



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***RADIACIÓN GAMMA: UNA ALTERNATIVA A LA SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN  
DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA***

**TESIS**

***QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE***

***INGENIERA QUÍMICA***

***PRESENTA***

**JUDITH ARELI GARCÍA RAMOS**

**CDMX      2024**





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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: Profesor: Sofia Guillermina Burillo Amezcua**

**VOCAL: Profesor: Gerardo Leyva Gómez**

**SECRETARIO: Profesora: Alejandra Ortega Aramburu**

**1er. SUPLENTE: Profesor: Rafael Omar Arcos Ramos**

**2° SUPLENTE: Profesor: Selena Gutiérrez Flores**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM**

**Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, CDMX, México.**

**ASESOR DEL TEMA: Dra. Alejandra Ortega Aramburu**

**SUPERVISOR TÉCNICO: Dra. Lorena García Uriostegui**

**SUSTENTANTE: Judith Areli García Ramos**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), mi alma mater, por darme la oportunidad de aprender, dándome las herramientas necesarias para mi desarrollo académico y profesional.

A la Dra. Alejandra Ortega Aramburu por aceptarme para el desarrollo de este proyecto. Agradezco enormemente la orientación y el apoyo que me brindo, pero sobre todo su paciencia.

Al Dr. Benjamín Leal y al Físico Javier Gutiérrez de la unidad de irradiación del ICN, por su apoyo en la irradiación de muestras.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco del laboratorio de Microscopía del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM, por su invaluable apoyo en la caracterización de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

A los miembros del jurado, por el tiempo dedicado a revisar esta tesis. Su retroalimentación fue muy importante para la mejora de este trabajo.

Al CONAHCyT por el financiamiento otorgado al proyecto titulado “Desarrollo de micro y nanomateriales híbridos a partir de polímeros naturales provenientes de residuos agroindustriales, con potencial aplicación para el transporte de fármacos. Estudio y exploración de metodologías alternas de síntesis”, con número CB-283642. Igualmente, se agradece al proyecto de DGAPA IN200322 por el soporte financiero otorgado.

# Contenido

1. Resumen.....	7
1.1    Objetivos .....	9
1.2    Hipótesis .....	9
2. Generalidades.....	10
2.1    Nanopartículas de Sílice Mesoporosa (MSN) .....	10
2.1.1    Tipos de MSN .....	10
2.1.2    Síntesis de MSN por método químico.....	11
2.1.3    Métodos alternativos para la síntesis de MSN .....	13
2.2    Funcionalización de las MSN .....	20
2.2.1    Métodos de funcionalización .....	21
2.3    Aplicaciones de las MSN.....	22
3. Desarrollo experimental .....	25
3.1    Equipos y reactivos .....	25
3.2    Síntesis de las MSN .....	26
3.2.1    Método de sol-gel por método químico .....	26
3.2.2    Método de sol-gel asistido por radiación gamma .....	28
3.3    Funcionalización de las MSN .....	29
3.3.1    Silinización por método químico.....	30
3.3.2    Injerto de GMA por radiación gamma .....	32
3.4    Caracterización .....	32
3.4.1    Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).....	33
3.4.2    Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	33
3.4.3    Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	33
3.4.4    Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	33
3.4.5    Isoterma de BET .....	33

4.	Discusión de Resultados.....	34
4.1	Síntesis de las MSN.....	34
4.2	Funcionalización de las MSN .....	49
4.2.1	Silanización por método químico .....	49
4.2.2	Injerto del GMA por radiación gamma.....	51
5.	Conclusiones .....	55
6.	Bibliografía .....	57

## Lista de Abreviaturas

BET, Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller

CTAB, Bromuro de cetiltrimetilamonio

EtOH, Etanol (alcohol etílico)

FDA, Food and Drug Administration

FTIR, Espectroscopia Infrarroja

GMA, Glicidil metacrilato

GPTMS, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano

MCM-41, Mobil Composition of Matter

MSN, Nanopartículas de sílice mesoporosa

MSN-GPTMS, Nanopartículas de sílice mesoporosa funcionalizadas con GPTMS

(MSN-GPTMS)-*g*-GMA, Injerto de GMA sobre nanopartículas de sílice mesoporosa funcionalizadas con GPTMS

MSN-MQ, Nanopartículas de sílice mesoporosa sintetizadas por método químico

RAM, Resistencia antimicrobiana

SEM, Microscopía Electrónica de Barrido

TEM, Microscopía Electrónica de Transmisión

TEOS, Tetraetilortosilicato

TGA, Análisis Termogravimétrico

XRD, Dispersión de Rayos X

## 1. Resumen

Un material que se caracteriza por sus atractivas propiedades físicas y químicas, como son buena resistencia química y gran biocompatibilidad, son las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN, por sus siglas en inglés). Las MSN se han usado en aditivos alimenticios, plásticos, pigmentos, aislantes térmicos, pesticidas, administración de medicamentos e imágenes moleculares, etc. Igualmente, estas han ganado importancia en el campo de la medicina ya que se han realizado investigaciones, con buenos resultados, para el transporte de medicamentos y moléculas bioactivas (Narayan et al., 2018). Fue en la década de los 90 cuando se reportó por primera vez la síntesis de MSN del tipo MCM-41 (arreglo hexagonal con tamaño de poro de 10 nm).

Actualmente el método más aceptado para la síntesis de nanopartículas es el método de Stöber modificado (sol-gel). Durante la síntesis ocurre la hidrólisis y condensación de los monómeros de alcóxido en una disolución coloidal (sol), que actúa como precursor de sílice para formar una red ordenada (gel) de polímero o partículas discretas, típicamente en medio ácido o básico (Narayan et al., 2018). Los tensoactivos catiónicos o no iónicos actúan como plantilla para la formación de los poros, permitiendo obtener estructuras ordenadas con tamaño de poro uniforme. Por lo que siempre es importante considerar el tipo de surfactante y la concentración.

No obstante, el método sol-gel presenta algunas desventajas entre las cuales destacan las cantidades de componentes químicos utilizados como el surfactante, el precursor de silicio, el alcóxido, las altas temperaturas utilizadas (80 a 100 °C), así como requerir largos tiempo de reacción. Actualmente se están investigando alternativas enfocadas en la sostenibilidad ambiental y la Química Verde, de tal manera que se disminuya la generación de residuos y/o sustancias peligrosas, así como maximizar la eficiencia en el uso de energía y recursos materiales. En este sentido, se han explorado alternativas que utilizan microondas durante la síntesis para acortar los tiempos de reacción y lograr un mejor ordenamiento de las partículas (Dudarko et al., 2014; Chaignon et al., 2015). Esto es debido a que la agitación molecular permite un calentamiento más homogéneo en el medio de reacción, logrando que la nucleación de las partículas sea más eficiente (Kamarudin et al., 2016). Sin embargo, la radiación gamma ha sido poco explorada en

este sentido a pesar de ser energía ionizante con alto poder de penetración. Además, la radiación gamma también presenta la ventaja de poder ser utilizada para funcionalizar materiales mediante la introducción de diferentes grupos que modifican sus propiedades (hidrofilicidad, reactividad, biodegradabilidad, etc.) según se requiera, evitando procesos complejos de síntesis y purificación (Fu et al., 2020).

Las MSN son partículas que pueden ser utilizadas como sistemas de liberación de fármacos debido a su porosidad, gran área superficial y volumen de poro, además de ser biocompatibles. No obstante, estas usualmente requieren ser modificadas para que puedan tener mayor eficacia de retención y, al mismo tiempo, mejorar la capacidad de liberación controlada (Bhatia, 2016). Estos cambios son usualmente realizados por método químico, pero también se puede lograr mediante radiación gamma (Khan et al., 2019). Este último método ofrece ventajas como eliminar el uso de iniciadores tóxicos que pongan en riesgo su función, las reacciones se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente, tanto en sistemas homogéneos o heterogéneos, y se pueden usar todo tipo de disolventes (Sun et al., 2017). De esta manera, este tipo de radiación se puede usar tanto para la síntesis de las MSN como su posterior funcionalización, y así lograr la obtención de materiales especializados para tratamientos médicos.

Por tanto, la propuesta de este trabajo es sintetizar MSN a partir de tetraetilortosilicato (TEOS) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), usando radiación gamma durante el proceso de añejamiento o formación del gel a diferentes temperaturas, pero todas menores que el método convencional ( $<100^{\circ}\text{C}$ ), y posteriormente compararlas con las obtenidas por el método Stöber modificado tradicional. Las MSN obtenidas se caracterizan por diferentes técnicas como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), isoterma BET, análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

Adicionalmente, se realiza un estudio para funcionalizar las MSN con glicidil metacrilato (GMA) mediante radiación gamma, para lo cual las nanopartículas se silanizan con (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) por método químico. Las MSN funcionalizadas se caracterizan por FTIR y TGA.

## 1.1 Objetivos

### General

Evaluar el uso de la radiación gamma para la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) del tipo MCM-41 durante la etapa de formación de gel en el método Stöber modificado, mediante una comparación con las MSN obtenidas por método químico. Además, estudiar la viabilidad de funcionalizar las MSN usando rayos gamma, con el fin de generar materiales con potenciales aplicaciones en el campo biomédico.

### Particulares

- Encontrar las condiciones de temperatura, dosis de radiación e intensidad de dosis para obtener MSN por el método sol-gel asistido con rayos gamma.
- Encontrar las condiciones necesarias de tiempo, concentración y disolvente para silanizar las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) con (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) por método químico.
- Realizar un estudio preliminar para evaluar la posibilidad de funcionalizar las MSN silanizadas con glicidilmetacrilato (GMA) utilizando radiación gamma.
- Caracterizar las MSN obtenidas mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), isothermas BET, análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

## 1.2 Hipótesis

El uso de la radiación gamma durante la síntesis de las nanopartículas de sílice mesoporosa por el método de sol-gel permitirá reducir la temperatura de reacción, así como obtener MSN con una distribución de tamaño de partícula más homogénea en menor tiempo, con buen ordenamiento y mejores rendimientos, comparado con el método químico. Además, este tipo de radiación permitirá su funcionalización para ampliar sus campos de aplicación.

## 2. Generalidades

### 2.1 Nanopartículas de Sílice Mesoporosa (MSN)

De acuerdo con la IUPAC existen tres tipos de materiales porosos: macroporosos, mesoporosos y microporosos (Rajendran et al., 2022). Por lo que la sílice mesoporosa es un tipo de nanopartícula, que se caracteriza por tener un diámetro del poro entre los 2 y los 50 nm. Las MSN se obtienen a partir de la condensación de sílice alrededor de micelas orgánicas, formando una matriz (estructura organizada) estable en sistemas biológicos, por lo que han ido ganando importancia para su utilización en el transporte de medicamentos y macromoléculas como proteínas, ADN y ARN (Narayan et al., 2018).

Algunas de sus características son que poseen un tamaño de partícula de entre 1 a 100 nm, alta resistencia mecánica, biocompatibilidad, distribución uniforme de tamaño y dispersión de los poros, además de que su síntesis es fácil de llevar a cabo (Hincapié-Rojas et al., 2020).

#### 2.1.1 Tipos de MSN

Las MSN se pueden dividir de acuerdo con la estructura o morfología que presentan, la cual es resultado del tipo y concentración del tensoactivo utilizado para la formación de las micelas que se usaron como plantilla. Por lo tanto, resulta importante seleccionar el surfactante de acuerdo con el tamaño de poro y ordenamiento que se necesite.

Alguno de los tipos de configuraciones que podemos encontrar en las MSN son las siguientes:

- Hexagonal: MCM-41, SBA-12, SBA-15.
- Cubica: MCM-48, SBA-11, SBA-16.
- Laminar: MCM-50.

Las MSN más utilizadas para la liberación controlada de medicamentos son del tipo MCM-41, MCM-48 y SBA-15. Las MCM-41 (Mobil Composition of Matter) fueron desarrolladas en 1992 por Mobil Company se caracterizan por su estructura hexagonal, tal como se muestra en la Figura 1.

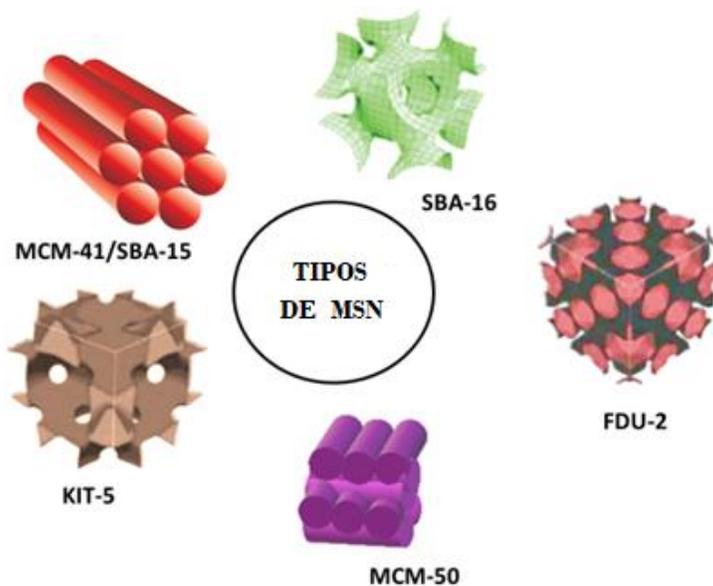


Figura 1. Tipos de nanopartículas de sílice mesoporosa. Tomado de (Narayan et al., 2018).

Las MCM-41 poseen un diámetro de poro de 2 a 4 nm y un área superficial de aproximadamente 900-1200 m<sup>2</sup>/g. Usualmente se usa un tensoactivo catiónico como plantilla, además de TEOS o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> como precursor de sílice y un medio básico como catalizador. Estas MSN son uno de los materiales más investigados para la liberación controlada de medicamentos.

Otro tipo de material con aplicaciones biomédicas son las SBA-15, cuyos diámetros de poro son más grandes, de entre 5 a 30 nm. Se trata de una estructura hexagonal y bidimensional sintetizada en medio ácido y cuyo surfactante es un copolímero anfifílico, generalmente los poros son más anchos que los de una MCM-41.

Las MCM-48 cuentan con una estructura cúbica tridimensional. No se suele utilizar tensoactivos iónicos, sino copolímeros, como el Pluronic F127, con el cual se pueden obtener tamaños de partículas de 70 a 500 nm.

