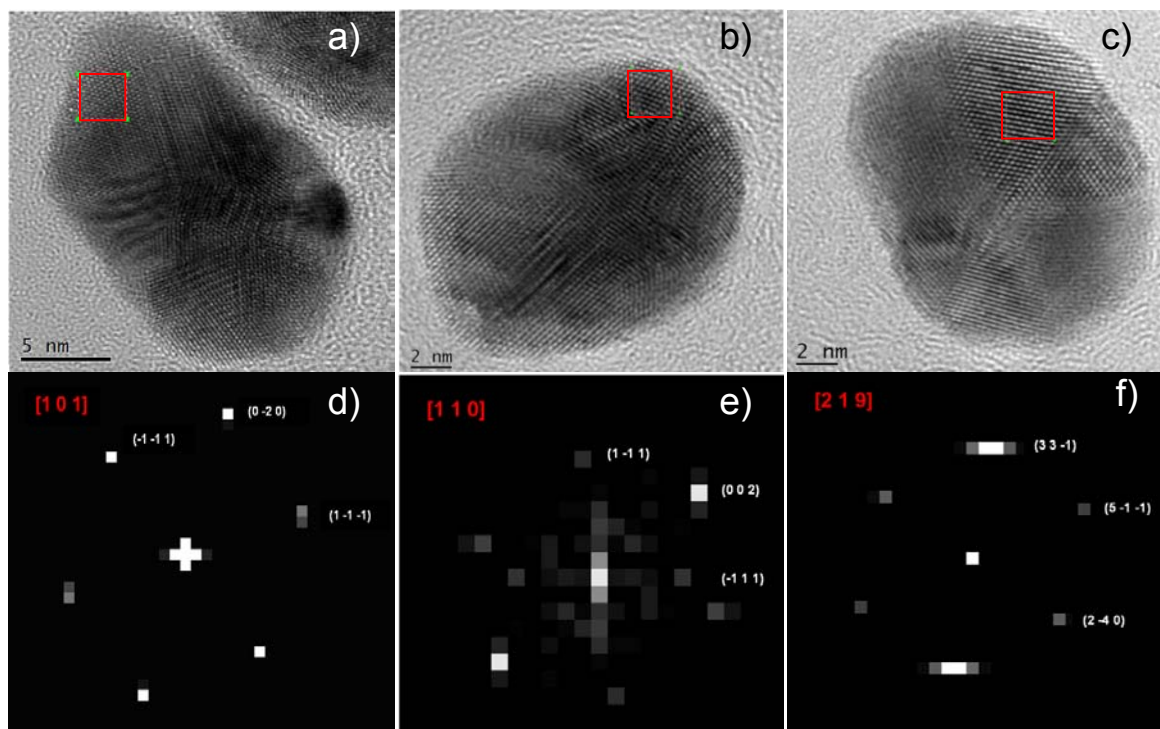


Figura 45. En ST-9 a) nanopartícula icosaedral coalesciendo, b) nanopartícula icosaedral irregular, c) nanopartícula icosaedral, d) P.D.de Au, b) P.D. de Au, c) P.D.de Au_2O_3 .

4.1.9 Muestra SG-12 (ácido gálico pH 12).

En las imágenes en amplificación baja y en contraste Z, Figura 46 (a-b), se aprecia que hay un número grande de partículas con buena distribución. En la Figura 47 (a-b) se aprecia que la mayoría de las partículas tienen forma de estrella.



Figura 46. En SG-12 a) nanopartículas dispersas, b) nanopartículas vistas a mayor ampliación.

a)

b)



Figura 47. a) nano-estrellas b) nano-estrellas y formas irregulares en SG-12.

En la Figura 48 se muestra una selección de imágenes en resolución alta donde se observan partículas con sus planos cristalográficos definidos. En la Figura 48 a) se observan partículas en forma de estrella y sus redes cristalográficas, las cuales se indexan y corresponde a Au FCC con eje de zona $[0 -1 1]$ y planos $(2 0 0)$, $(-1 1 1)$, $(1 1 1)$. En la Figura 48 b) se tiene una partícula de forma irregular la cual se indexa y se identifica como Au_2O_3 con eje de zona $[1 1 -2]$ y planos $(1 -3 -1)$, $(-1 -1 -1)$, $(3 -1 1)$. Finalmente en la Figura 48 c) se observa una partícula semi esférica, la cual al indexar, resulta ser de Au FCC con eje de zona $[-1 1 0]$ y planos $(1 -1 1)$, $(0 0 2)$, $(1 1 1)$.

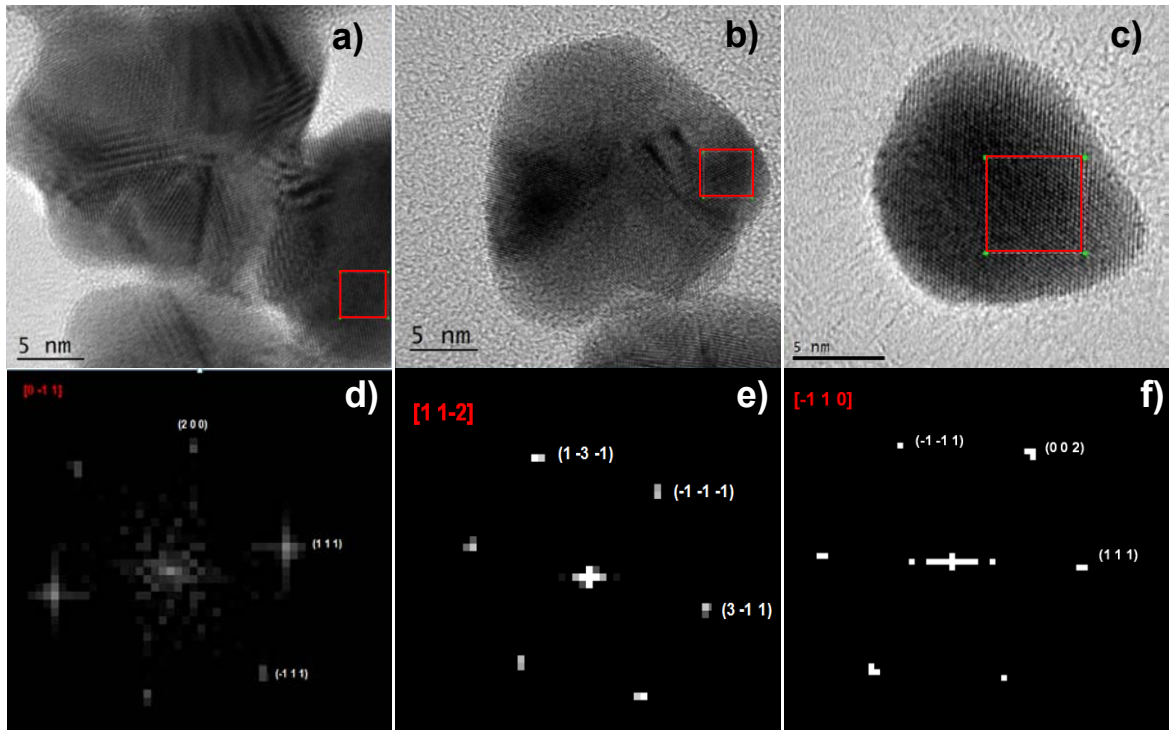


Figura 48. En SG-12 a) nano-estrella, b) nanopartícula irregular, c) nanopartícula semi- esférica, d) P.D. de Au, e) P.D.de Au_2O_3 , f) P.D. de Au.

4.1.10. Muestra ST-12 (ácido tánico pH 12).

En las imágenes en amplificación baja, se observan algunas partículas agrupadas (Figura 49 a), y en la Figura 49 b) se muestran partículas dispersas.

b)



Figura 49. En ST-12 a) nanopartículas agrupadas y b) nanopartículas dispersas.

En la Figura 50 se aprecia que se tienen icosaedros en varias orientaciones y de tamaño adecuado.

a) b)



Figura 50. En ST-12 a) nanopartículas icosaedrales b) nanopartículas icosaedrales coalesciendo.

En la Figura 51 se muestra una selección de tres imágenes en resolución alta.