### 2.1.2 Síntesis de MSN por método químico

Las MSN como sistema de liberación controlada necesitan de un tamaño de poro grande para una buena capacidad de carga. Por lo que durante la síntesis se pueden hacer

variaciones de pH, temperatura de la de reacción, tipo y concentración del tensoactivo, así como también el precursor de sílice.

Hasta ahora el método más aceptado para la síntesis de nanopartículas para uso biomédico es el de sol-gel, también conocido como Stöber modificado, debido a que es fácil controlar el tamaño de poro, la estructura y se pueden utilizar reactivos no tóxicos, lo que hace más compatible a las nanopartículas para su uso biomédico. Este método químico involucra las reacciones de hidrólisis y condensación de los monómeros alcóxido en una disolución coloidal (sol), que actúa como precursor para formar una red ordenada (gel) de polímero (Figura 2), generalmente en medio ácido o básico (Narayan et al., 2018).

Algunas de las ventajas que presenta este método es que utiliza temperaturas convencionalmente bajas (menores a 100 ° C) y a presión atmosférica. Además de ser un método simple y eficiente porque sintetiza productos de alta pureza. Sin embargo, la principal desventaja es que requiere de tiempos largos de reacción y en algunas ocasiones es necesario utilizar sustancias orgánicas que pueden ser tóxicas (Modan et al., 2020).

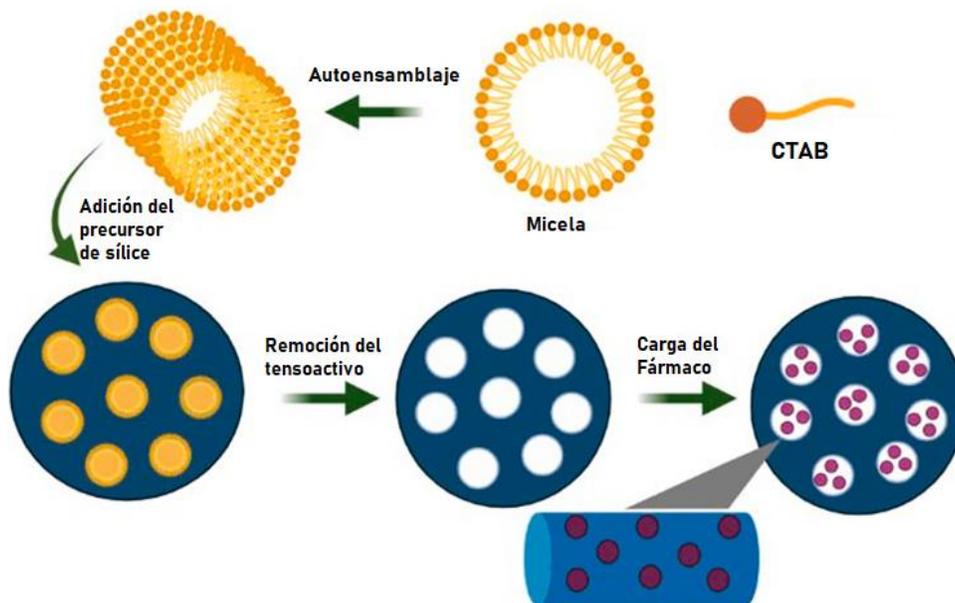


Figura 2. Formación de MSN a partir de TEOS y CTAB por el método sol-gel. Tomado de (Correa Carvalho et al., 2022)

En la síntesis ocurre la condensación de los precursores de sílice en presencia de tensoactivos catiónicos o no iónicos que actúan como plantilla para la formación de los poros, permitiendo obtener estructuras ordenadas con tamaño de poro uniforme.

La interacción entre el tensoactivo y la matriz de sílice está fuertemente influenciada por el pH. El surfactante es usado como agente de estructura por lo que en medio básico el tensoactivo tiene carga negativa, formando interacciones del tipo puente de hidrógeno.

La reacción de condensación catalizada por ácidos (pH aproximado de 2, punto isoeléctrico) favorece el ataque nucleofílico, haciendo que el proceso sea más rápido una vez que se produce la unión por puentes de hidrógeno o interacciones electrostáticas fuertes.

A pH mayores de 8 la condensación disminuye, por lo que en medio ácido el tamaño de partícula es generalmente mayor en comparación con las partículas formadas en condiciones de pH alcalino. Esto se debe a que la rapidez de nucleación es más lenta cuando se produce en un entorno ácido, teniendo como resultado que se produzcan una mayor cantidad de grupos silanol en la superficie (Correa Carvalho et al., 2022).

El tamaño de partícula también está influenciado por la cantidad de tensoactivo, teniendo un tamaño más pequeño a medida que aumenta la concentración del surfactante, el cual actúa como agente controlante del diámetro de partícula (cuanto más larga es la cadena del tensoactivo, menor es el tamaño de partícula), porogénico y como floculante (favoreciendo la agrupación).

### **2.1.3 Métodos alternativos para la síntesis de MSN**

Algunas alternativas para la síntesis de MSN es el uso de radiación electromagnética como las microondas y los rayos gamma. En el caso de las microondas se obtiene nanopartículas con muy baja dispersión de tamaño, ya que tiene la capacidad de calentar cualquier material conteniendo las cargas eléctricas de moléculas polares del disolvente (Zanella, 2012).

Las microondas reducen el tiempo de síntesis y calientan uniformemente los materiales debido a su poder de penetración, obteniéndose una nucleación más homogénea y una

cristalización rápida comparada con el calentamiento convencional (Bandyopadhyay, 2005).

Otra alternativa a la síntesis de materiales derivados de la sílice es el uso de la radiación gamma para incrementar la rapidez de la cristalización. Por ejemplo, se ha propuesto que el proceso de cristalización de las zeolitas puede ser acelerada introduciendo radicales libres hidroxilos ( $\text{OH}^*$ ) mediante radiación ionizante (rayos UV y rayos gamma) (Chen et al., 2020).

### **2.1.3.1 Radiación**

La radiación es la emisión o propagación de energía por medio de ondas o partículas, la cual puede clasificarse en dos tipos de acuerdo con su efecto en la materia:

- Radiación no ionizante: no induce cambios químicos en la materia, es decir, no provoca ruptura de enlaces sino sólo excitación de las moléculas. Algunos ejemplos son las ondas microondas, que comúnmente se utilizan para la transferencia de calor o el espectro infrarrojo que es útil para la caracterización de sustancias químicas.
- Radiación ionizante: induce cambios en la materia, por lo que, es capaz de romper enlaces químicos y formar especies como iones o radicales libres, cambiando la naturaleza química de la materia. En este tipo de radiación encontramos los rayos UV de alta frecuencia, los rayos X y los rayos gamma.

De acuerdo con el espectro electromagnético, la frecuencia es directamente proporcional a la energía que se emite o se transfiere, es decir, la radiación de baja frecuencia como las microondas transfieren menor cantidad de energía, mientras que la radiación de alta frecuencia como los rayos gamma transfieren mayor cantidad de energía a la materia (Tabla 1). Esta es la razón por la que la radiación UV, los rayos X y los rayos gamma, son los únicos en el espectro electromagnético que se consideran radiación ionizante, pues tienen la suficiente energía para remover electrones de la capa de valencia de los átomos que conforman la materia.

Tabla 1. Radiación del espectro electromagnético. (Adliené, 2017)

Región	Longitud de onda [m]	Frecuencia [Hz]	Energía [eV]
Radio	$> 0.1$	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Microondas	$0.1 - 10^{-4}$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infrarrojo	$10^{-4} - 7 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visible	$7 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultravioleta	$4 \times 10^{-7} - 10^{-9}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
Rayos X	$10^{-9} - 10^{-11}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{21}$	$10^3 - 10^7$
Rayos Gamma	$< 10^{-11}$	$> 3 \times 10^{21}$	$> 10^5$

La radiación también puede clasificarse de acuerdo con su naturaleza (corpúscular y electromagnética). Dentro de la corpúscular tenemos la radiación alfa y la radiación beta, mientras que la electromagnética abarca desde las ondas de radio hasta los rayos gamma.

El **decaimiento alfa ( $\alpha$ )** es la emisión de partículas alfa (dos neutrones y dos protones) y se debe a la competencia que existe entre las fuerzas electrostáticas de repulsión entre protones y las fuertes interacciones entre neutrones y protones. La energía de la radiación alfa es de entre 4 a 9 MeV.

El **decaimiento beta ( $\beta$ )** ocurre cuando la proporción de neutrones y protones no es óptima, es por eso por lo que existen dos tipos de radiaciones beta: positiva y negativa. Si el núcleo es rico en protones, entonces se produce un decaimiento beta positivo. Mientras que beta negativa se da cuando el núcleo es rico en neutrones. En ambos casos la masa de los átomos no cambia, pero si el número atómico; aumentando para la beta negativa y disminuyendo para la beta positiva (Adliené, 2017).

En el caso del decaimiento beta positivo, el protón se convierte en un neutrón y se emiten un positrón y un neutrino. Por otro lado, en la beta negativa el neutrón se convierte en un protón, emitiendo un electrón y un antineutrino. Es importante recalcar que el término de "partículas beta" hace referencia a los positrones o electrones irradiados por el núcleo. Los electrones emitidos desde las capas externas al núcleo se denominan "electrones" y están descritos por  $e^-$  (Konya et al., 2018).

El **decaimiento de neutrones** ocurre después de un decaimiento beta negativo, emitiéndose neutrones provenientes de núcleos pesados. Por otro lado, cuando la radiación es beta positiva, entonces se emite protones, a este fenómeno se le llama **decaimiento de protones**.

La **radiación gamma ( $\gamma$ )** ocurre cuando el núcleo resultante de un decaimiento alfa o beta queda en un estado metaestable, y a diferencia de ellos, solamente se emite energía (fotones). Durante el decaimiento radiactivo se pueden liberar fotones de entre 5 keV a 1.5 MeV, pero en algunos casos las energías más altas son de 6 a 7 MeV.

### 2.1.3.2 Interacción de la radiación ionizante con la materia

La radiación ionizante causa cambios físicos o químicos en la materia de manera temporal o permanente. Dependiendo de la cantidad de energía impartida, la radiación puede producir la iniciación de reacciones químicas (por ejemplo, las polimerizaciones por radicales libre), la excitación de electrones y moléculas, ionización de la materia e incluso reacciones nucleares.

Las interacciones más importantes de la dispersión de rayos gamma son el efecto Compton, el efecto fotoeléctrico y la formación de pares (Sharon et al., 2021). Este tipo de interacciones pueden ser elásticas o inelásticas.

El **efecto fotoeléctrico** los rayos gamma pueden transferir energía a los electrones en los orbitales. Los electrones pueden ser emitidos como fotoelectrones, cuya energía cinética se describe en la ecuación 1.

$$\text{Ecuación 1.} \quad E_k = h\nu_0 - E_b$$

Donde  $E_k$  es la energía cinética del fotoelectrón,  $E_b$  la energía de enlace del electrón y  $h\nu_0$  es la energía del rayo gamma antes de la interacción (Sharon et al., 2021). Los rayos gamma con frecuencia más baja tienen una energía cinética cercana a la energía de enlace de los electrones de los orbitales más externos, lo que posibilita que se emitan en forma de fotoelectrones.

El **efecto Compton** es una interacción inelástica, es decir, la radiación incidente se desvía de su trayectoria original y pierde parte de su energía durante la colisión, la cual

se utiliza para la ionización o excitación de los átomos absorbentes (Adliené, 2017). Esta interacción ocurre en un rango de energía 0.501 a 1 MeV, que se transfiere al electrón, produciendo que sea emitido y que la trayectoria del fotón incidente cambie.

La **formación de pares** ocurre cuando la energía del fotón es alta (mayor o igual a 1.02 MeV), este se transforma en un electrón y en un positrón en la cercanía a un núcleo. Si la energía es mayor a 1.02 MeV, entonces el exceso se comparte por igual entre ambas partículas, por ello electrón interactúa con la materia como una partícula  $\beta$  produciendo pares de iones.

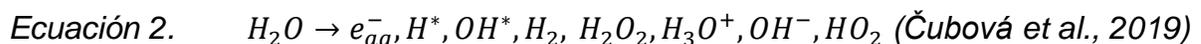
### 2.1.3.3 Síntesis de nanopartículas asistida por radiación

Las nanopartículas y los nanomateriales en general han ido ganando el interés del campo de la investigación y la industria debido su pequeño tamaño de partícula y su alta área superficial. Por lo cual se han desarrollado varios métodos para su síntesis, algunos de ellos inducidos por radiación ionizante.

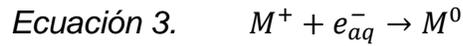
La ventaja del uso de radiación ionizante sobre métodos convencionales es que la mayoría no son dependientes a la temperatura, no necesitan un control estricto de las condiciones de reacción y el material es más puro, de tal manera que una mejor distribución del tamaño de partículas (Čubová et al., 2019).

El tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas depende de la concentración del precursor, el pH, dosis y la intensidad de esta, el tipo de radiación y la presencia de tensoactivos o estabilizadores (Čubová et al., 2019; Flores-Rojas et al., 2020).

Comúnmente las investigaciones sobre la síntesis de nanopartículas metálicas por radiación ionizante se realizan mediante sales metálicas en medio acuoso (Flores-Rojas et al., 2020). Esto genera la radiolisis del agua (Ecuación 2), durante la irradiación parte de la energía absorbida por el disolvente es utilizada para formar especies reactivas, tales como el radical hidroxilo, el electrón hidratado y el átomo de hidrogeno (Chmielewska, 2017).



Los electrones acuosos (Ecuación 3) y los átomos de hidrogeno (Ecuación 4) son especies que actúan como reductores fuertes, disminuyendo la valencia de los metales hasta llevarlos a átomos metálicos con valencia cero, para promover este proceso generalmente el pH se ajusta con NaOH.



Durante la radiolisis del agua se generan radicales OH\* que son altamente oxidativos, por lo cual se adiciona un secuestrador de OH\*. Por ejemplo, un alcohol secundario, el cual genera radicales con un fuerte poder reductor.

Estos radicales libres reducen los iones metálicos hasta su forma atómica con una distribución homogénea en toda la disolución. La energía de enlace entre dos átomos de metales de transición es mayor que la energía de enlace átomo-disolvente. Como resultado, estos átomos tienden a dimerizarse cuando se encuentran en un exceso de iones. Como continuación de este proceso, estas especies se agrupan progresivamente de manera homogénea (coalescencia). (Chmielewska, 2017) Este proceso se muestra en la Figura 3.

Cuando se utilizan intensidades de dosis altas se producen todos los radicales reductores en poco tiempo, lo que da lugar a la coalescencia de los átomos que se formaron por separado. Si la intensidad de dosis es baja, la dimerización de los átomos y el proceso de coalescencia son más rápidos que la tasa de producción de los radicales reductores (Chmielewska, 2017)

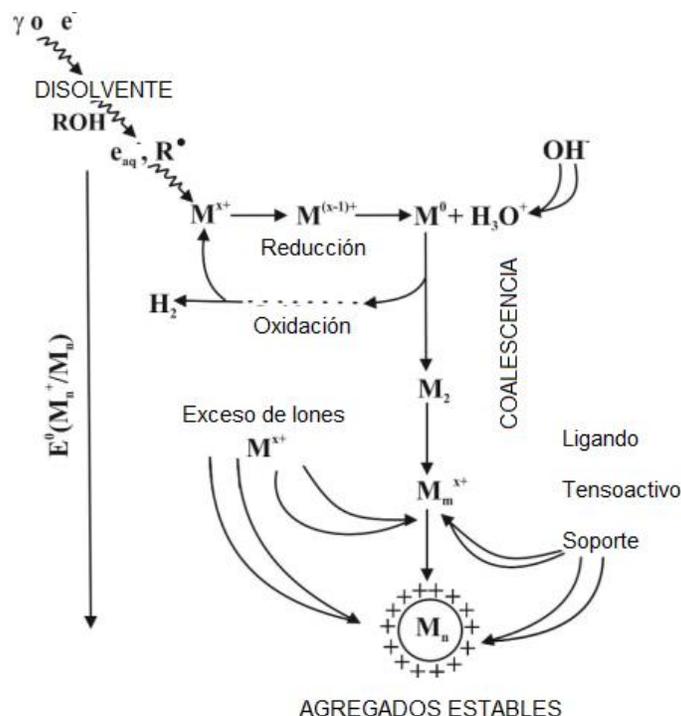


Figura 3. Reducción de iones metálicos en solución con aplicación de radiación ionizante. (Chmielewska, 2017)

Los átomos metálicos obtenidos por radiación ionizante tienden a agruparse en oligómeros, creciendo lo suficiente hasta precipitarse. Para evitar dicho crecimiento, se añaden polímeros que actúan como estabilizadores, los cuales no deben reaccionar con los iones metálicos.

Estos estabilizadores contienen grupos funcionales como  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  y  $-CONH_2$ , que tienen una gran afinidad por los iones metálicos y por átomos metálicos. Estos grupos funcionales tienen pares de electrones libres que ayudan a estabilizar la formación de nanopartículas, la cadena polimérica limita la agregación de los átomos metálicos por impedimento estérico o repulsión electrostática. (Flores-Rojas et al., 2020; Chmielewska, 2017).

Algunos ejemplo de polímeros estabilizadores solubles en agua son el poli(vinil alcohol) (PVA), poli(vinilpirrolidona) (PVP), poli(vinil sulfato) de sodio (PVS), poli(acrilamida) (PAM), poli(N-metilacrilamida) (PNMAM), poli(anilina) (PANI), entre otros.

También se han hecho investigaciones sobre el uso de radiación microondas para la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosa por método de sol-gel. Al igual que la radiación ionizante ofrece algunas ventajas sobre el calentamiento convencional, por ejemplo, reducción del tiempo de reacción ya que calienta de manera rápida y uniforme el medio de reacción (Mily et al., 2010; Oliveira et al., 2020).

Oliveira et al. en 2020 analizaron el efecto de la radiación microondas en la hidrofobicidad de las MSN y su área superficial. Para lo cual sintetizaron SBA-15 usando microondas a temperaturas de 60 y 80 °C, además de obtener SBA-15 por método convencional para su comparación.

Los resultados mostraron que las nanopartículas obtenidas por método convencional tienen mayor área superficial y volumen de poro. Sin embargo, es doce veces más lenta que el método asistido por radiación microondas. Las SBA-15 obtenidas a 60 °C tienen poros muy pequeños pero su distribución es amplia, mientras que las de 80 °C tenían una distribución de tamaño de partícula más uniforme.

Asimismo, también se observó que las nanopartículas obtenidas por microondas tienen mayor cantidad de grupos hidroxilo en su superficie a comparación del método convencional, lo que las provee de una gran hidrofiliidad.

Mily et al. en 2010 analizó la dependencia de la conversión con el diámetro de partícula en nanopartículas de sílice obtenidas por método de sol-gel en disolución alcohólica con amonio como catalizador y asistido por microondas.

Los resultados mostraron que a mayor concentración de agua y amoniaco más alta es la conversión. Por otro lado, el tiempo de reacción y la temperatura no tienen una influencia significativa en el tamaño de partícula, pero sí en la conversión, la cual incrementa si estos dos parámetros también aumentan.

## **2.2 Funcionalización de las MSN**

El proceso de funcionalización consiste en integrar grupos funcionales en la estructura de la nanopartícula, alterando sus propiedades físicas y químicas. De igual forma, es posible modificar a las MSN para que respondan a estímulos como la temperatura, el pH,

enzimas, agentes redox, etc. Esto permite que las MSN respondan abriendo y cerrando los poros para liberar lo que este contenido en su interior (Rodríguez Trejo, 2022).

### 2.2.1 Métodos de funcionalización

Las MSN pueden ser funcionalizadas mediante dos métodos: post síntesis (post-injerto) y co-condensación (síntesis directa).

El **método de co-condensación** consiste en adicionar grupos organoalcoxilano durante el proceso sol-gel, específicamente en el paso de adición del precursor de sílice.

Algunas de las ventajas de este método son que presenta una distribución homogénea de los grupos funcionales y es fácil controlar la morfología del mesoporo. Sin embargo, se debe ser cuidadoso para no dañar a los grupos funcionales que reaccionaron con los grupos silanol, por lo que la extracción del tensoactivo puede ser no tan eficiente, y en estos casos no es posible utilizar la calcinación (Kuthati et al., 2013).

Otra de las desventajas es que disminuye el tamaño del mesoporo conforme decrece la concentración de los organosilanos durante la reacción y como consecuencia el grado de funcionalización no sobrepasa del 40 %. Además de esto, hay que considerar que al introducir grupos orgánicos a los poros puede reducir su volumen y el área superficial de las MSN (Hao Li et al., 2021).

El **método post síntesis** consiste en funcionalizar las nanopartículas después de haberlas sintetizado por método de sol-gel, permitiendo incorporar grupos funcionales por medio de una reacción de silanización (Figura 4). Esto se lleva a cabo después de remover el tensoactivo (puede ser por calcinación o extracción con disolventes) y en medio anhidro para evitar reacciones secundarias no deseadas (Trewyn et al., 2007).

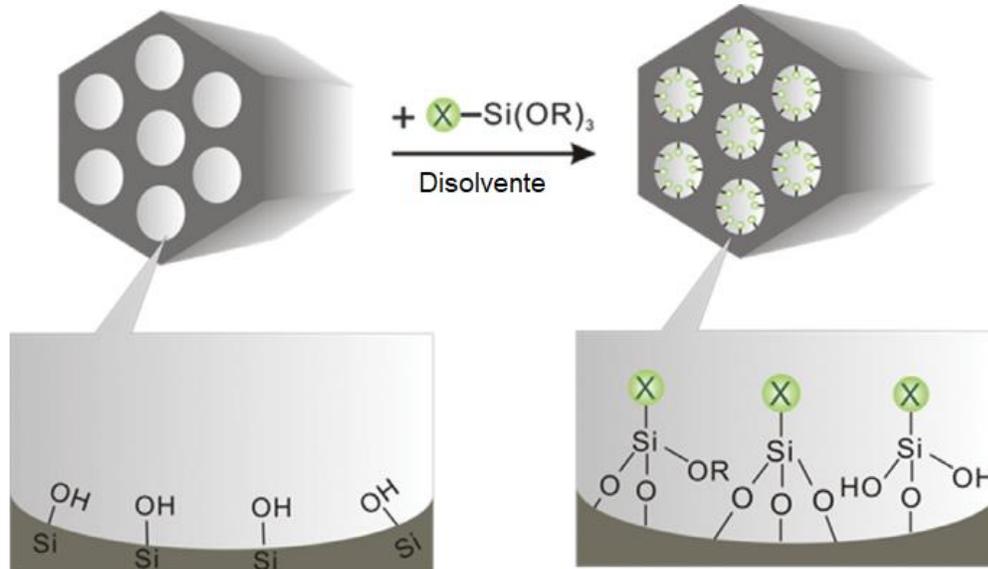


Figura 4. Funcionalización post síntesis de MNS. Tomado de (Kuthati et al., 2013)

En este procedimiento los grupos silano de la superficie reaccionan para formar enlaces covalentes, comúnmente con alcoxisilanos u halosilanos. Una de sus ventajas es que se utilizan los grupos silanol de la superficie a los cuales son más fáciles de acceder a comparación de los que están ubicados dentro de los poros.

Otra de las ventajas es que se puede hacer uso de la calcinación, por lo que es más eficiente la extracción del tensoactivo. No obstante, una de sus principales desventajas es que la distribución de grupos funcionales no es tan homogénea (Llinás et al., 2013).

### 2.3 Aplicaciones de las MSN

A continuación, se explican algunas de las principales aplicaciones de las MSN, siendo el área biomédica una de las más importantes (Figura 5).

Las nanopartículas de sílice representan una sección importante de la investigación de nanopartículas con énfasis en aplicaciones biomédicas debido a su baja toxicidad y biocompatibilidad, por lo que la FDA (Food and Drug Administration) las ha reconocido como un sistema seguro para la administración de fármacos (Downing & Jain, 2020; Zhou et al., 2018).

De acuerdo con Downing y Jain existen únicamente tres razones por las cuales las MSN son ideales para aplicaciones biomédicas. En primer lugar, la porosidad de las MSN las convierte en portadoras eficaces de moléculas pequeñas y proteínas, facilitando el transporte de fármacos. Como segundo punto, las MSN tienen una vida media lo suficientemente larga como para ser estables en el torrente sanguíneo y, al mismo tiempo, ser degradadas por los sistemas fisiológicos en tiempos de residencia más largos. Esto es importante, ya que cualquier nanopartícula utilizada en aplicaciones médicas no debe acumularse en el cuerpo.

Por último, la formulación de MSN proporciona tamaños de partícula consistentes y predecibles con características ajustables como el diámetro, la forma y la porosidad. Esta capacidad de ajuste permite que exista una amplia variedad de MSN y por tanto una amplia área de investigación, ya que diferentes estructuras serán ideales para diferentes aplicaciones médicas, ya sea que se dirijan a diferentes tejidos o transporten diferentes cargas. (Downing & Jain, 2020)

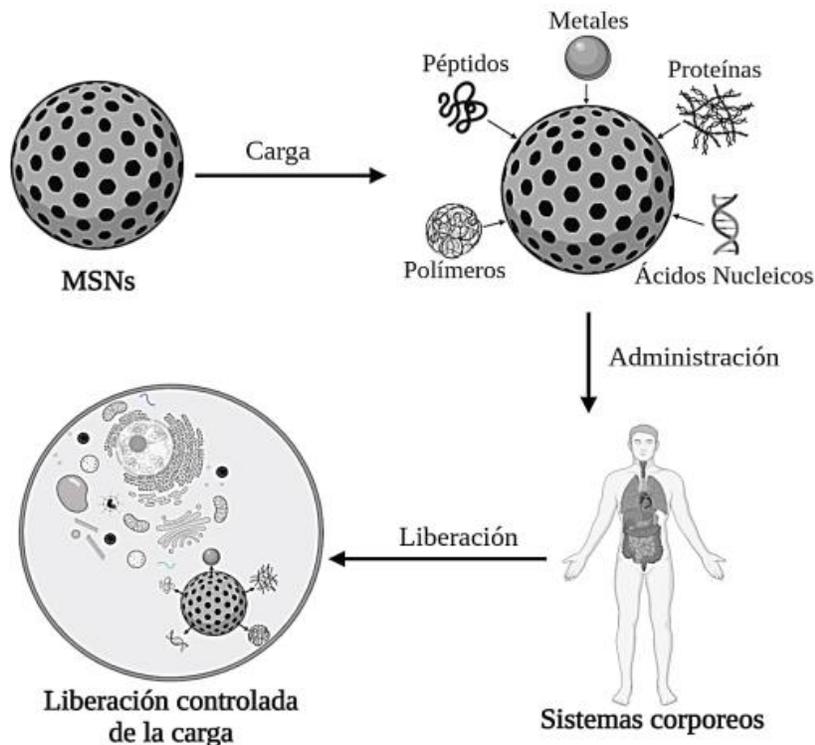


Figura 5. Liberación controlada usando MSN cargada. (Hincapié-Rojas et al., 2020).

Una de las mayores amenazas para la salud pública está relacionada con la resistencia antimicrobiana (RAM), ya que incrementa el riesgo de propagación de enfermedades infecciosas, poniendo en riesgo procedimientos quirúrgicos, así como tratamientos que deprimen el sistema inmunológico como la quimioterapia contra el cáncer. (COFEPRIS, 2018). Por lo que es importante el desarrollo de tecnologías de agentes bacterianos como es el caso de las nanopartículas mesoporosas e incluso huecas.

Por ejemplo, Chang et al. en 2017 sintetizaron cilindros de sílice mesoporosa con longitud de 200 a 300 nm y con una cabeza de plata de 80 nm, cargadas con CTAB, el cual por interacciones electrostáticas perturba la membrana celular de las bacterias, alterando la permeabilidad de esta.

Para estudiar los efectos de estas nanopartículas cargadas con plata, se analizó su efecto antibacterial usando *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* como representantes de bacterias Gramnegativas and Grampositivas respectivamente. Encontrando que estas nanopartículas inhibían el crecimiento completo de *E. coli* a concentración de 10 µg/mL, mientras que para *S.aureus* se requiere de 20 µg/mL. Por lo que concluyeron que las bacterias Gramnegativas son más susceptibles a las nanopartículas de sílice cargadas con plata debido a que su pared celular es más delgada que la que tienen las Grampositivas.