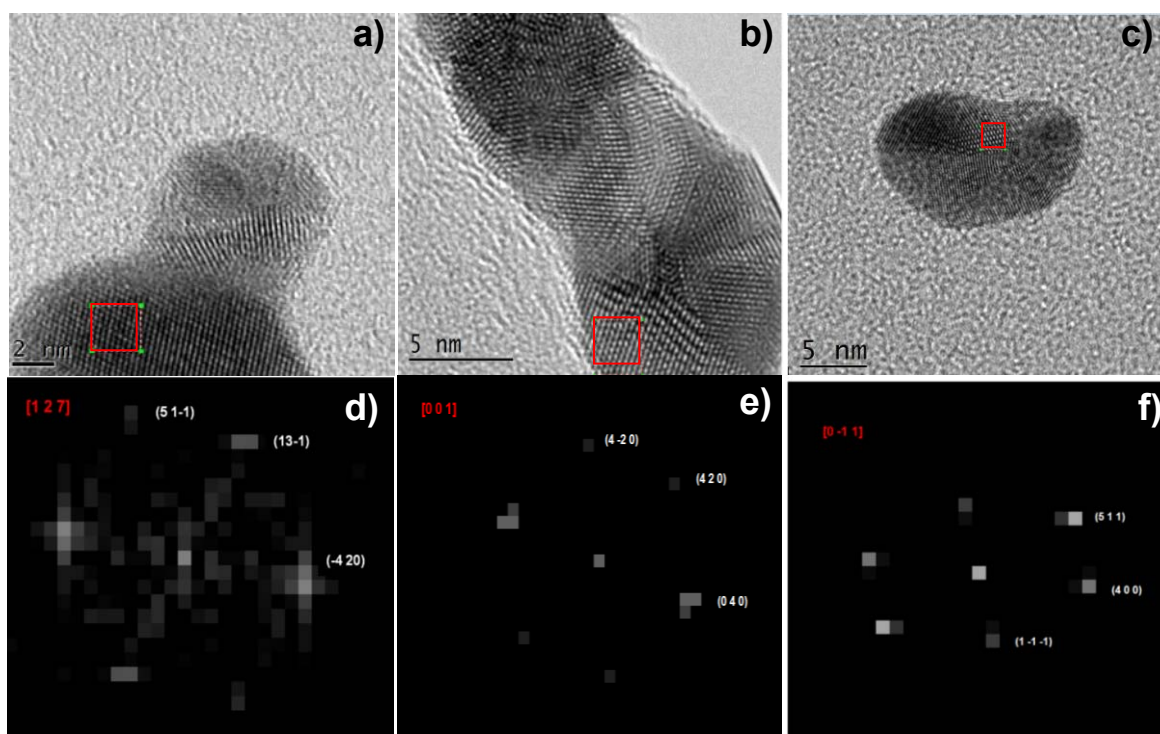


Figura 51. De ST-12 a) nanopartículas coalesciendo, b) nanopartículas icosaedrales coalesciendo, c) nanopartícula icosaedrales, d) P.D. de Au_2O_3 , e) P.D. de Au_2O_3 , f) P.D. de Au_2O_3 .

En la Figura 51 a) se observa una partícula, la cual está coalesciendo con otra pequeña, al indexarla se identifica Au_2O_3 ortorrómbico con eje de zona en $[1\ 2\ 7]$ y planos $(1\ 3\ -1)$, $(-4\ 2\ 0)$, $(5\ 1\ -1)$. En la Figura 51 b) se tiene dos partículas

coalesciendo, al indexar el extremo inferior de la mayor de ellas, la que corresponde a Au_2O_3 ortorrómbico con eje de zona $[0\ 0\ 1]$ y planos $(4\ -2\ 0)$, $(4\ 2\ 0)$, $(0\ 4\ 0)$. Finalmente de la Figura 51 c) se tiene una partícula icosaedral, la cual al indexar se encuentra Au_2O_3 ortorrómbico con eje de zona en $[0\ -1\ 1]$ y planos $(4\ 0\ 0)$, $(5\ 1\ 1)$, $(1\ -1\ -1)$.

4.2. Zeta Sizer

Terminada la síntesis, la solución se agita y se toman 6 ml los cuales se analizan en el Zeta sizer.

En la Figura 52 se muestran los histogramas obtenidos del Zeta sizer una hora después de terminar la síntesis de todas las muestras.

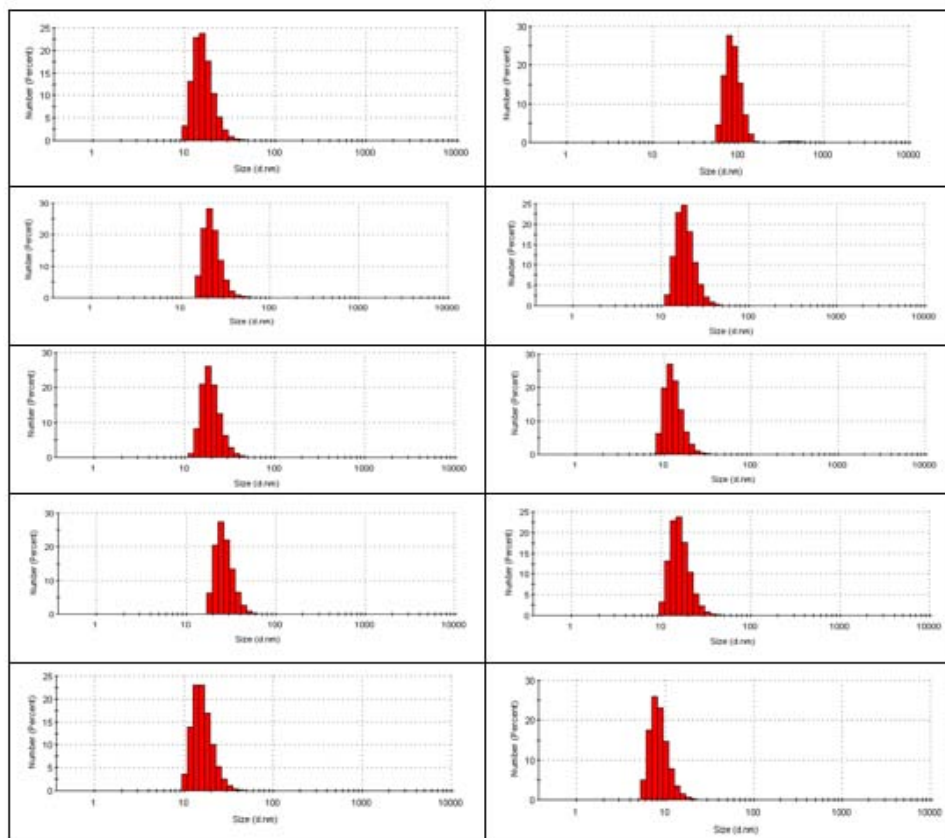


Figura 52. Histogramas de tamaños para las 10 muestras.

Las medidas se realizan con los siguientes parámetros: n_s =índice de refracción del medio acuoso= 1.44; n_p =índice de refracción de las partículas= 2.14; tiempo de la corrida= 1 minuto; tiempo de estabilización= 12 segundos.

En la Figura 53 se muestran las curvas de las distribuciones correspondientes.