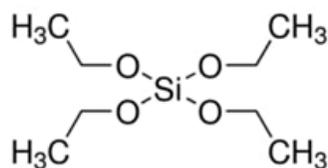
También se han usado para la liberación controlada de fármacos en el tratamiento contra el cáncer, pues ha contribuido en reducir los efectos secundarios, provocados por sustancias quimioterapéuticas como Taxol, Doxorubicina y Camptothecin, los cuales son tóxicos para las células sanas. Dichos medicamentos se liberan debido al cambio de pH, consecuencia de la presencia de tejido tumoral. (Hincapié-Rojas et al., 2020)

Otro de los campos dónde se aplican las MSN es la catálisis, sus canales cortos pueden actuar como soportes sólidos para sitios activos. Comparando las MSN con otros materiales de sílice, estas presentan la ventaja de mejorar el transporte de moléculas grandes. Por lo tanto, las moléculas de reactivo y producto pueden evitar un largo recorrido a través de los nanocanales y posibles bloqueos. Un ejemplo es la planta de biodiésel desarrollada por Catilin Inc, la cual utiliza MSN como catalizador que permite la producción limpia de este combustible. (Wu Si-Han et al., 2013)

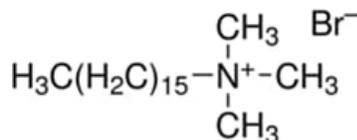
### 3. Desarrollo experimental

#### 3.1 Equipos y reactivos

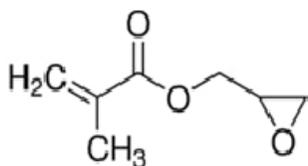
Para la síntesis de las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) por método químico y por método asistido por radiación gamma se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), ambos de Sigma-Aldrich con 98% de pureza. Además, NaOH de J.T. Baker al 95% de pureza, hexano de Reactivos Meyer al 98.5%, ácido acético de Reactivos Finos S.A. de C. V. al 99.7%, etanol absoluto (EtOH) al 99.5% de Reactivos Finos S.A. de C.V., metanol anhidrido al 99.9 % de J.T. Baker, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y glicidil metacrilato (GMA), ambos de Sigma-Aldrich con pureza de 98 y 97% respectivamente (Figura 6).



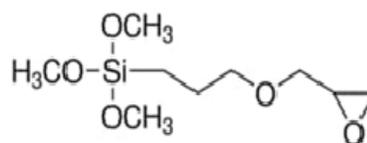
TEOS, tetraetilortosilicato



CATB, bromuro de cetiltrimetilamonio



GMA, glicidil metacrilato



GPTMS, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano

Figura 6. Estructura molecular de los reactivos.

La síntesis de las MSN se puede realizar en medio ácido o básico, en este caso se decidió usar medio básico, por lo que se realizó una disolución acuosa de NaOH con concentración de 2 M.

Como equipo se utilizó una bomba de vacío Leybold D6-136029, una bomba de vacío Siemens de motor monofásico Q2-E14, una bomba de infusión SyringePump NE-300, parilla de calentamiento DIAB MS7-H550-Pro, una centrifugadora Beckman Coulter Allegra 64R, estufas de secado al vacío Yamato ADP21 y un horno de calcinación (mufla)

Vulcan 3-550. Como fuente de radiación se utilizó Gammabeam 651PT (Nordion Co) de  $^{60}\text{Co}$  ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

### 3.2 Síntesis de las MSN

Para la síntesis de MSN por método químico y método asistido por radiación gamma siguen el método de sol-gel, sin embargo, las diferencias entre ambos se explican a continuación.

#### 3.2.1 Método de sol-gel por método químico

Primero en un matraz bola se vierte el agua destilada, el CTAB y la disolución acuosa de NaOH a concentración de 2 M, según las cantidades mostradas en la Tabla 2. La mezcla se calienta en un baño de temperatura constante a 50 °C y se mantiene con agitación magnética a 1200 rpm durante 24 horas.

Tabla 2. Cantidades de reactivo para la síntesis por método químico.

ID muestra	CTAB (g)	TEOS (g)	NaOH (mL)	Agua (mL)
MSN-1MQ	1.0006	4.66	3.5	480
MSN-2MQ	0.5037	2.38	1.75	240
MSN-3MQ	0.2508	1.19	0.87	120

Posteriormente se aumenta la temperatura de la disolución a 80 °C y se agregan 2.3 mL de TEOS, bombeándolo a una rapidez de flujo de 0.20 mL/min con ayuda de una bomba de infusión (Figura 7). En estas condiciones, se deja a reflujo durante 2 horas.

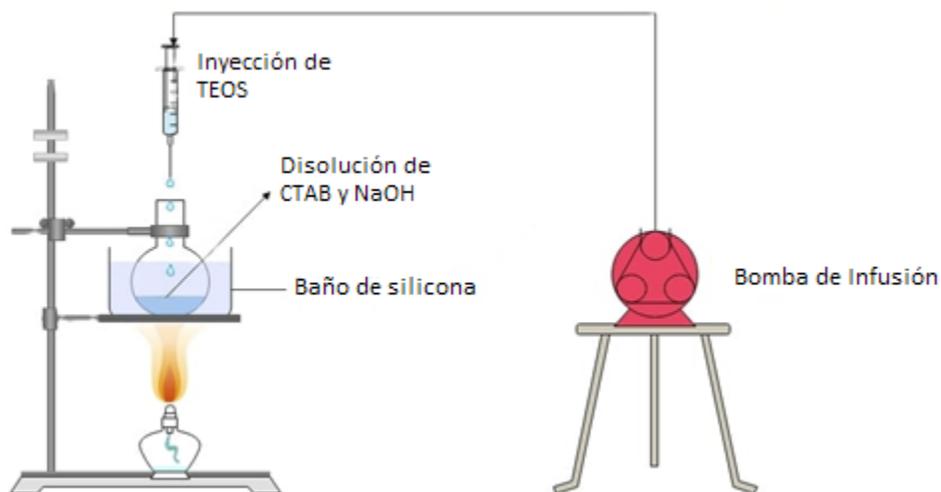


Figura 7. Esquema del sistema para la síntesis de MSN

Después, el sólido obtenido se filtra a vacío y se lava con agua destilada hasta llegar a pH neutro, al final se enjuagan con etanol (Figura 8) y se deja secar en una estufa de vacío hasta peso constante.



Figura 8. Filtración a vacío de las muestras.

Por último, las MSN se calcinan en una mufla con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta los 550 °C y se dejan a esta temperatura durante 4 horas. Posteriormente, se apaga el calentamiento y el equipo se deja enfriar. Alcanzada la temperatura ambiente,

se abre la mufla y las muestras se pesan para determinar el rendimiento de reacción mediante la ecuación 5.

$$\text{Ecuación 5.} \quad \text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{mol de SiO}_2}{\text{mol de TEOS}} \times 100$$

### 3.2.2 Método de sol-gel asistido por radiación gamma

En este caso, el primer paso es el mismo que se lleva a cabo en el método químico; sin embargo, para analizar el efecto de temperatura a la que se agrega el precursor de sílice antes de irradiar la muestra, se estudian diferentes temperaturas (20, 50 y 80 °C). Además, se varía la dosis de radiación (10, 15, 25, 50 y 75 kGy), así como la intensidad (5, 10 y 12 kGy/h).

Primero en un matraz bola se vierten 240 mL de agua destilada, se le agregan 0.5 g de CTAB y 1.75 mL de NaOH (2 M). La mezcla se calienta en un baño de temperatura constante hasta los 50 °C y se mantiene con agitación magnética a 1200 rpm durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo, la temperatura de la reacción se ajusta según sea el caso (20, 50 y 80 °C) y posteriormente se agregan 2.3 mL de TEOS a un flujo de 0.20 mL/min con ayuda de la bomba de infusión. Al finalizar la adición, se vacía la disolución en frascos de vidrio con capacidad de 120 mL, se tapan e inmediatamente se llevan a irradiar a diferentes dosis e intensidades. Es importante mencionar que las muestras se irradian en presencia de aire.

Después de la irradiación, el sólido obtenido se filtra a vacío y se neutraliza con agua destilada hasta pH 7, finalmente se lavan con etanol. Se dejan secar en una estufa de vacío hasta peso constante.

Por último, las MSN se calcinan en una mufla con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta los 550 °C y se dejan a esta temperatura durante 4 horas. Posteriormente, se apaga el calentamiento y el equipo se deja enfriar. Alcanzada la temperatura ambiente, se abre y las muestras se pesan para determinar el rendimiento de reacción mediante la Ecuación 5.

Las Tablas 3 a 6 detallan las condiciones bajo las cuales se obtuvieron cada una de las muestras.

*Tabla 3. A diferentes intensidades, condiciones: 50°C y 25 kGy.*

ID muestra	CTAB (g)	TEOS (g)	Vol (mL)	Intensidad (kGy)
JR-1	0.2508	1.19	120	10
JR-5	0.2537	1.19	120	11.69
JR-6	0.2537	1.19	120	5.24

*Tabla 4. A diferentes dosis, condiciones: 50°C y 10 kGy/h.*

ID muestra	CTAB (g)	TEOS (g)	Vol (mL)	Dosis (kGy)
JR-9	0.2546	1.19	120	5
JR-7	0.2576	1.19	120	10
JR-8	0.2576	1.19	120	15
JR-10	0.2546	1.19	120	20
JR-2	0.2508	1.19	120	50
JR-4	0.2525	1.19	120	75

*Tabla 5. A temperatura ambiente de 21°C, condiciones: 10 kGy/h.*

ID muestra	CTAB (g)	TEOS (g)	Vol (mL)	Dosis (kGy)
JR-11	0.2515	1.19	120	10
JR-12	0.2515	1.19	120	15
JR-13	0.2515	1.19	120	25

*Tabla 6. Temperatura de 80 °C, condiciones: 10 kGy/h.*

ID muestra	CTAB (g)	TEOS (g)	Vol (mL)	Dosis (kGy)
JR-14	0.2507	1.19	120	10
JR-15	0.2507	1.19	120	15
JR-16	0.2507	1.19	120	25

### 3.3 Funcionalización de las MSN

Para realizar la funcionalización primero es necesario realizar una silinización de las MSN por método químico y después realizar una reacción de injerto por radiación gamma.

El disolvente elegido para la silinización con GPTMS fue hexano, mientras que para el injerto de GMA se utilizó metanol. El hexano fue previamente secado, para ello el disolvente fue calentado hasta los 50 °C con agitación magnética durante 2 horas en un matraz bola con perlas de NaOH por sus propiedades higroscópicas. Posteriormente, el disolvente se almacena en un frasco de vidrio ámbar al que se le agregan más perlas de NaOH para mantenerlo seco y se sella con parafilm.

El GPTMS es utilizado sin purificación, mientras que el GMA se destila a vacío conectando una trampa para disolventes y una bomba de motor monofásico Siemens Q2-E14 (Figura 9). Las condiciones de destilación del GMA fueron:

- Temperatura del baño = 58 °C.
- Temperatura del vapor = 35 °C.



*Figura 9. Destilación a vacío.*

### **3.3.1 Silinización por método químico**

En un tubo de ensayo se agrega hexano (3 mL), las MSN secas y calcinadas (0.1 g) y GPTMS (0.1 mL); el pH de la disolución se ajusta a 4 mediante la adición de ácido acético. Posteriormente el tubo se sella con un tapón de goma, se coloca Parafilm alrededor y se

burbujea por 10 minutos con argón para desplazar el oxígeno y tener una atmósfera inerte. Por último, el tubo se coloca dentro de un baño de silicona a temperatura de 60 °C, con agitación magnética constante y se deja reaccionar de 4 a 24 horas (Figura 10).

Después de ese tiempo, se destapa del tubo y se retira el disolvente por decantación. La muestra se purifica lavando con hexano para retirar el GPTMS que no reaccionó (se repite 5 veces) y se deja secar la muestra en un desecador. Una vez seco, la muestra se lava con agua destilada para retirar el ácido acético (debe estar totalmente libre de hexano para evitar que el sólido presente consistencia pastosa). Para retirar el disolvente, se centrifuga a 20000 rpm durante 15 minutos y se repite el proceso agregando nuevamente agua hasta que el pH sea neutro.



Figura 10. Reacción de funcionalización de las MSN con GPTMS.

Finalmente, el sólido centrifugado se deja secar en una estufa de vacío a 35 °C hasta peso constante. Para determinar el porcentaje de funcionalización se utiliza el método gravimétrico (ecuación 6).

$$\text{Ecuación 6.} \quad \text{funcionalización}(\%) = \frac{\text{peso}_{\text{func}} - \text{peso}_{\text{sin func}}}{\text{peso}_{\text{sin func}}} \times 100$$

En la Tabla 7 se presentan las condiciones para la funcionalización de las MSN a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 7. Funcionalización de MSN con GPTMS.

ID muestra	MSN (g)	GPTMS (mL)	Tiempo (h)	rpm	Temperatura (°C)
Q3	0.1	0.1	4	300	60
Q7	0.1	0.1	24	300	60

### 3.3.2 Injerto de GMA por radiación gamma

Para incorporar el GMA utilizando radiación gamma, primero es necesario realizar la silanización de las nanopartículas de sílice mesoporosa con GPTMS (MNS-GPTMS) por método químico (explicado anteriormente), y después adicionar el GMA para injertarlo mediante radiación a diferentes dosis (10 y 20 kGy) a una intensidad de 10 kGy/h.

Primero en un tubo de ensayo se agregan las MSN-GPTMS (0.1 g) y se adiciona metanol (3 mL) y GMA (0.1 mL). Se cierra el tubo con un tapón de goma y Parafilm, se deja reposar toda la noche. Al día siguiente, el tubo se burbujea con argón durante 10 minutos para desplazar el oxígeno y se manda a irradiar inmediatamente.

Después de la irradiación se destapa el tubo, se lava la muestra con acetona para retirar el GMA que no se haya injertado. La muestra se filtra y se deja secar en la estufa de vacío a 35 °C hasta peso constante. A esta muestra se le denomina como (MSN-GPTMS)-g-GMA y su porcentaje de injerto se calcula mediante la ecuación 7.

$$\text{Ecuación 7.} \quad \text{injerto}(\%) = \frac{\text{peso con injerto} - \text{peso sin injerto}}{\text{peso sin injerto}} \times 100$$

En la Tabla 8 se presentan las condiciones para obtener las muestras con funcionalización del GMA.

Tabla 8. Injerto del GMA sobre MSN-GPTMS.

ID muestra	MSN-GPTMS (g)	GMA (mL)	Dosis (kGy)	Intensidad e Dosis (kGy/h)
P7	0.1083	0.1	10	9.33
P8	0.2452	0.1	20	9.32

### 3.4 Caracterización

Para la caracterización de cada una de las muestras, estas deben estar completamente secas. Para ello se dejan calentar en una estufa de vacío hasta peso constante a 45 °C.