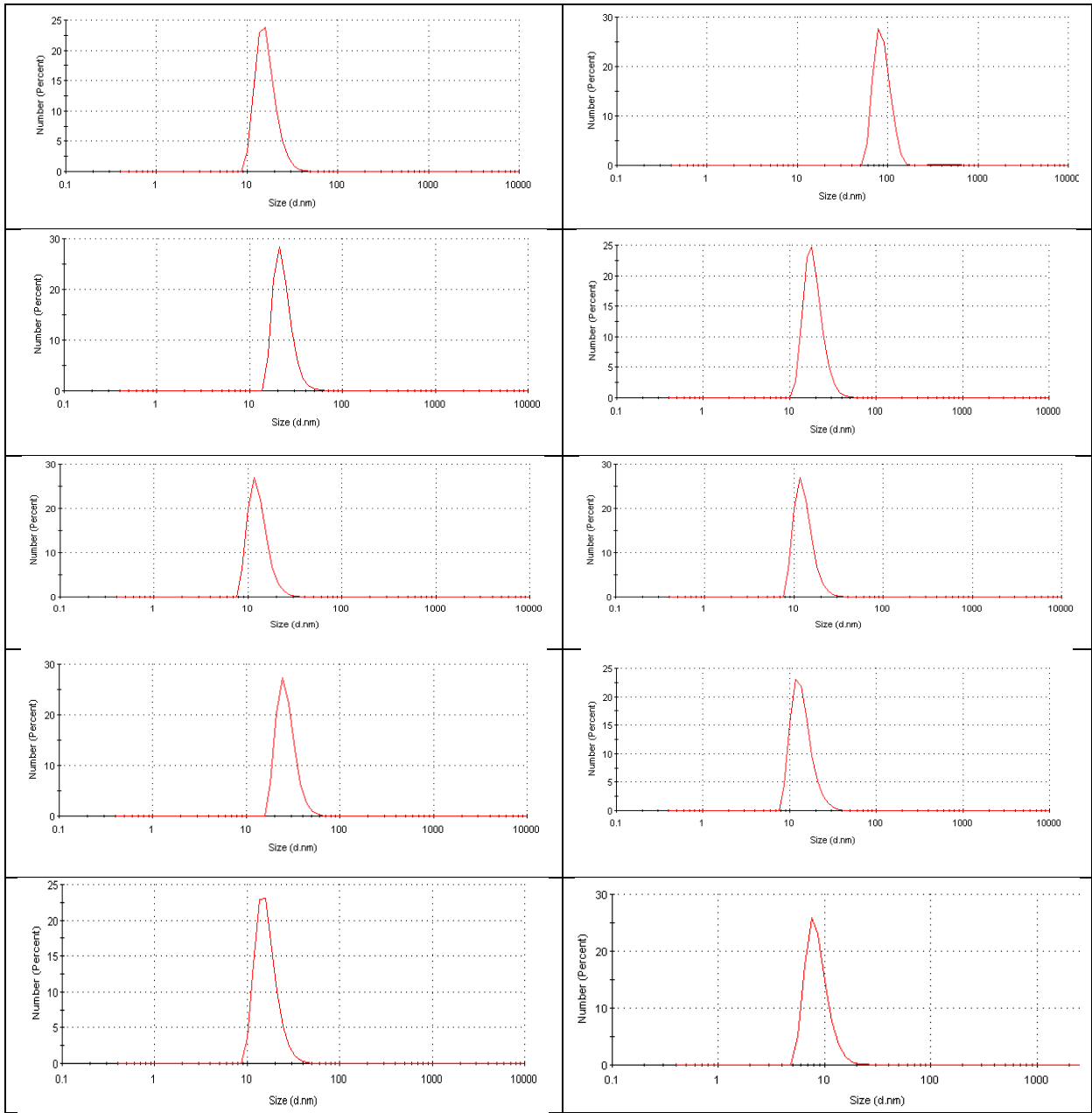


Figura 53. Curvas distribución de tamaños para las 10 muestras.

Las lecturas se registran cada 15 minutos, se muestran los resultados obtenidos una hora después de iniciar las mediciones. En la Figura 52 se muestran los histogramas de los tamaños obtenidos y en la Figura 53 las curvas de distribución de los tamaños para cada una de las muestras. En ambos casos, la columna de la derecha corresponde a las muestras con ácido gálico y las de la izquierda a ácido tánico. Por su parte, las filas corresponden a pH= 2, 4,7, 9 y 12, de arriba hacia abajo.

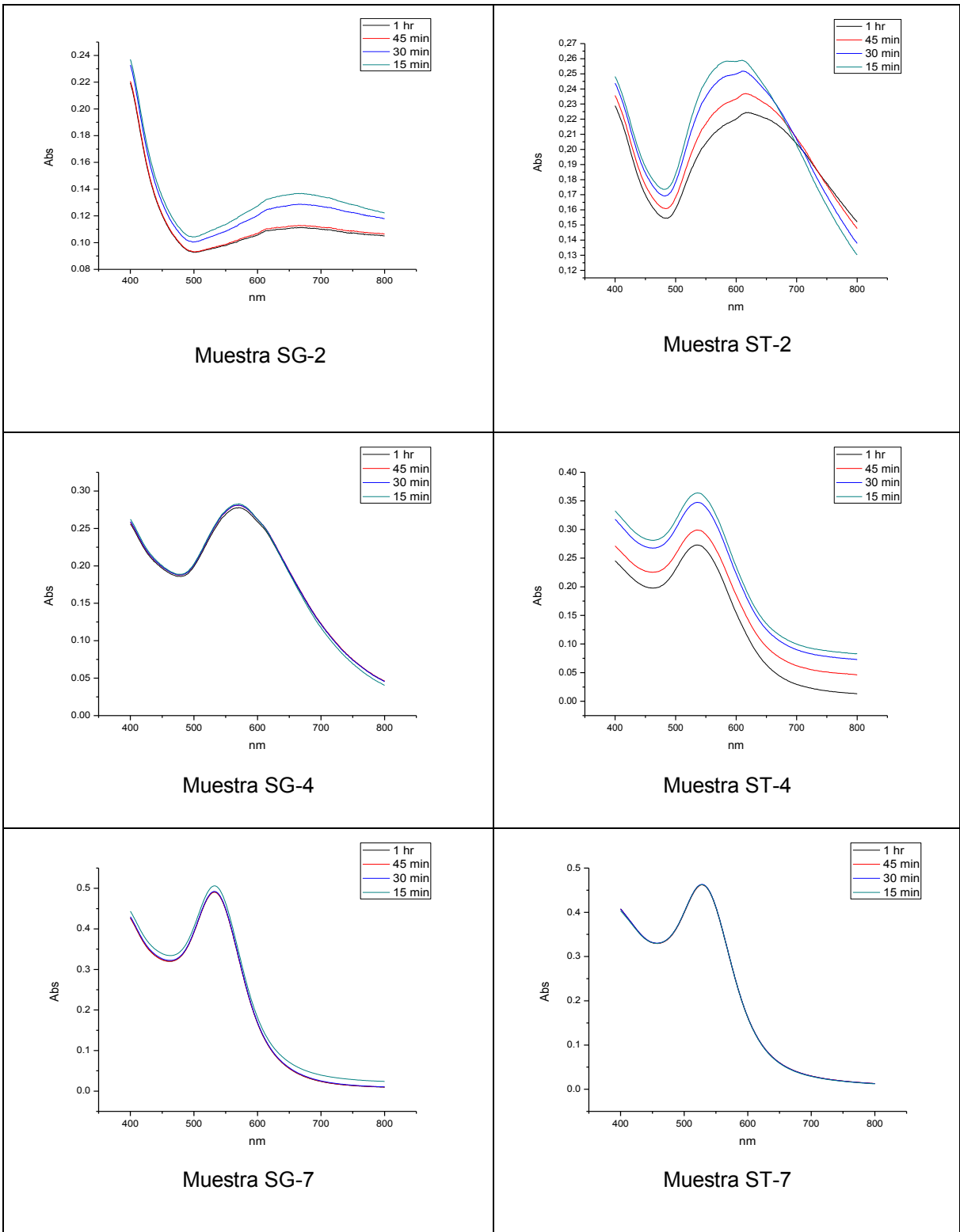
En la Tabla 3 se resume la información que se obtuvo con el zeta sizer de Malvern, en esta tabla se observa que los intervalos más pequeños se obtuvieron para ácido tánico con pH=7 y pH=12, las muestras con ácido gálico se resaltan para su identificación.

Muestra	Intervalo de Tamaños (nm)	Tamaño Máximo (nm)
SG-2	10-70	68.06
ST-2	60-110	78.82
SG-4	15-60	21.04
ST-4	10-50	18.17
SG-7	10-50	24.62
ST-7	8-20	18.31
SG-9	15-60	24.36
ST-9	10-60	15.69
SG-12	10-50	13.54
ST-12	7-25	7.531

Tabla 3. Información de tamaños obtenida del Zeta sizer.

4.3. ESPECTROFOTÓMETRO

Con las mismas muestras que se utilizaron en el Zeta sizer, se tomaron las lecturas de absorción contra longitud de onda. Para cada muestra se registraron cuatro lecturas con intervalos de 15 minutos cada una. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 54.



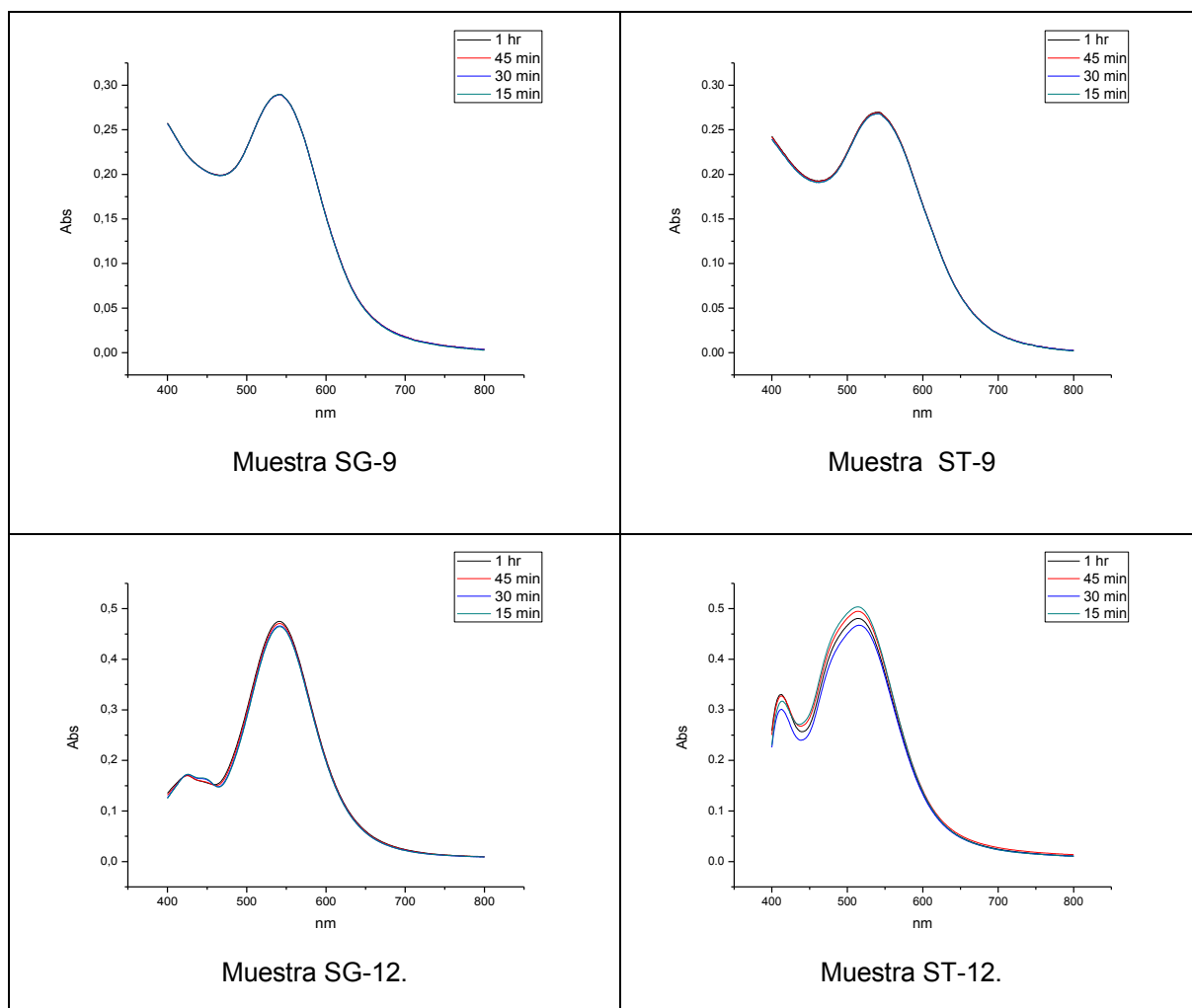


Figura 54. Gráficas obtenidas por Espectroscopia UV-VIS, todos los valores de pH.

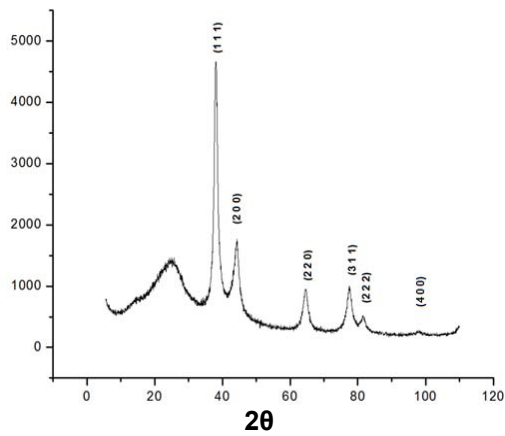
En la Tabla 4 se resumen las posiciones de picos de absorción encontrados en cada muestra.

Muestra	Posición Picos (nm)	Referencia
SG-2	▪ 410	
ST-2	▪ 600	
SG-4	▪ 540	▪ [49].
ST-4	▪ 540	▪ [49].
SG-7	▪ 540	▪ [49].
ST-7	▪ 540	▪ [49].
SG-9	▪ 540	▪ [49].
ST-9	▪ 540	▪ [49].
SG-12	▪ 540	▪ [49].
ST-12	▪ 540 ▪ 420	▪ [49].

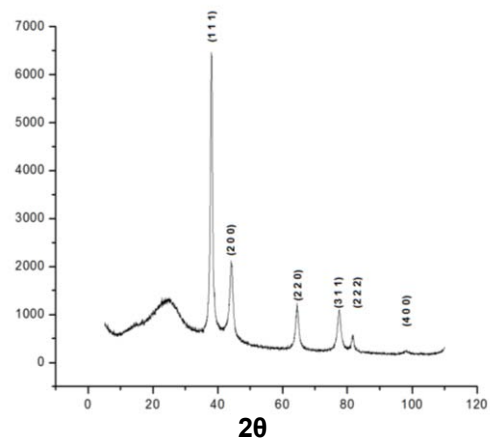
Tabla 4. Resultados de los espectros de todas las pHs.

4.4. Difracción de Rayos X (XRD).

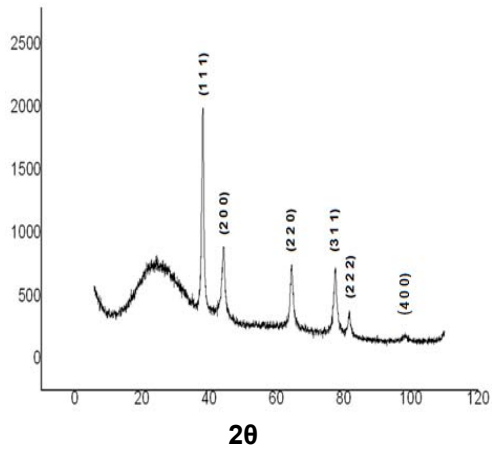
Las muestras en solución son introducidas en nitrógeno líquido para congelarlas y liofilizarlas. La eliminación del disolvente se lleva a cabo alrededor de 48 horas para obtener un polvo fino, el cual es analizado mediante XRD. Los difractogramas resultantes para cada caso se muestran en la Figura 55.



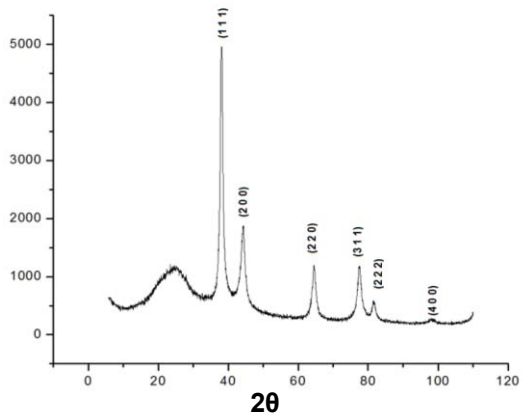
Muestra SG-2



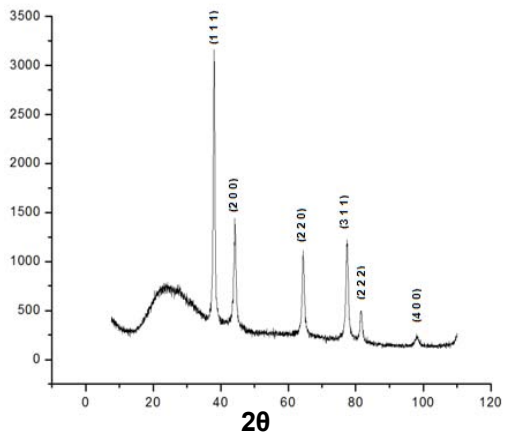
Muestra ST-2.



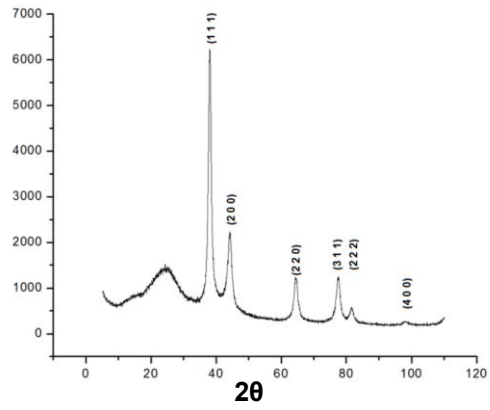
Muestra SG-4



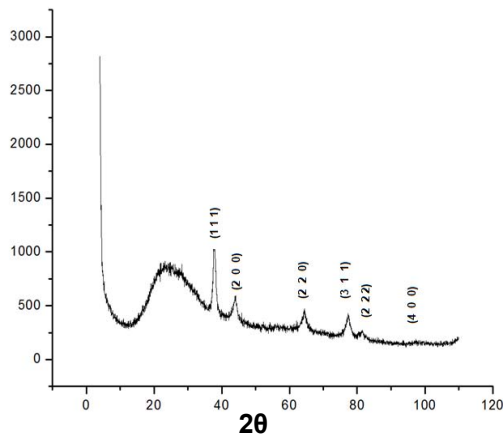
Muestra ST-4.