#### **3.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)**

Se utiliza un espectrómetro Perkin-Elmer spectrum 100 (Perkin-Elmer CETUS Instrument Norwalk, CT), especificando un intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  y 16 barridos.

Cuando las muestras están completamente secas, se coloca una pequeña cantidad sobre la punta de diamante y se presiona con la prensa (forma parte del equipo) hasta obtener una buena resolución del espectro.

#### **3.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Se utiliza un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE), el cual se tara colocando una charola de platino en atmosfera de nitrógeno. Posteriormente se agregan aproximadamente 20 mg de muestra en la charola y el equipo comienza a calentar a una rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura de 800  $^{\circ}\text{C}$ .

#### **3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El análisis de SEM fue realizado en el laboratorio de Microscopía del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA, UNAM) en Juriquilla, Querétaro.

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

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL JSM-1010, que opera hasta 100kV. Se toma 1 mg de muestra y se coloca dentro de un vial con 10 mL de alcohol etílico y se sónica durante 30 min. Posteriormente, de esta solución se toma una gota con la ayuda de una pipeta Pasteur se deposita sobre la rejilla de cobre (con apertura de malla #200 y con recubrimiento de membrana de carbón agujerado). La muestra se deja secar a temperatura ambiente, hasta que todo el alcohol se evapora.

#### **3.4.5 Isoterma de BET**

El área superficial específica, volumen distribución de poro de las muestras se determinó en base a las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^{\circ}\text{C}$ , usando un analizador de área superficial HORIBA BET (SA-9600) mediante el método BET.

## 4. Discusión de Resultados

### 4.1 Síntesis de las MSN

Se sintetizaron a partir de TEOS como precursor de sílice (Figura 11) y CTAB como plantilla, tanto por método químico como por radiación gamma.

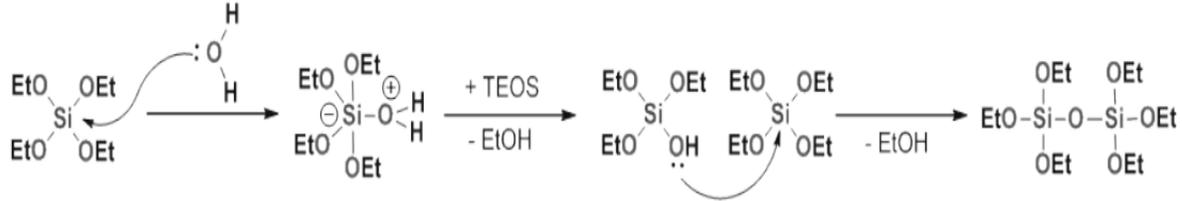


Figura 11. Mecanismo de polimerización del TEOS. (Linás et al., 2013)

Las MSN obtenidas por método químico alcanzaron un rendimiento del 60 %, mientras que las eficiencias obtenidas por radiación tuvieron diferentes valores dependiendo de la temperatura, dosis e intensidades utilizadas. Sin embargo, la mayoría de los rendimientos se encuentra por arriba de este valor (Tablas 9 a 11).

Tabla 9. Rendimientos para las muestras obtenidas a 50 °C e intensidad de 10 kGy/h.

ID Muestra	Dosis (kGy)	Peso después de calcinar (g)	Rendimiento SiO <sub>2</sub>
JR-9	5	0.2551	74%
JR-7	10	0.2903	74%
JR-8	15	0.3000	82%
JR-1	25	0.3194	87%
JR-10	20	0.1878	72%
JR-2	50	0.2219	65%
JR-4	75	0.1856	54%

Tabla 10. Rendimientos de muestras obtenidas a 21 °C y 80 °C, intensidad de 10 kGy/h.

ID Muestra	Temperatura (°C)	Dosis (kGy)	Peso después de calcinar (g)	Rendimiento SiO <sub>2</sub>
JR-20	21	5	0.3512	100%
JR-11	21	10	0.1231	36%
JR-12	21	15	0.2278	66%
JR-13	21	25	0.2431	71%

JR-14	80	10	0.3018	88%
JR-15	80	15	0.2583	75%
JR-16	80	25	0.2257	66%

*Tabla 11. Rendimientos de las muestras obtenidas a 50 °C, variando la dosis de radiación y la intensidad.*

ID Muestra	Intensidad de Dosis (kGy/h)	Dosis (kGy)	Peso después de calcinar (g)	Rendimiento SiO <sub>2</sub>
JR-19	5	5	0.4260	100%
JR-6	5.2	25	0.2670	78%
JR-18	11.2	5.6	0.2917	85%
JR-17	11.2	11.2	0.4278	100%
JR-5	11.7	25	0.1893	55%

Comparado con el método químico, el uso de radiación como las microondas ha demostrado que ayuda a disminuir el tiempo de reacción, con rendimientos de aproximadamente 70% (García-Uriostegui et al., 2023; Oliveira et al, 2023). En este caso, el uso de la radiación gamma ayudó a obtener rendimientos superiores al del método químico a bajas dosis de radiación, así como reducir el tiempo de reacción. Esto se debe a que los rayos gamma tienen la capacidad de ionizar moléculas estables, como el agua (H<sub>2</sub>O) en electrones solvatados (e<sub>s</sub><sup>-</sup>) y radicales libres (OH<sup>\*</sup>). Al tener un alto poder de penetración, permite generar una elevada concentración de OH<sup>\*</sup> en una fracción de microsegundo, acelerando la cristalización debido a un incremento en la velocidad de ruptura del enlace Si-O, polimerización y despolimerización del gel durante el proceso de nucleación (Cheng et al., 2020).

Analizando a detalle de los rendimientos según las condiciones de irradiación, podemos observar que en las muestras obtenidas a 50 °C con una intensidad de 10 kGy/h, a medida que aumenta la dosis de radiación, el rendimiento también se incrementa hasta alcanzar una meseta entre 15 y 25 kGy, y después el rendimiento disminuye (Figura 12). Por lo tanto, en estas condiciones, la dosis óptima de radiación es 25 kGy.

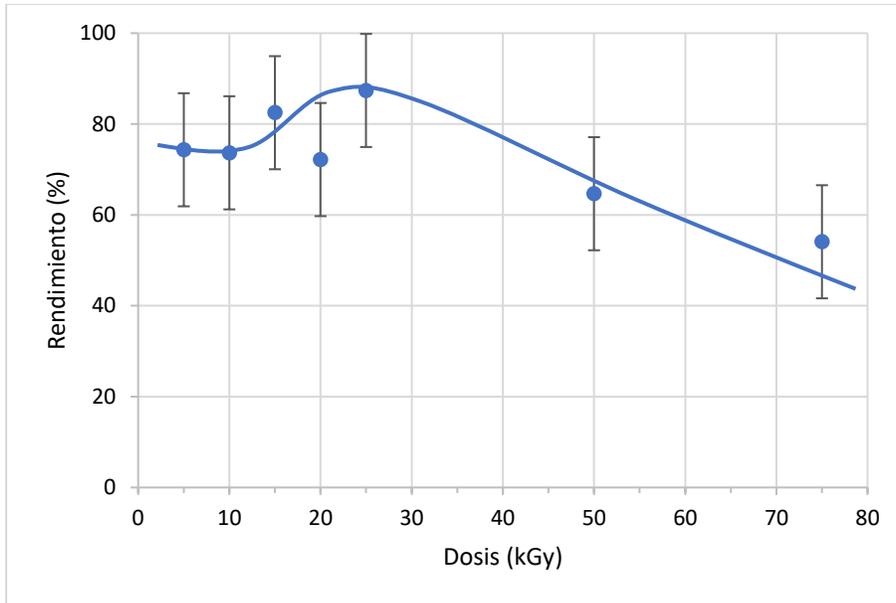


Figura 12. Rendimiento de las MSN en función de la dosis (a 50 °C y 10 kG/h).

En la Figura 13 se grafican las curvas del rendimiento en relación con la temperatura de irradiación para tres diferentes dosis (10, 15 y 25 kGy), todas a intensidad de 10 kGy/h. Según las tres curvas, el rendimiento aumenta con la temperatura. Sin embargo, cuando utilizamos dosis de 15 y 25 kGy, se alcanza un punto máximo a los 50 °C, después del cual el rendimiento disminuye. En cambio, para la dosis de 10 kGy, la curva no muestra un punto máximo, obteniéndose el mayor rendimiento a los 80°C.

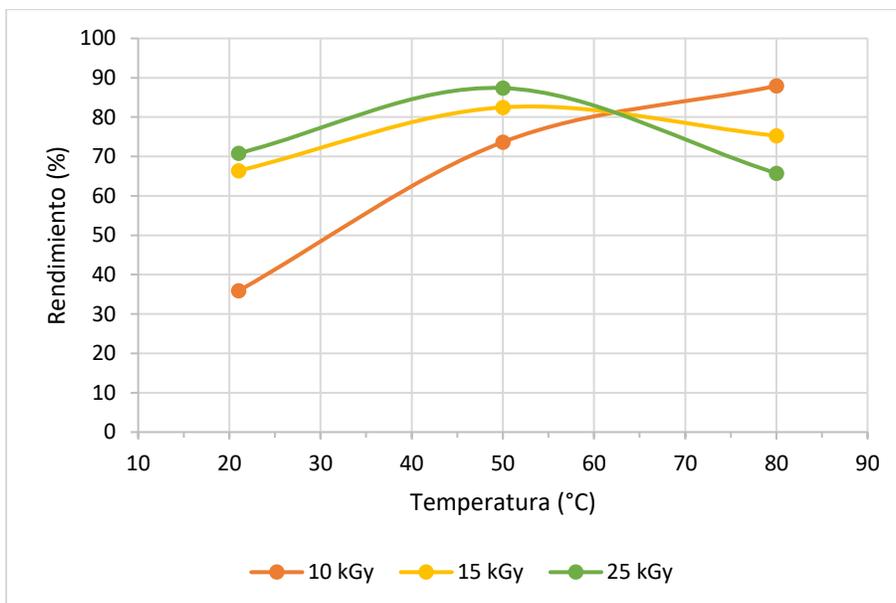


Figura 13. Rendimiento de las MSN en función de la temperatura (10 kGy/h).

En la Figura 14 tenemos la gráfica del rendimiento en relación con la intensidad de dosis para muestras obtenidas a 50 °C y 25 kGy. Se puede observar que el rendimiento máximo se logra a una tasa de 10 kGy/h, y a intensidades mayores, el rendimiento disminuye, llegando a una reducción del 30%. Esto sugiere que es más favorable trabajar con bajas intensidades de dosis.



Figura 14. Rendimiento de las MSN en función de la intensidad, (50 °C y 25 kGy).

Otro aspecto crucial en las MSN es el área superficial, dada la naturaleza porosa del material. Para obtener este dato, se caracterizaron las muestras obtenidas con radiación gamma mediante adsorción-desorción de nitrógeno. Las Tablas 12 a 14 presentan los resultados obtenidos a través de las isothermas de BET.

Tabla 12. Área superficial, volumen y diámetro de poro (50 °C y 10 kGy/h).

ID muestra	Dosis (kGy)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
JR-9	5	1060	0.7688	2.90
JR-7	10	1655	1.3775	3.33
JR-8	15	1693	1.3034	3.08
JR-10	20	1637	1.3609	3.37
JR-1	25	1663	1.3609	3.27
JR-2	50	1372	1.0046	2.93
JR-4	75	1571	1.1906	3.03

Tabla 13. Área superficial, volumen y diámetro de poro (50 °C y dosis de 25 kGy).

ID muestra	Intensidad (kGy/h)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
JR-6	5.24	935	0.7856	3.36
JR-1	10	1663	1.3609	3.27
JR-5	11.69	1664	1.2125	2.91

Tabla 14. Área superficial, volumen y diámetro de poro. Intensidad constante de 10 kGy/h.

ID Muestra	Temperatura (°C)	Dosis (kGy)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
JR-11	21	10	949	1.0003	4.22
JR-7	50	10	1655	1.3775	3.33
JR-14	80	10	1114	1.0268	3.69
JR-12	21	15	1176	1.0067	3.43
JR-8	50	15	1693	1.3034	3.08
JR-15	80	15	1400	1.1305	3.23
JR-13	21	25	1176	1.0121	3.44
JR-1	50	25	1663	1.3609	3.27
JR-16	80	25	1402	1.1500	3.28

La técnica BET confirma la obtención de las MSN ya que el diámetro de partícula calculado se encuentra en el rango de 3 a 4 nm (ecuación 8), y el área superficial varía entre 900 y 1700 m<sup>2</sup>/g. Esto en concordancia con los resultados obtenidos en las MSN sintetizadas por método químico, cuya área superficial, volumen y diámetro de poro fueron de 1612 m<sup>2</sup>/g, 1.2164 cm<sup>3</sup>/g y 3.09 nm, respectivamente.

$$\text{Ecuación 8.} \quad d_p = \frac{4V_p}{A_s}$$

- $d_p$  es diámetro de poro (nm),
- $V_p$  es volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g),
- $A_s$  es área superficial (m<sup>2</sup>/g).

De estos datos podemos observar que a partir de 10 kGy, el área superficial experimenta un aumento hasta llegar a los 1700 m<sup>2</sup>/g y luego muestra un comportamiento prácticamente constante hasta los 25 kGy, para posteriormente disminuir (Figura 15).

Este último punto podría ser atribuible a un error experimental o a la presencia de impurezas. De acuerdo con Cheng et al. (2020), el uso de rayos gamma en el proceso de cristalización de zeolitas, utilizando intensidades de 0.41, 1.63 y 6.10 kGy/h, logró acelerar la cristalización, lo que condujo a un mejor ordenamiento de las partículas y, por ende, a un aumento en el área superficial, mejorando su capacidad de adsorción.