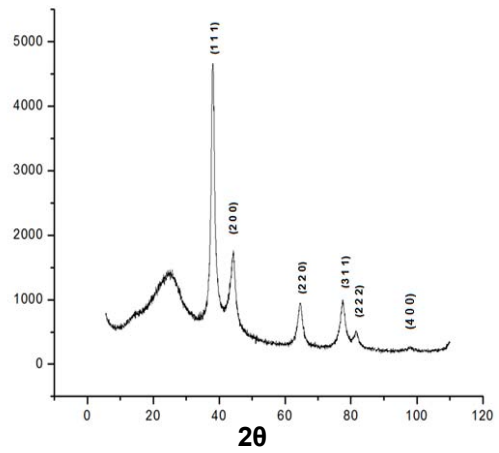
Muestra SG-7



Muestra ST-7



Muestra SG-9



Muestra ST-9

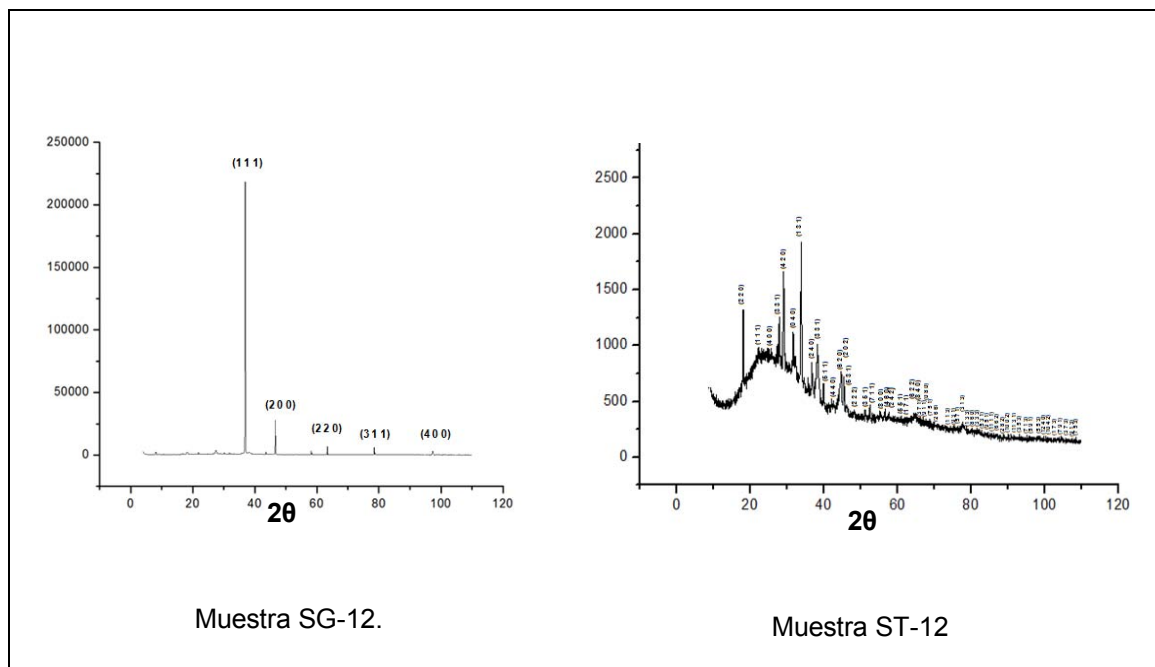


Figura 55. Difractograma de Rayos X para todas las muestras.

En la Tabla 5 se resumen las señales indexadas en cada muestra, para lo cual se utilizan las bases de datos de Au (JCPDS n° 00-004-0784) y de Au₂O₃ (JCPDS n° 00-071-0569), se muestran los resultados al calcular el tamaño de las partículas.

pH	Sal orgánica utilizada	Resultados
2	Ácido Gálico	Au y 40 nm de tamaño de partícula
2	Ácido Tánico	Au y 60 nm de tamaño de partícula
4	Ácido Gálico	Au y 22 nm de tamaño de partícula
4	Ácido Tánico	Au y 38 nm de tamaño de partícula
7	Ácido Gálico	Au y 35 nm de tamaño de partícula
7	Ácido Tánico	Au y 32 nm de tamaño de partícula
9	Ácido Gálico	Au y 28 nm de tamaño de partícula
9	Ácido Tánico	Au y 22 nm de tamaño de partícula
12	Ácido Gálico	Au y no se obtuvo el tamaño de partícula
12	Ácido Tánico	Au ₂ O ₃ .y no se obtuvo el tamaño de partícula

Tabla 5. Resultados del los difractogramas de Rayos X.

Capítulo 5

Análisis y conclusiones

5.1 Análisis

Se planteó como objetivo principal de este trabajo, sintetizar nanopartículas de Au_2O_3 utilizando ácido gálico o ácido tánico, como agentes reductores por el método de bio-reducción, y ver las diferencias entre ellas caracterizando. Después de determinar las concentraciones adecuadas de los diferentes reactivos utilizados, se seleccionaron cinco valores de pH para sintetizar, dos ácidos, dos alcalinos y uno neutro. En el capítulo 4 se presentaron los resultados obtenidos, de cada muestra sintetizada.

En este capítulo se hace una comparación y análisis de los resultados, entre las partículas obtenidas en éste trabajo, a través de los diferentes taninos utilizados. Estas partículas fueron caracterizadas por espectrofotometría, XRD, DLS y microscopía electrónica de transmisión en baja y alta amplificación; comparando: la forma, el tamaño y la estructura entre las partículas.

De la caracterización por TEM a amplificación baja se observa, en la Figura 56 que para pH 2 y pH 7 existe una producción alta de nanopartículas; para pH 12 se observa una producción baja. También se ve que en todas las muestras las nanopartículas están dispersas, excepto para el pH 2 con ácido tánico, ya que éste tanino es un agente dispersor leve en condiciones ácidas [45].

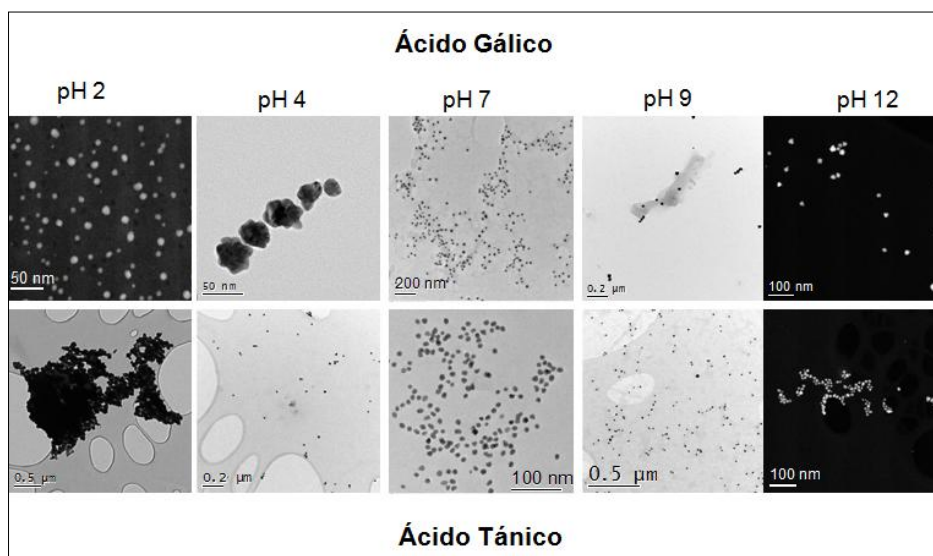


Figura 56. Imágenes de TEM a amplificación baja de todas las muestras.

En la Figura 57 se muestra un resumen de imágenes de TEM obtenidas a amplificación media, donde se observa que la mayor parte de las nanopartículas

presentan formas de icosaedros; en pH 12 con ácido gálico se observan formas de estrellas; en pH 4 con ácido gálico se ven estrellas con gran cantidad de picos; las cuales ya han sido publicadas por Yacamán et al. [53], éstas sintetizadas por reducción de HAuCl_4 con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico). En pH 5 se observan, además de las nanopartículas, otras partículas más pequeñas que serían de gran interés estudiar.