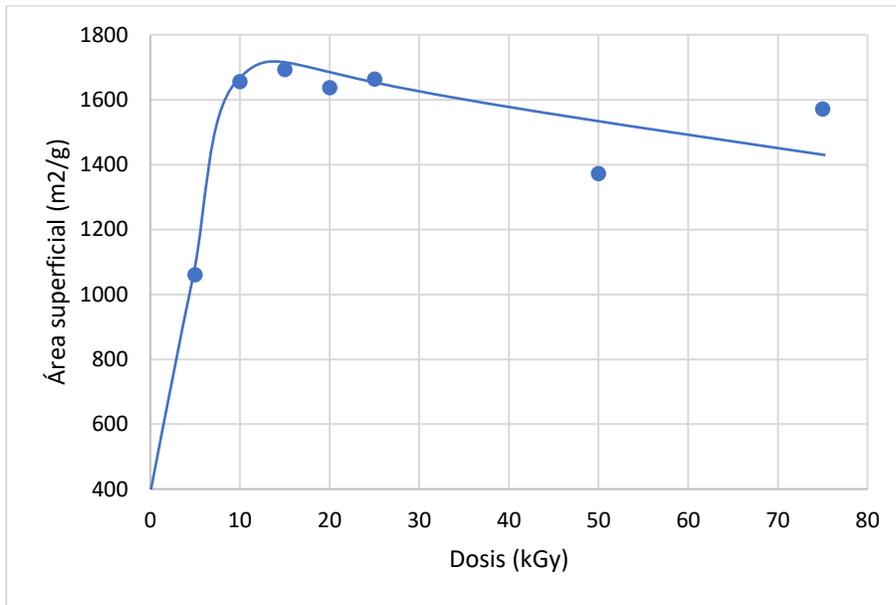


Figura 15. Área superficial en función de la dosis (50 °C y 10 kGy/h).

En la Figura 16 se presenta el comportamiento del volumen de poro en función de la dosis. Se puede observar que el comportamiento de la curva es similar al del área superficial (Figura 15). Esto se debe que el área superficial y el volumen de poro están relacionados con la estructura del material y su relación puede variar según las condiciones de la experimentación.

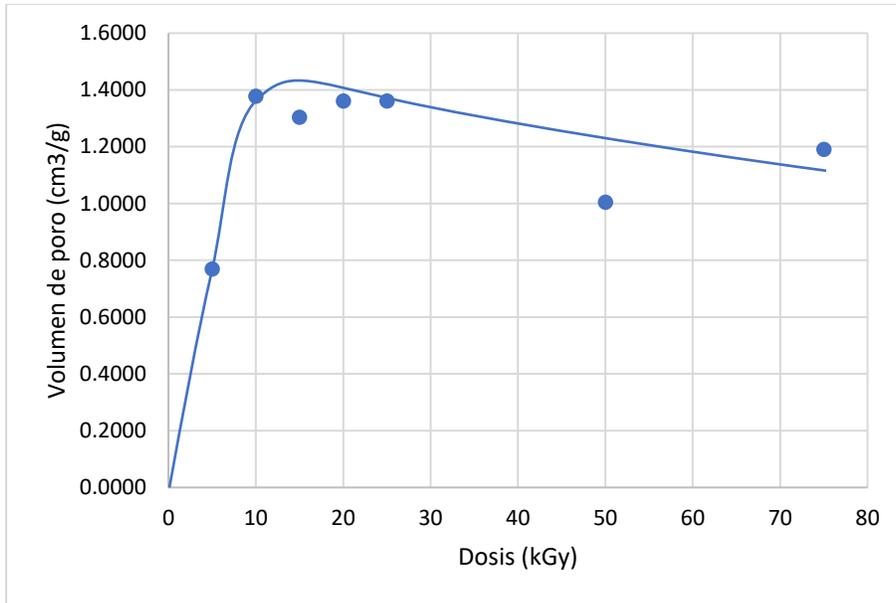


Figura 16. Volumen de poro en función de la dosis de radiación (50°C y 10 kGy/h).

Por otro lado, la Figura 17 presenta los datos del diámetro de poro en función de la dosis de radiación a condiciones de 50 °C y 10 kGy/h, y su comportamiento es similar que el del volumen de poro, ya que su relación es directamente proporcional de acuerdo con la ecuación 8. Sin embargo, aquí es más evidente que este valor casi se mantiene constante sin importar la dosis y se puede asociar al mejor ordenamiento de las partículas.

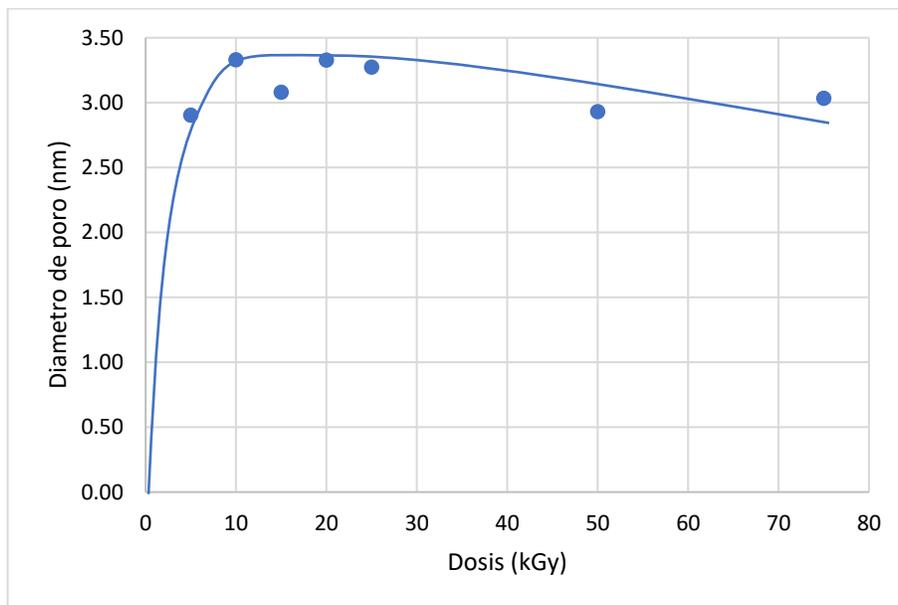


Figura 17. Diámetro de poro en función de la dosis de radiación (50 °C y 10 kGy/h).

Para analizar el efecto de la temperatura en el área superficial, se graficaron tres dosis de radiación (10, 15 y 25 kGy) en un rango de temperatura de 20 a 80 °C (Figura 18). En los tres casos se observa que conforme se aumenta la temperatura, el área superficial también aumenta hasta alcanzar un punto máximo y posteriormente el área disminuye. Esto sugiere que la temperatura óptima para la obtención de las MSN asistida por radiación es 50 °C.

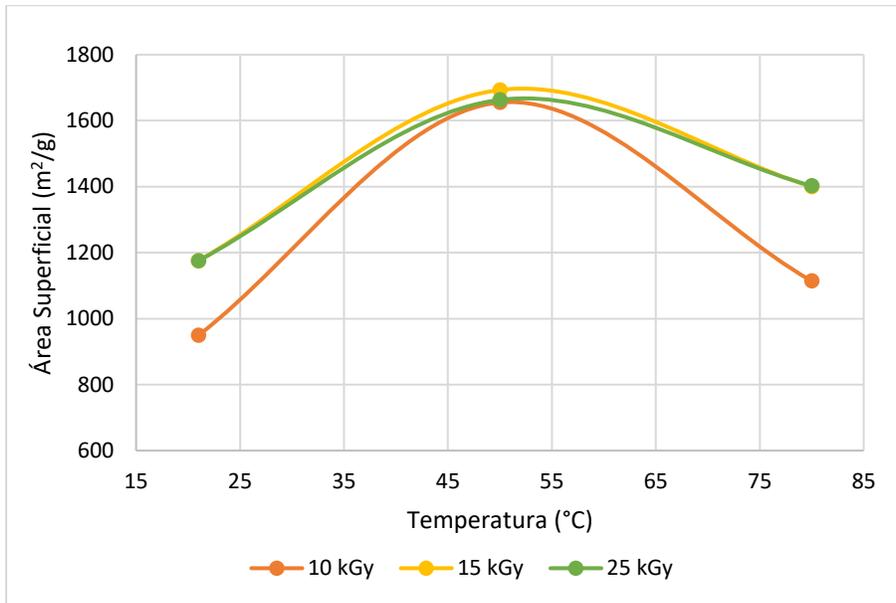


Figura 18. Área superficial en función de la temperatura a 10 kGy/h.

Adicionalmente, se graficó el área superficial en función de la intensidad de dosis a condiciones de 50 °C y dosis de 25 kGy (Figura 19). Se puede observar, que a partir de una intensidad de 10 kGy/h, el área superficial no experimenta cambios significativos. Lo cual supone que no se requiere de intensidades altas para obtener nanopartículas con áreas superficiales mayores a los 1000 m<sup>2</sup>/g. Pero si se requieren MSN con grandes áreas superficiales, la intensidad de radiación óptima es de 10 kGy/h.

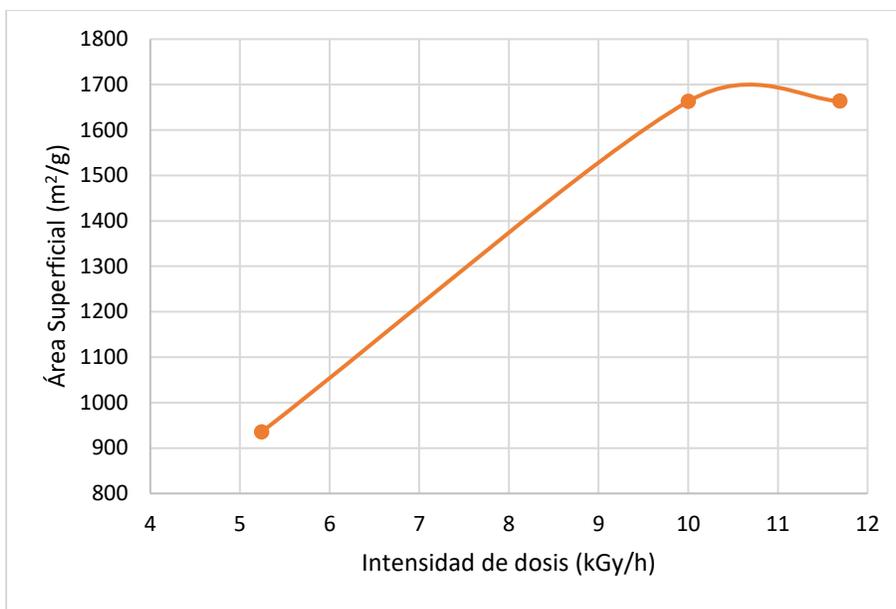


Figura 19. Área superficial en función de la intensidad de dosis (25 kGy y 50 °C).

Las muestras obtenidas, tanto por el método químico como por el asistido por radiación ionizante se analizaron mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR) (Figura 20). Se observa que en la muestra por método químico (MSN-MQ), la señal de los grupos hidroxilo ( $OH^-$ ) en el rango de  $3200$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  es más pequeña en comparación con la señal de la muestra obtenida por radiación gamma (JR14), lo cual se atribuye a que hay una mayor cantidad de grupos silanol en la superficie. Esto demuestra que la radiación gamma, de manera similar a las microondas, ayuda a obtener MSN con mayor número de grupos silanol libres en la superficie, los cuales son muy importantes para su posterior funcionalización. (García-Uriostegui et al., 2023)

Otra señal que se vio más definida en las MSN obtenidas por radiación (JR-14) fue la asociada al agua adsorbida (quimiadsorbida) en  $1625\text{ cm}^{-1}$  cm la cual es característica del agua retenida en la estructura cristalina de las nanopartículas de sílice. Sin embargo, ambas comparten las señales características de los enlaces de la sílice, siendo las bandas de  $1240$ ,  $1100$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  ya que ambas muestras son nanopartículas de sílice.

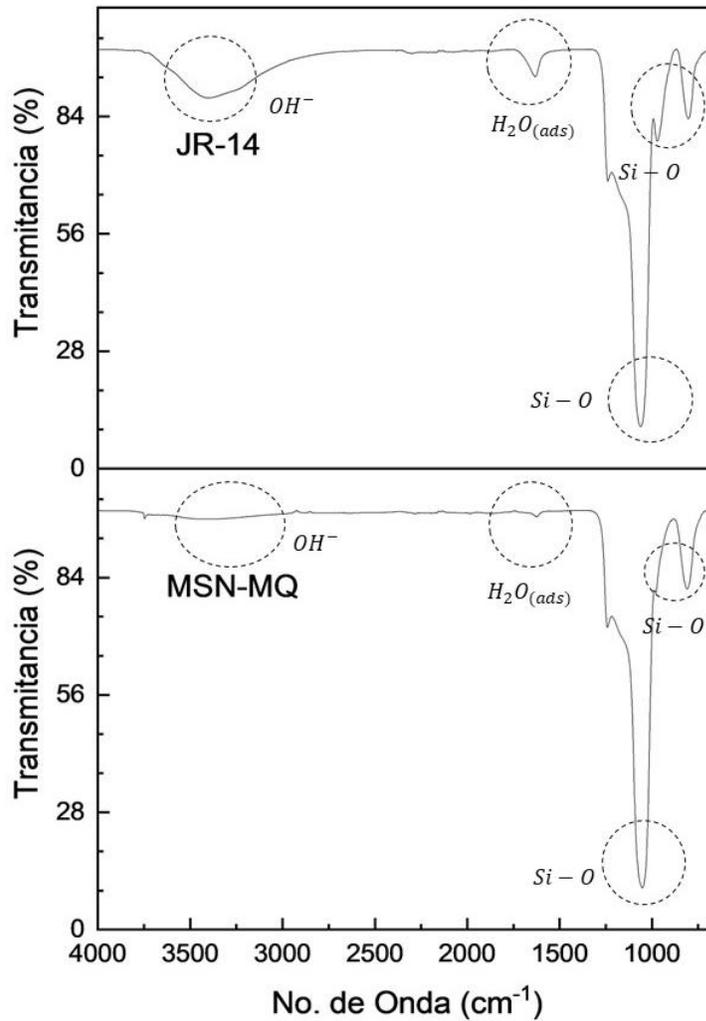


Figura 20. Espectros infrarrojos de las muestras MSN-MQ (método químico) y JR-14 (10 kGy/h, 10 kGy y 80 °C).

El análisis termogravimétrico (Figura 21) no muestra señales de descomposición de materia orgánica; solo se observa una pérdida de peso atribuible al agua quimiadsorbida (identificada por medio de FTIR), la cual no es posible eliminar incluso cuando las muestras se secan previamente antes del análisis.