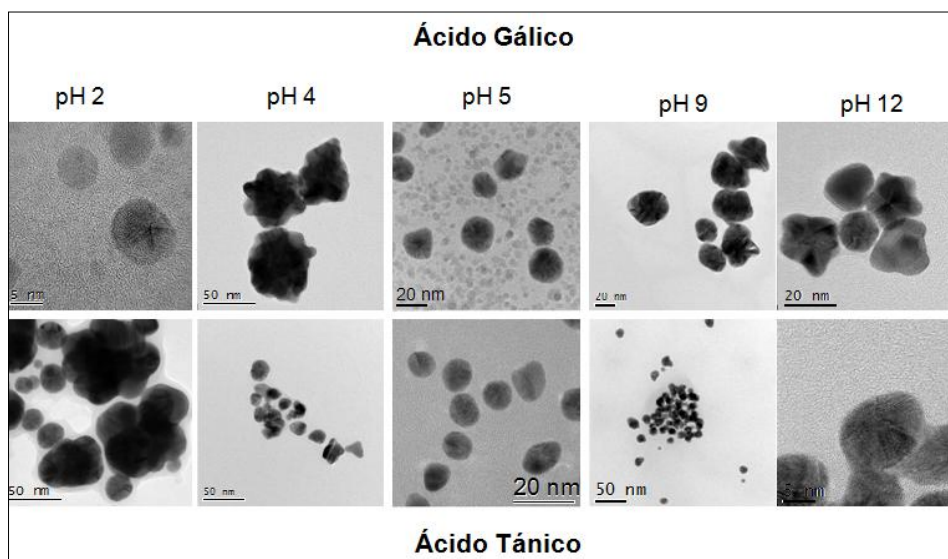


Figura 57. Imágenes de TEM a amplificación media de todas las muestras.

La formas de icosaedros se observan también, en una publicación de Sheng Peng [54] para nanopartículas de oro sintetizadas con $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en presencia de oleilamina, que son similares a las obtenidas por bio-reducción.

Las mediciones en el espectrofotómetro y en el DLS, se realizaron simultáneamente cada 15 minutos; de los resultados obtenidos de todas las muestras, a través de espectrofotometría (Figura 54), se observa que en las señales de absorción de cada una de las muestras, se encuentra definido el pico característico del Au en 540 nm [55], el cual no se corre hacia el UV ó el IR, lo que indica que las formas de las partículas se mantienen constantes; como se observó en una publicación teórica sobre nanopartículas de plata, de Cecilia Noguez [56]. Es así como se muestra que las formas de las partículas se mantienen constantes respecto al tiempo.

El tamaño de las partículas se obtuvo de dos maneras, mediante el DLS Zeta sizer y por medio de XRD, en ambos se obtiene un resultado que es el promedio de todas las partículas existentes en la muestra.

Una tercera forma, que no se tomó en cuenta, debido a que es un muestreo pequeño, fue midiendo el tamaño directamente sobre las micrografías obtenidas con el TEM.

En la Tabla 6 se resumen los resultados de las mediciones de los tamaños de las nanopartículas, obtenidos mediante el Zeta sizer y XRD. De los difractogramas de XRD se realizaron los cálculos del tamaño promedio del cristal utilizando la ecuación de Scherrer para todas las muestras, excepto para SG-12 y ST-12, debido a que el pico en cada una es muy estrecho, imposibilitando su medición y por lo tanto su cálculo.

Muestra	Tamaño Máximo Rayos X (nm)	Tamaño Máximo DLS Zeta sizer (nm)
SG-2	40	68
ST-2	60	80
SG-4	22	21
ST-4	38	18
SG-7	35	25
ST-7	32	18
SG-9	28	24
ST-9	22	16
SG-12	-	14
ST-12	-	8

Tabla 6. Resumen de tamaños obtenidos por XRD y por DLS

Al comparar las columnas de las mediciones realizadas con XRD y DLS de la Tabla 6, se observa que los tamaños de las partículas son en general grandes para los valores de pH ácidos y disminuyen a valores de pH alcalinos. Al graficar el tamaño promedio de las partículas en función de su pH, de acuerdo con los histogramas de la Figura 52, se observa (Figura 58) que las nanopartículas se encuentran en el

intervalo de 8 a 80 nm. Los tamaños pequeños son para pH 12, tanto para ácido tánico como ácido gálico.

Los tamaños de todas las partículas son en general grandes, ya que éste equipo toma un promedio de partículas aisladas, así como de las partículas aglomeradas, es por eso que para pH 2 se presentan tamaños grandes, que son debidos a las aglomeraciones, éstas aglomeraciones también son vistas en las micrografías para pH 2, éste efecto de aglomeración se presenta más en ácido tánico que en el gálico, en la gráfica se observa claramente.

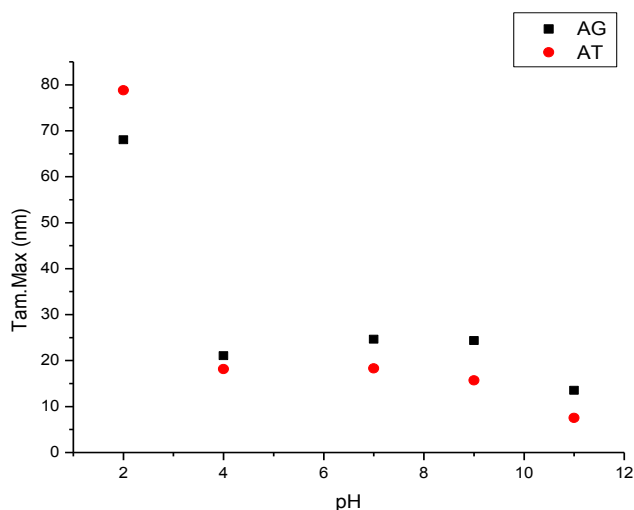


Figura 58. Gráfica de tamaño promedio en función de su pH.

Las estructuras de las partículas se obtuvieron mediante dos técnicas complementarias, la primera es por XRD y la otra por microscopía electrónica de transmisión de resolución alta (HRTEM por sus siglas en ingles).

Los análisis mediante XRD se realizaron para muestras en polvo, éstos análisis son mostrados en la Figura 59 donde se presenta un resumen, de los difractogramas de las muestras que fueron sintetizadas con ácido tánico, en el cual al utilizar la base de datos para Au (JCPDS 00-004-0784) y Au_2O_3 (JCPDS 00-071-0569), se encontró que todos los difractogramas corresponden a Au FCC, excepto para la muestra ST-12 que pertenece a Au_2O_3 ortorrómbico éste difractograma presenta gran cantidad de reflexiones.

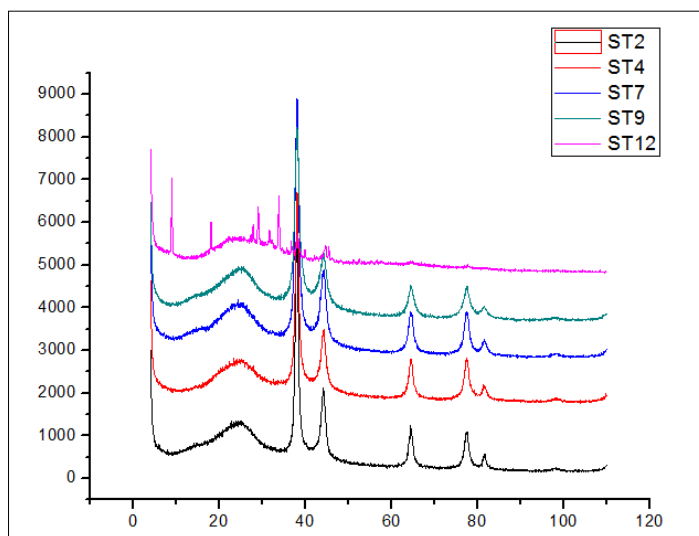


Figura 59. Difractogramas de Au y Au₂O₃ de muestras sintetizadas con ácido tánico.

En la Figura 60 se observan los difractogramas de todas las muestras, las cuales fueron sintetizadas utilizando ácido gálico, al analizar ésta Figura se muestra que todos los difractogramas corresponden a oro FCC.

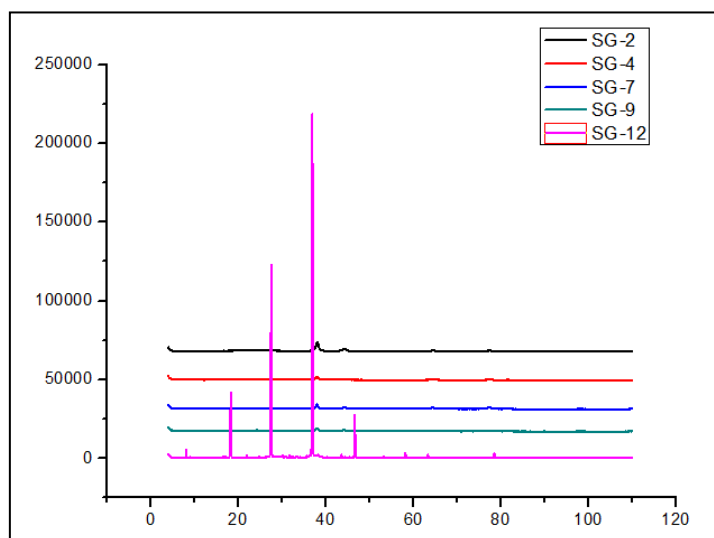


Figura 60. Difractogramas de Au de muestras sintetizadas con ácido gálico.