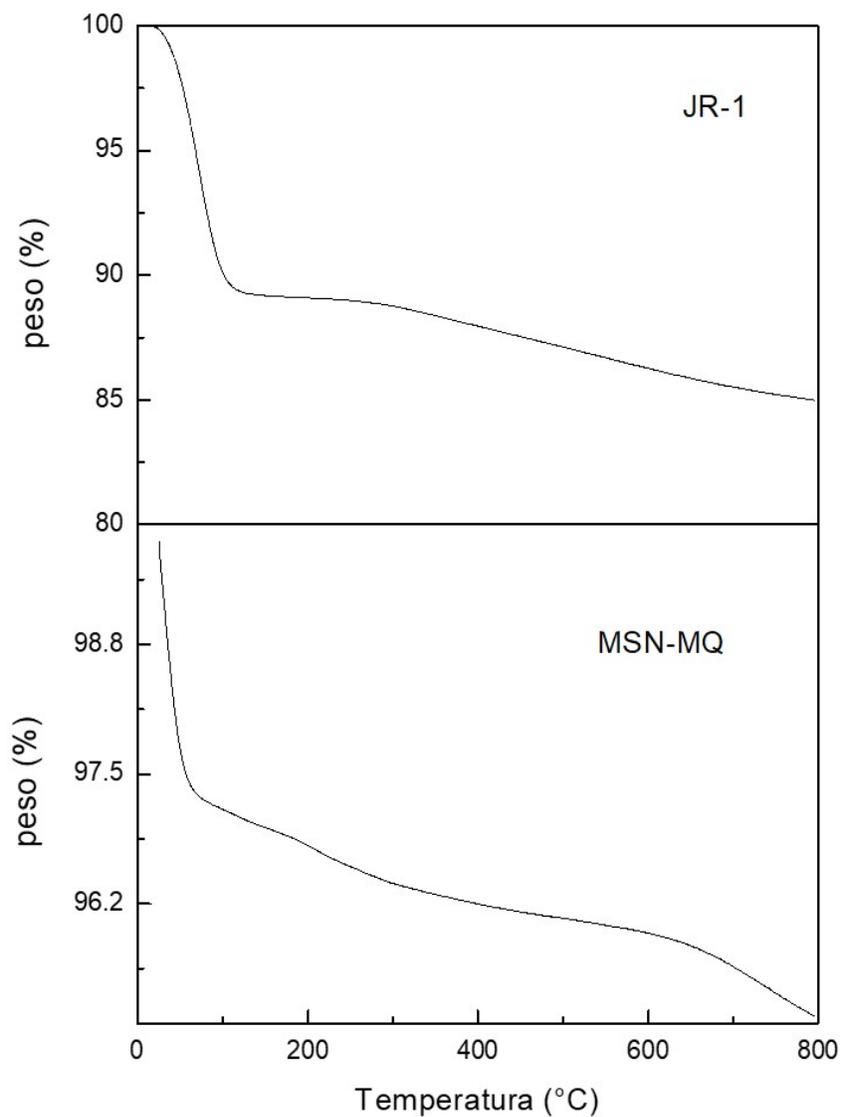


Figura 21. Termograma de las muestras MSN-MQ (método químico) y JR-1 (10 kGy/h, 25 kGy y 50 °C).

Este patrón se repite en todas las muestras sintetizadas por radiación, con variaciones en la cantidad de agua y el residuo final obtenido. En la Tabla 15 se observa que el residuo de la descomposición térmica de las diferentes muestras varía entre el 82 % y 89 %. Todos los valores obtenidos fueron inferiores a la cantidad presentada por la muestra sintetizada por vía química (95 %).

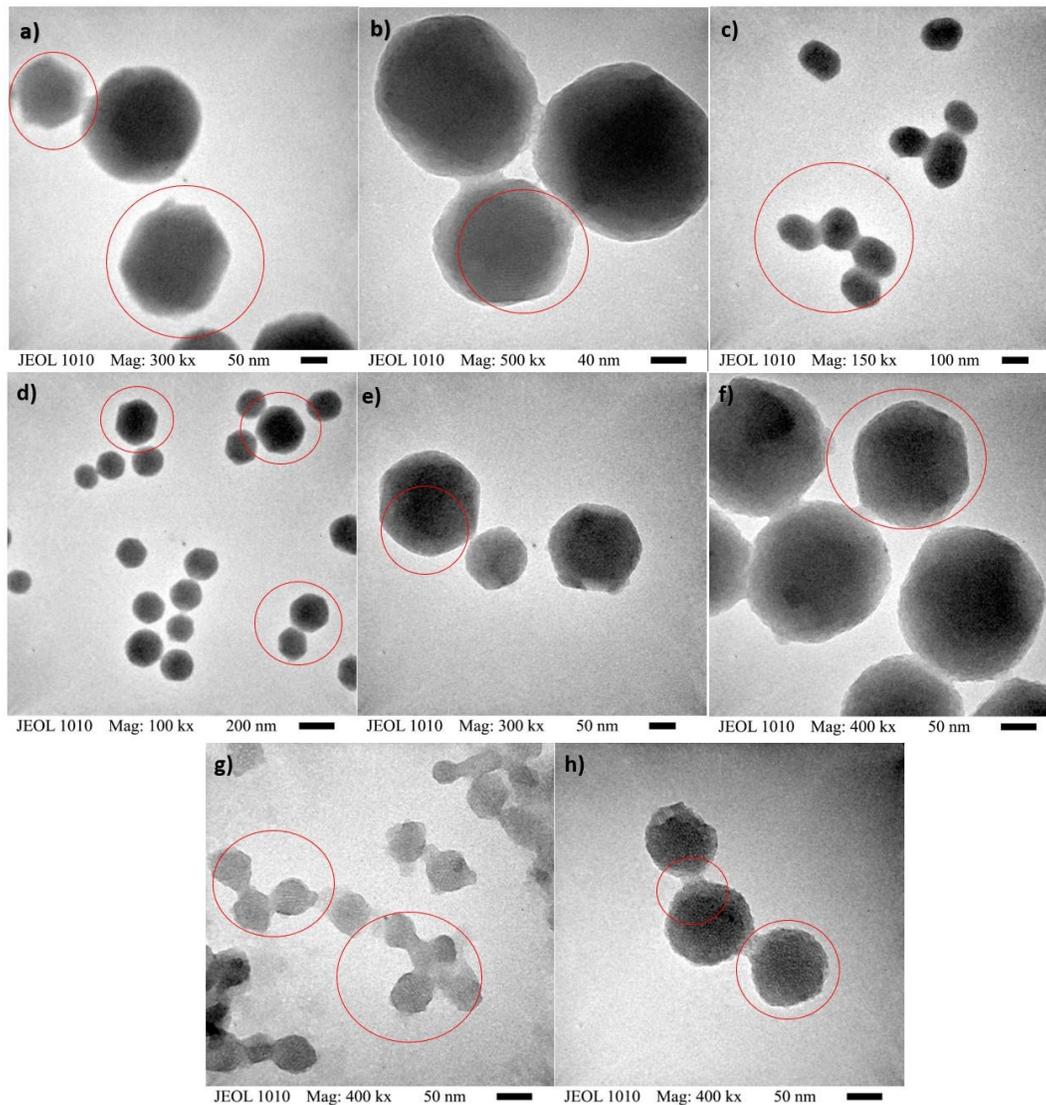
Tabla 15. Residuo y humedad de las muestras analizadas por TGA

ID muestra	Intensidad de dosis (kGy/h)	Dosis (kGy)	Temperatura (°C)	%Humedad	% Residuo
MSN-MQ1	-	-	80	3.954	95.07
JR-1	10	25	50	10.81	84.98
JR-6	5.24	25	50	3.769	85.38
JR-9	10	5	50	7.999	87.76
JR-7	10	10	50	9.948	87.09
JR-8	10	15	50	13.84	82.07
JR-11	10	10	21	11.27	85.14
JR-14	10	10	80	6.926	89.49

La Figura 22 presenta las imágenes obtenidas por TEM de las muestras sintetizadas por radiación a diferentes condiciones. Se observa que la mayoría de las muestras tienen una geometría hexagonal, a excepción de la JR-12 y JR-15 que no tienen una forma definida. Estas fueron sintetizadas a diferentes temperaturas de irradiación (21 y 80°C, respectivamente) y nos confirma lo observado en los resultados del rendimiento y de BET, donde se pudo determinar que la temperatura de 50°C es la óptima para la obtención de las MSN asistidas por rayos gamma. Esto indica que cuando se utiliza una temperatura menor, se requieren mayores dosis para poder obtener un mejor ordenamiento de las MSN y se favorezca la geometría hexagonal propia de las MCM-41. Sin embargo, cuando se utilizan temperaturas más altas, lo mejor es utilizar bajas dosis de radiación ionizante, pues la velocidad de cristalización es tan rápida que no se forman adecuadamente las MSN. Este fenómeno también se presenta en el método asistido por microondas, de acuerdo con García-Uriostegui et al. (2023) la razón principal es que, a alta potencia de radiación, el proceso de calentamiento es instantáneo causando un sobrecalentamiento local que aumenta la energía superficial y como consecuencia, las partículas tienden a formar agrupaciones irregulares para minimizar esta energía.

Al comparar las muestras JR-7 y JR-10 sintetizadas a diferentes dosis (50°C y 10 kGy/h), se puede notar que ambas comparten una forma hexagonal, pero las nanopartículas sintetizadas a 10 kGy (JR-7) son más alargadas que las de 20 kGy (JR-10). Esta diferencia puede ser atribuida a que es necesario una mayor dosis de irradiación para

que las MSN tengan un adecuado ordenamiento. Esto confirma lo mencionado en el párrafo anterior, pues hay una relación directa entre la temperatura y dosis de irradiación.



*Figura 22. Imágenes TEM de JR-5 (a, b), 25 kGy, 11.69 kGy/h y 50 °C; JR-7 (c), 10 kGy, 10 kGy/h y 50 °C; JR-10 (d, e), 20 kGy, 10 kGy/h y 50 °C; JR-12 (g), 15 kGy, 10 kGy/h y 21 °C; JR-15 (h), 15 kGy, 10 kGy/h y 80 °C; y JR-19 (f), 5 kGy, 5 kGy/h y 50 °C.*

La Figura 23 presenta las imágenes obtenidas mediante SEM de muestras obtenidas por radiación gamma y por método químico. Las MSN-MQ (G) aparentemente presentan partículas poco definidas y tienen diferentes tamaños, lo que indica que el método asistido por radiación gamma presenta como ventaja una distribución de tamaño de partícula más

homogénea. Sin embargo, no se realizaron estudios de tamaño ni distribución de partícula, lo cuál sería beneficioso para corroborar los resultados.

Al igual que la muestra MSN-MQ (G), las muestras JR-12 (C) y JR-15 (D) parecen tener una geometría hexagonal poco definida, confirmando que la dosis óptima depende de la temperatura a la que se irradian como muestran las micrografías de TEM. En el caso de la muestra JR-12, las MSN parecen tener un tamaño muy pequeño en comparación con las demás muestras observadas por SEM, mientras que la muestra JR-15 parece exhibir nanopartículas más grandes, pero que carecen de una geometría definida.

Otras de las condiciones que se estudiaron en este trabajo son la dosis de radiación y la intensidad de dosis. Para el primer parámetro se compararon las muestras JR-7 (F) y JR-10 (E), cuya dosis de radiación fue de 10 y 20 kGy respectivamente, ambas sintetizadas con una intensidad de 10 kGy/h y 50 °C. Se observa que las nanopartículas de las dos muestras son muy parecidas, ya que comparten la geometría hexagonal. Sin embargo, en la muestra JR-10 se observan nanopartículas más grandes, a diferencia de la JR-7, donde se puede ver una mezcla de diferentes tamaños, por lo que es posible inferir que la distribución del tamaño de partícula no es del todo homogénea.

Para analizar la intensidad de dosis se comparan las muestras JR-5 (A) y JR-6 (B), ambas obtenidas a dosis de 25 kGy y 50 °C, pero a intensidades de 11.69 y 5.24 kGy/h respectivamente. En este caso, aparentemente el tamaño de las partículas es homogéneo en ambas muestras, pero las nanopartículas en JR-6 tienen una forma hexagonal alargada y parecen ser más pequeñas que en la JR-5. Esto indica que incluso a intensidades de dosis pequeñas, como 5 kGy/h, se pueden formar las MSN del tipo MCM-41. No obstante, si se quiere alcanzar una geometría aún más definida, es más favorable usar intensidades más altas.

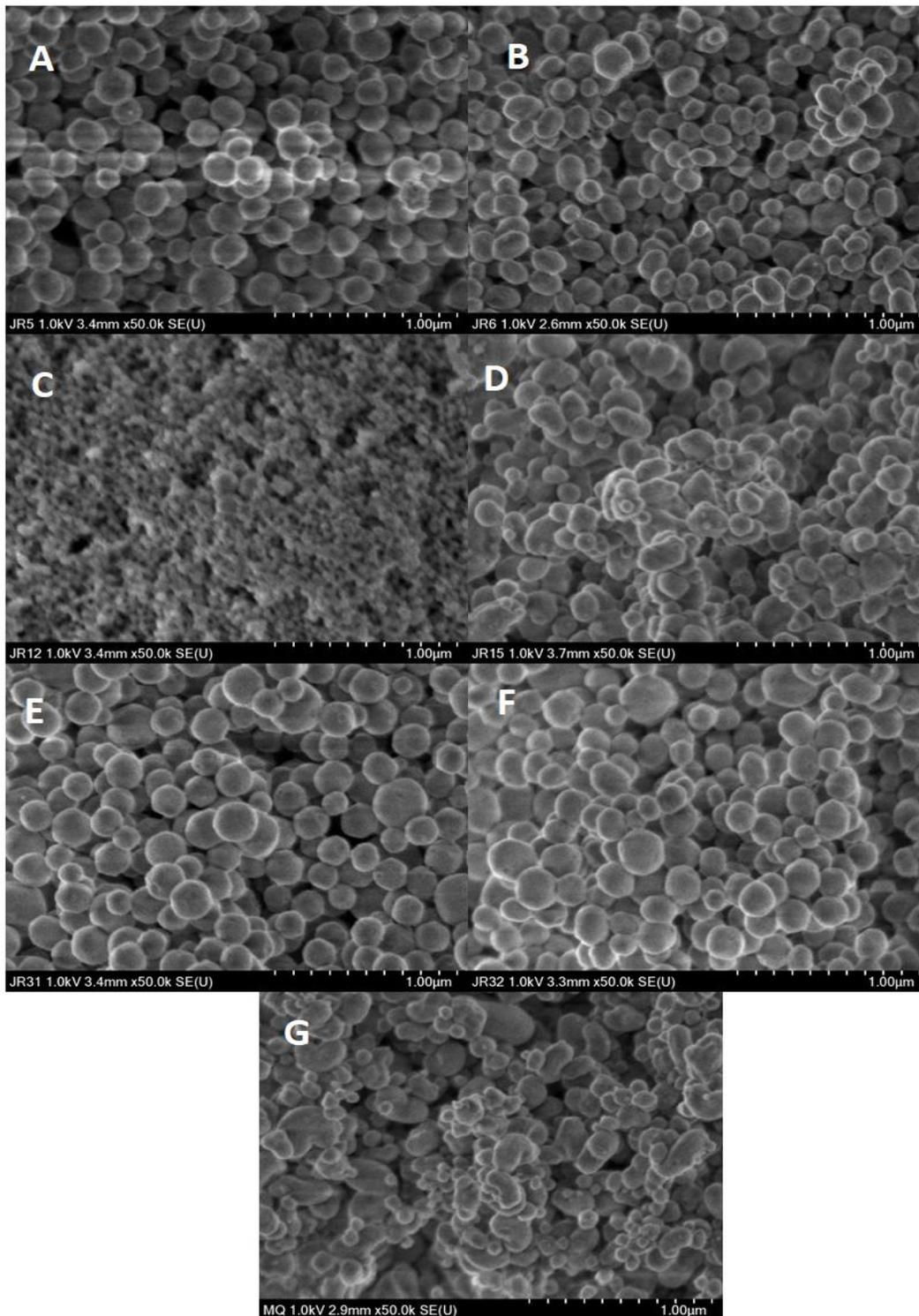


Figura 23. Imágenes SEM de las muestras JR-5(A), 25 kGy, 11.69 kGy/h y 50 °C; JR-6 (B), 25 kGy, 5.24 kGy/h y 50 °C; JR-12 (C), 15 kGy, 10 kGy/h y 21 °C; JR-15 (D), 15 kGy, 10 kGy/h y 80 °C, JR-10 (E), 20 kGy, 10 kGy/h y 50 °C; JR-7 (F) 10 kGy, 10 kGy/h y 50 °C; y MSN-MQ (G), 80 °C.