La segunda técnica para determinar la estructura de las partículas, fue por HRTEM, donde se analizan las imágenes de resolución alta, a través de su FFT (de inglés Fast Fourier Transform), posteriormente se indexa el patrón de difracción resultante, con ayuda de un software PDIP [57]. Después de indexar una cantidad de micrografías para cada muestra, se presentan con frecuencia partículas con cierta

estructura cristalina, ya sea Au FCC o Au₂O₃ ortorrómbico, en la Tabla 7 se presenta un resumen de esta tendencia, lo cual es uno de los resultados importantes de esta tesis, se observa que en cuatro de las diez muestras se encuentran mayor cantidad de partículas de Au₂O₃ que de Au siendo tres de ellas las sintetizadas con ácido tánico. Los grupos OH del NaOH utilizado para modificar el valor del pH, así como éstos mismos grupos que se encuentran en el ácido tánico, ayudan a la formación de enlaces del metal-oxígeno [58].

pH en Muestra	Ácido Gálico	Ácido Tánico
2	Au ₂ O ₃	Au
4	Au	Au ₂ O ₃
7	Au	Au
9	Au	Au ₂ O ₃
12	Au	Au ₂ O ₃

Tabla 7. Estructura cristalina predominante para cada muestra.

Las publicaciones sobre síntesis de nanopartículas de óxido de oro es casi nulo, por lo cual en éste trabajo se hizo una comparación breve con nanopartículas de otros óxidos, en particular de otros metales nobles.

Masoud [59] publica la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre, por medio de nanopartículas de Cu obtenidas por descomposición térmica de un precursor de cobre en oleilamina y una precipitación controlada; posteriormente se prepara una disolución de las nanopartículas en C₆H₁₂ y la exposición de éstas al aire para obtener Cu₂O. La oxidación del Cu a nanopartículas de Cu₂O es un proceso de varias horas. El tamaño de partícula se estimó a partir de la ecuación de Scherrer de aproximadamente 8 nm. La caracterización por UV-VIS, de las nanopartículas de Cu puro, presenta un máximo de absorción a 573 nm. A medida que continúa la reacción de oxidación, la banda de absorción desaparece y aumenta la intensidad a 360 nm, con la formación de Cu₂O. El tamaño promedio de partículas, de las imágenes de TEM, es de 10 nm.

Keming [60] sintetizó nanopartículas de óxido de paladio, por hidrólisis de una solución de cloruro de paladio, en presencia de polivinilpirrolidona (PVP), bajo irradiación de microondas. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por XRD y

TEM, por esta última técnica se determinó el tamaño de partícula promedio de 5.44 nm.

Lourdes Bazán [61] sintetizó nanopartículas de óxido de plata (Ag_2O) mediante el método de bio-reducción con ácido tánico. Los tamaños de las partículas obtenidas fueron alrededor de 10 nm. En donde se observó que la forma de estas cambia con el pH, esto visto a través de las micrografías y con el corrimiento lineal al IR, de la señal de absorción. En la Tabla 8 se presenta un resumen de la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos. Las partículas de óxido oro, obtenidas en el trabajo presente, coincide con las preparadas en otras investigaciones [59-61].

Material obtenido	Metodología de síntesis	Tamaño
Cu_2O	Nps de Cu son expuestas al aire varias horas.	10 nm
Pd_2O	Hidrólisis de solución de cloruro de paladio, en presencia de (PVP), bajo irradiación de microondas.	5.44 nm
Ag_2O	Mediante Bio-reducción con ácido tánico.	10 nm
Au_2O_3	Mediante Bio-reducción con ácido tánico y gálico	8 nm

Tabla 8. Nanopartículas de óxidos de metales nobles.

Al comparar las diferentes metodologías en la síntesis de nanopartículas en algunos metales nobles, se muestra que el método propuesto por bio-reducción a temperatura ambiente, es en general fácil, rápido y económico. Las nanopartículas de Au_2O_3 presentan formas de icosaedros, esferas irregulares, cubos, dodecaedros y estrellas, las que confirman en otras publicaciones [53-54]. El tamaño de las partículas es de 8 nm por lo cual es de gran importancia debido a las aplicaciones que tiene.

5.2 Conclusiones

El objetivo principal en éste trabajo es: sintetizar nanopartículas de Au_2O_3 utilizando ácido gálico o ácido tánico como agentes reductores por el método de bio-reducción, así como estudiar las diferencias entre ellas.

Las conclusiones principales son:

- Se encontraron los valores de concentración adecuados, tanto para el tanino como para la sal metálica empleada para obtener Au_2O_3 .
- Se sintetizaron nanopartículas de Au_2O_3 utilizando ácido gálico ó ácido tánico como agentes reductores, mediante el método de bio-reducción.
- Se obtuvo que para pH 2 y pH 7 hay una producción alta de nanopartículas; para pH 12 es baja.
- En todas las muestras sintetizadas en éste trabajo, las nanopartículas se encuentran dispersas, excepto para el pH 2 con ácido tánico.
- La forma de las partículas se mantiene constante, a pesar de estar cambiando el valor del pH, la mayoría presenta formas icosaedrales. Sin embargo para las nanopartículas sintetizadas con ácido gálico, se obtuvieron formas de estrellas en pH 12 y en pH 4 son estrellas con gran cantidad de picos.
- Los tamaños pequeños de las nanopartículas se obtuvieron en pH 12, tanto para ácido tánico como ácido gálico.
- En el valor de pH 2 se presentan tamaños grandes, tanto para ácido tánico como ácido gálico.
- En las curvas de absorción de todas las muestras, se observó el pico característico del Au en 540nm, sin embargo en la muestra ST-12 se tuvo la presencia de otro pico alrededor de los 420 nm el cual se piensa corresponden a el Au_2O_3 , esto es difícil asegurarlo ya que no se encontró alguna publicación que lo mencione.
- De los análisis mediante XRD, todos los difractogramas corresponden a Au FCC, excepto para la muestra ST-12 que pertenece a Au_2O_3 ortorrómbico.

- Por HRTEM se obtuvo que en cuatro de las diez muestras se encuentran mayor cantidad de partículas de Au_2O_3 que de Au, siendo tres de ellas las sintetizadas con ácido tánico. Por lo que se concluye que éste tanino es el adecuado para obtener nanopartículas de Au_2O_3 , esto debido a que el ácido tánico tiene mayor cantidad de grupos OH en comparación con el ácido gálico, éstos grupos OH ayudan a la formación de enlaces O-metal.
- También el valor de pH 12 es el apropiado, para obtener nanopartículas de Au_2O_3 , que son las nanopartículas más pequeñas de todas las muestras.
- El tamaño de las partículas es de 8 nm por lo cual es de gran importancia debido a las aplicaciones que tiene.
- Al comparar otras metodologías para la síntesis de nanopartículas de óxidos de metales nobles (Cu, Ag y Pt), se muestra que el método de bio-reducción a temperatura ambiente, es en general fácil, rápido y económico.
- Finalmente en algunas de las imágenes de resolución alta se observa que se forman una gran cantidad de partículas pequeñas, las cuales están fuera de la resolución de los equipos que se utilizaron para la caracterización, sin embargo, se observa que su forma es homogénea y se encuentran dispersas, como para ser estudiadas. Estas partículas son menores a 1nm, es difícil ver su estructura, éstas son las que se juntan para formar partículas más grandes y sería importante estudiarlas.

Varias preguntas quedan para trabajos futuros, por ejemplo, ¿dónde están los átomos de oxígeno en las partículas? ¿Están formados una cubierta tipo "Core-Shell", en donde el corazón es de metal puro y la coraza de óxido? ó ¿el oxígeno está en toda la partícula?.

5.3 Referencias

1. R. Herrera-Becerra, c. Zorrilla, J.L. Rius, J.A. Ascencio, "Electron microscopy characterization of biosynthesized iron oxide nanoparticles", *Appl. Phys. A*, (2008).
2. R. Herrera-Becerra, J. L. Rius, C. Zorrilla, "Tannin biosynthesis of iron oxide nanoparticles", *Applied Physics A*, (2010).
3. Herrera-Becerra, Cristina Zorrilla , and Jorge A. Ascencio, "Production of Iron Oxide Nanoparticles by a Biosynthesis Method: An Environmentally Friendly Route", *J. Phys. Chem. C*, (2007).
4. M. Jansen and A.V. Mudring, "Gold: Progress in Chemistry, BioChemistry and Technology", H. Schmidbaur Wiley, (1999).
5. Gmelin, "Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry", Springer B1, , (1992).
6. P. G. Jones, H.Rumpel, E. Schwarzmann, and G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 35, (1980).
7. E. Schwarzmann, J. Mohn, and H. Rumpel, "On Single Crystals of Gold Oxide Au_2O_3 ", *Z. Naturforsch* 31B, (1976).
8. E. Schwarzmann and G. Gramann, "Gold (III) oxide", *Naturforsch. B*, (1970).
9. D. H. Parker and B. E. Koel, "CO oxidation over supported gold catalysts inert and active support materials and their role for the oxygen supply during reaction", *J. Vac. Sci. Technol. A*, (1990).
10. N. Saliba, D. H. Parker, and B. E. Koel, "Adsorption of oxygen on Au (111) by exposure to ozone", *Surf. Sci.* 410, (1998).
11. D. E. King, "Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25 C", *J. Vac. Sci. Technol. A*, (1995).
12. A. Krozer and M. Rodah, "Shape and surface structure of gold nanoparticles under oxidizing conditions", *J. Vac. Sci. Technol. A*, (1997).
13. D. D. Eley and P. B. Moore, "The adsorption and reaction of CO and O_2 on Pd / Au alloy wires", *Surf. Sci.* 76, (1978).
14. T. Dickinson, A. F. Povey, and P. M. A. Sherwood, "Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces: I. Substrate impurity

- effects on molecular oxygen adsorption in ultra high vacuum”, J. Chem. Soc., (1975).
15. M. Peuckert, F. P. Coenen, “On the surface oxidation of a gold electrode in 1N H₂SO₄ electrolyte”, Surf. Sci. 141, (1984).
 16. K. Juodkazis, J. Juodkazyte, V. Jasulaitiene, “Catalytic activity of supported Au nanoparticles deposited from block copolymer micelles”, Electrochem. Commun. 2, (2000).
 17. J. J. Pireaux, M. Liehr, P. A. Thiry, J. P. Delrue, and R. Caudano, “Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces: II. Production of gold oxide in oxygen DC reactive sputtering” Surf. Sci. 141, (1984).
 18. H. Ron and I. Rubenstein, “Alkanethiol monolayers on preoxidized gold. Encapsulation of gold oxide under an organic monolayer”, Langmuir 10, (1994).
 19. E. Irissou, M. C. Denis, M. Chaker, and D. Guay, “Gold oxide thin film grown by pulsed laser deposition in an O₂ atmosphere”, Thin Solid Films 472, (2005).
 20. L. Maya, M. Paranthaman, T. Thundat and M. L. Bauer, “Gold oxide as precursor to gold/silica nanocomposites”, J. Vac. Sci. Technol. B 14, (1996).
 21. G. Frens, “Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions” Nat. Phys. Sci. 241, (1973)..
 22. J. Turkevitch, P.C. Stevenson, J. Hillier, “The color of colloidal gold” Discuss. Faraday Soc. 11, (1951).
 23. N. A. Shishakov, “On The Oxidation of Gold”, J. Phys. Chem., (1960).
 24. E. Schwarzmann, P.G. Jones, Horst Rumpel, George M. Sheldrick, Gold(III) Oxide and Oxychloride, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Göttingen, Federal Republic of Germany, (1976).
 25. P.G. E. Schwarzmann, Jones, Horst Rumpel, George M. Sheldrick, Gold(III) Chloride Oxide, Institut der Universität Göttingen, Göttingen, Federal Republic of Germany (1979).

26. F. Machalet, K. Edinger, J. Melngailis, M. Diegel, K. Steenbeck, E. Steinbeiss
“Direct patterning of gold oxide thin films by focused ion-beam irradiation”,
Appl. Phys. A 71, (2000).
27. J.L. Gardea-Torresday; K.J. Tiemann; J.G. Parsons; G. Gamez; I. Herrera y M.
Jose-Yacaman, “XAS investigations into the mechanism(s) of Au(III) binding
and reduction by alfalfa biomass”, Microchemical Journal. 71, (2002).
28. Akhilesh Rai, Shiv Shankar, Balaprasad Ankamwar, “Biological synthesis of
triangular gold nanoprisms”, Nature Materials 3, (2004).
29. S.S. Shankar; A. Rai; A. Ahmad y M. Sastry. “Geranium Leaf Assisted
Biosynthesis of Silver Nanoparticles”, Biotechnol. Prog., (2003).
30. S.S. Shankar; A. Rai; A. Ahmad y M. Sastry. “Rapid synthesis of Au, Ag, and
bimetallic Au core Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf
broth”. J. Colloid Interface Sci. 275, (2004).
31. A.R. Vilchis-Nestor Victor Sánchez-Mendieta, “Solventless synthesis and
optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract”,
Volume 62, (2008).
32. G. Rosano Ortega, Jorge Antonio Asencio Gutiérrez, “Química y
fitoremediación de la presa Manuel Ávila Camacho”, UNAM, (2005).
33. R. Herrera-Becerra, J. L. Rius, C. Zorrilla, “Tannin biosynthesis of iron oxide
nanoparticles”; Applied Physics A, Volume 100, (2010).
34. E.L. Wolf, “Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern
Concepts in Nanoscience”, Ed. Wiley-CVH, (2000).
35. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, “The size and shape factor in colloidal
systems”, J. Discussions of the Faraday Society (1951).
36. Handley, D. A., “Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications”;
Academic Press, (1989).
37. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; “Shape-controlled synthesis of
colloidal gold nanoparticles”, ElSayed, M. A. Science, (1996).
38. Yee, C.; Scotti, M.; Ulman, A.; White, H.; “Self-assembled monolayers of
alkanesulfonic and-phosphonic acids on amorphous iron oxide nanoparticles”,
J. Langmuir, (1999).

39. M. J.; Wingate, J. E.; Zhong; Murray, "Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size", *Langmuir*, (1998).
40. Cassagneau, T.; Fendler, "Preparation and layer-by-layer self-assembly of gold nanoparticles", *J. H. J. Phys. Chem. B*, (1999).
41. Bright, R. M.; Musick, M. D.; Natan, "Preparation and characterization of Ag colloid monolayers", *M. J. Langmuir* (1998).
42. Turkevich, J.; Kim, "Gold: preparation and catalytic properties of particles of uniform size", *G. Science*, (1970).
43. Robert I. Whetten, Marcos M. Alvarez, Angus Wilkinson, "Crystal Structures of Molecular Gold Nanocrystal Arrays", *Acc. Chem. Res.*, (1999).
44. G.S. Sonia, "Métodos de extracción para optimizar la recuperación de ácido gálico en el *Lactarius deliciosus*", (2004).
45. Sankar Kalidas Sivaraman, Iniyan Elango, Sanjeev Kumar, "A green protocol for room temperature synthesis of silver nanoparticles in milliseconds", *current science VOL. 97*, (2009).
46. C. Kittel, "Introducción a la física del estado sólido", Ed. Reverte, (2003).
47. A. Rico-Moctezuma, A. R. Vilchis-Nestor, V. Sánchez-Mendieta, "Biosíntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de *Opuntia ficus-indica*", *Superficies y Vacío* 23(S), (2010).
48. C.L. Bashford, D.A. Harris, *Spectrophotometry and spectrofluorimetry*, Ed. Press, (2001).
49. W. D. Callister, "Ciencia e Ingeniería de materiales", Ed. Reverte, (2009).
50. J. I. Goldstein, D. E. Newbury P. Echlin, D. C. Joy, "Microscopy and X-ray Microanalysis", 2nd ed. New York: Plenum, (1992).
51. Ludwig Reimer "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis", *Springer Series in Optical Sciences*, (2009).
52. Malvern Instruments Ltd, "Manual Zetasizer Nano Series User Manual", (2004).
53. M. J. Yacaman, J. M. Montejano-Carrizales, "Beyond Archimedean solids: Star polyhedral gold nanocrystals"; *Journal of Crystal Growth* 285, (2005).

54. Sheng Peng, Youngmin Lee, Chao Wang, Hongfeng Yin, Sheng Dai, "A Facile Synthesis of Monodisperse Au Nanoparticles and Their Catalysis of CO Oxidation"; Nano Research, (2008).
55. Shiyong He, Zhirui Guo, "Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodopseudomonas capsulate*", Materials Letters 61, (2007).
56. Cecilia Noguez, "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment", J. Phys. Chem. C, (2007).
57. R. Galicia, R. Herrera, J. L. Rius, A. Gómez, "A Program for phase identification using diffractograms obtained from TEM structure images", Revista Mexicana de Física, 59, (2013).
58. Wei Li, "Facile synthesis of monodisperse Bi₂O₃ nanoparticles", Materials Chemistry and Physics 99, (2006).
59. Masoud Salavati-Niasari, Fatemeh Davar, "Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor", Materials Letters 63, (2009).
60. Keming Wang, Tao Huang, "Size control synthesis of palladium oxide nanoparticles by microwave irradiation", colloids and surfaces A: Physicochem, (2008).
61. L. Bazan, "Determinacion y estudio del efecto del pH en la síntesis de nanoparticulas de Ag_xO_y", UNAM, (2011).