## 4.2 Funcionalización de las MSN

Las MSN actualmente son aplicadas en catálisis, adsorción, separación, biomedicina, dispositivos ópticos, polimerización controlada, entre otros (ALothman, 2012). Sin embargo, su funcionalización permite ampliar su aplicación en el área biomédica ya que pueden ser utilizadas como sistemas de liberación controlada de fármacos para tratamientos localizados (Bathia, 2016). Actualmente, esta modificación se lleva a cabo principalmente por método químico, y poco se ha explorado el uso de radiación gamma a pesar de las ventajas que presenta. Por ello, se realizó un estudio preliminar para evaluar el uso de la radiación gamma para su modificación.

### 4.2.1 Silanización por método químico

Para poder funcionalizar las MSN con radiación primero fue necesario realizar una reacción de silanización por método químico, utilizando GPTMS (Figura 24).

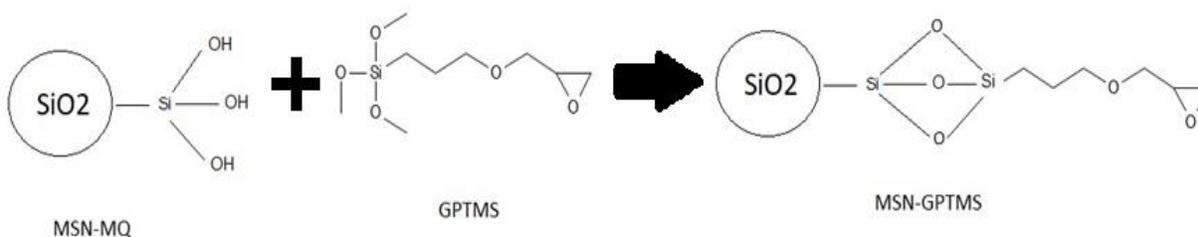


Figura 24. Funcionalización de las MSN con GPTMS por medio de la reacción de silanización.

La muestra funcionalizada con GPTMS (MSN-GPTMS) se caracterizó por FTIR y se comparó con la muestra MSN-MQ (Figura 25). Se observa que se conservan las señales típicas del enlace Si-O ( $1250$ ,  $1100$  y  $850$   $\text{cm}^{-1}$ ). Sin embargo, existen dos bandas alrededor de los  $2900$   $\text{cm}^{-1}$  asociadas a los estiramientos C-H de los grupos metilos, así como también una banda ancha en  $900$   $\text{cm}^{-1}$  en la muestra MSN-GPTMS, lo cual indica la presencia del grupo epóxido, confirmando la funcionalización de la muestra.

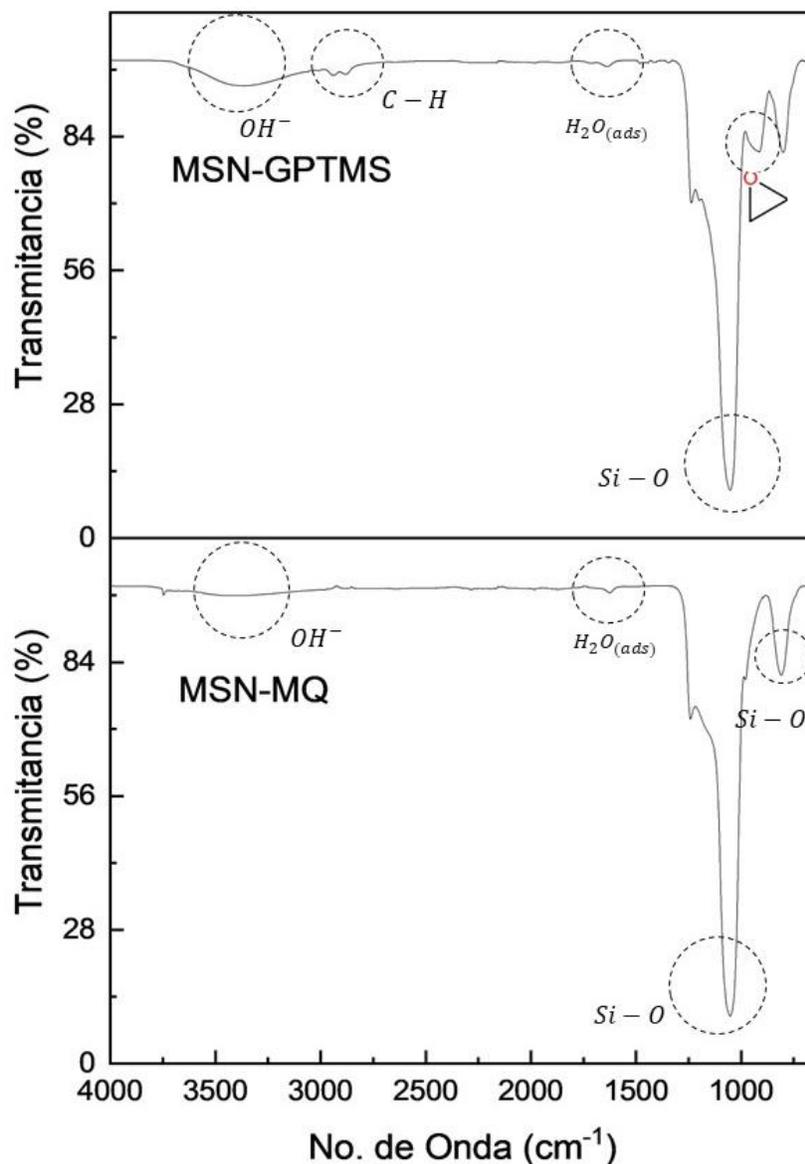


Figura 25. Espectros Infrarrojos de las muestras MSN-MQ y MSN-GPTMS.

La Figura 26 presenta el termograma de la muestra funcionalizada con GPTMS (MSN-GPTMS) y se compara con la muestra sin funcionalizar. Se observa un paso de descomposición amplio, el cual empieza a partir de los  $200^\circ\text{C}$ , misma temperatura a la que se abre el anillo epóxido. Además, se registra un cambio de pendiente en los  $464^\circ\text{C}$ , haciendo referencia a la descomposición de un compuesto orgánico, confirmando la introducción del GPTMS. La pérdida de humedad es menor en la muestra funcionalizada debido a una disminución de los grupos hidroxilo por la reacción de silanización realizada.

A través de la ecuación 6, se determinó que el porcentaje de funcionalización fue de 25 %, mientras que por TGA el porcentaje da un resultado aproximado del 21 %.

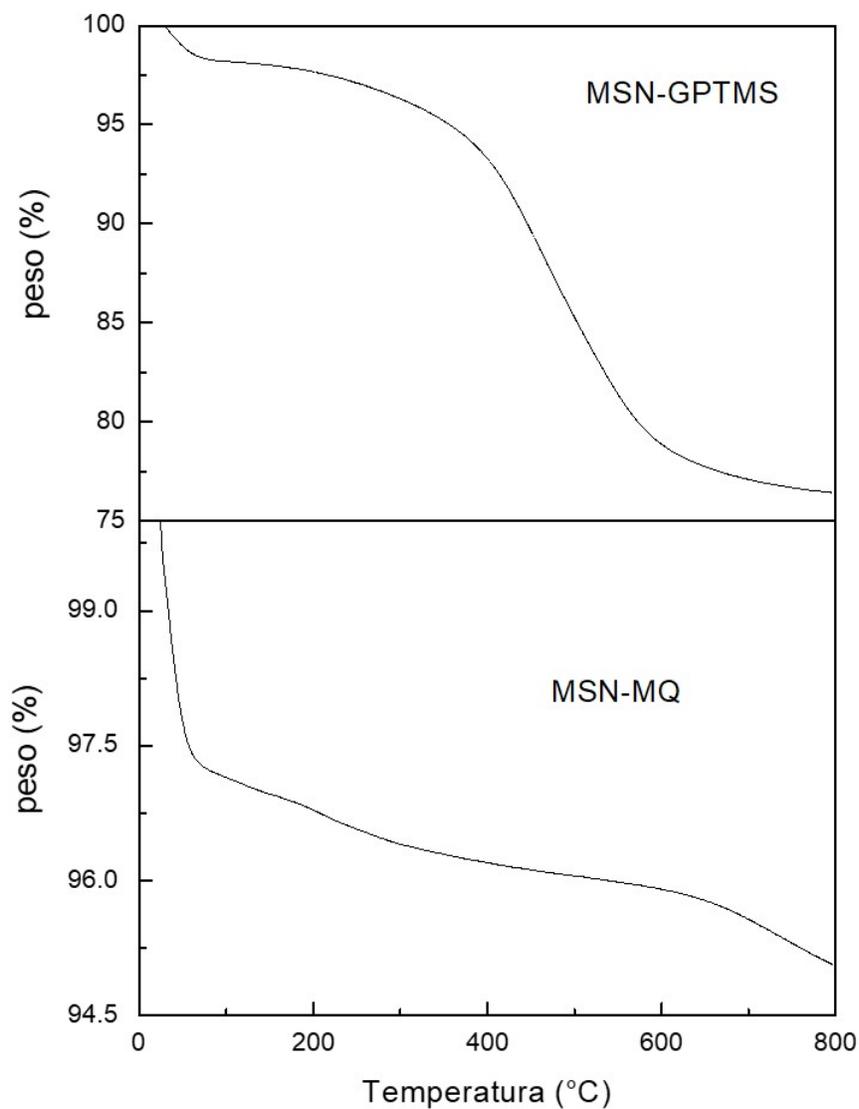


Figura 26. Termograma de las muestras MSN-MQ y MSN-GPTMS.

#### 4.2.2 Injerto del GMA por radiación gamma

Para verificar que la silanización puede ser utilizada para adicionar otras moléculas orgánicas de interés sobre las MSN por radiación gamma, se injerta el GMA en las nanopartículas MSN-GPTMS. Esta reacción se ilustra en la Figura 27.

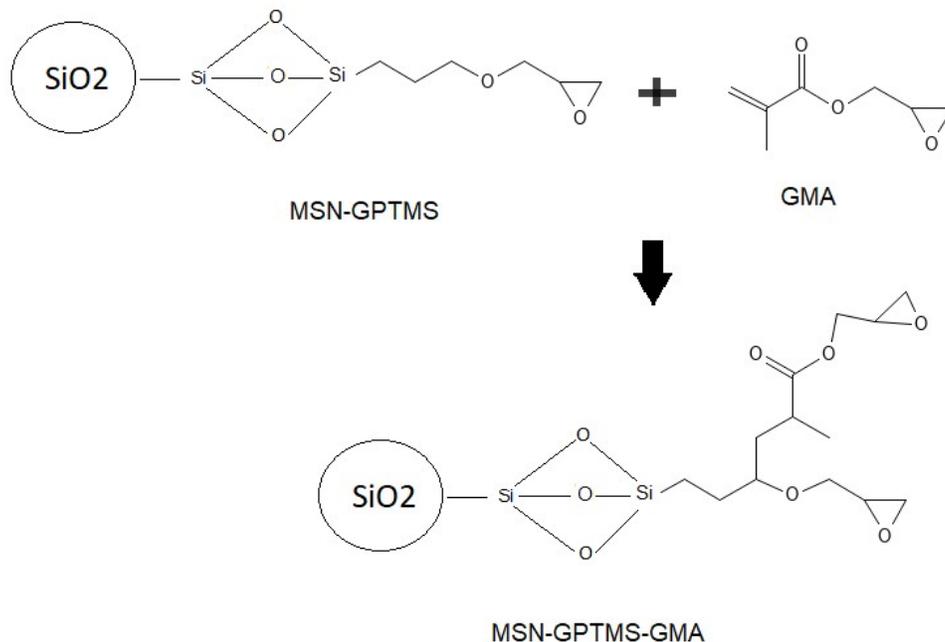


Figura 27. Reacción de injerto del GMA sobre MSN-GPTMS usando radiación gamma.

La muestra (MSN-GPTMS)-g-GMA se caracterizó por FTIR y se comparó con la muestra MSN-GPTMS (Figura 28). Se observa que, al comparar ambos espectros infrarrojos, aparece una nueva banda en  $1720\text{ cm}^{-1}$  debido al C=O del GMA, además de que las bandas de  $1400$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas a los enlaces C-H, se hacen más intensas, confirmando la reacción de injerto. Otro ligero cambio es la banda en  $905\text{ cm}^{-1}$  del anillo epóxido, la cual se divide en una parte ancha y una delgada. Esto se debe a que hay dos tipos de grupos epóxidos sobre la MSN, uno correspondiente a la silanización y otro al injerto del GMA.

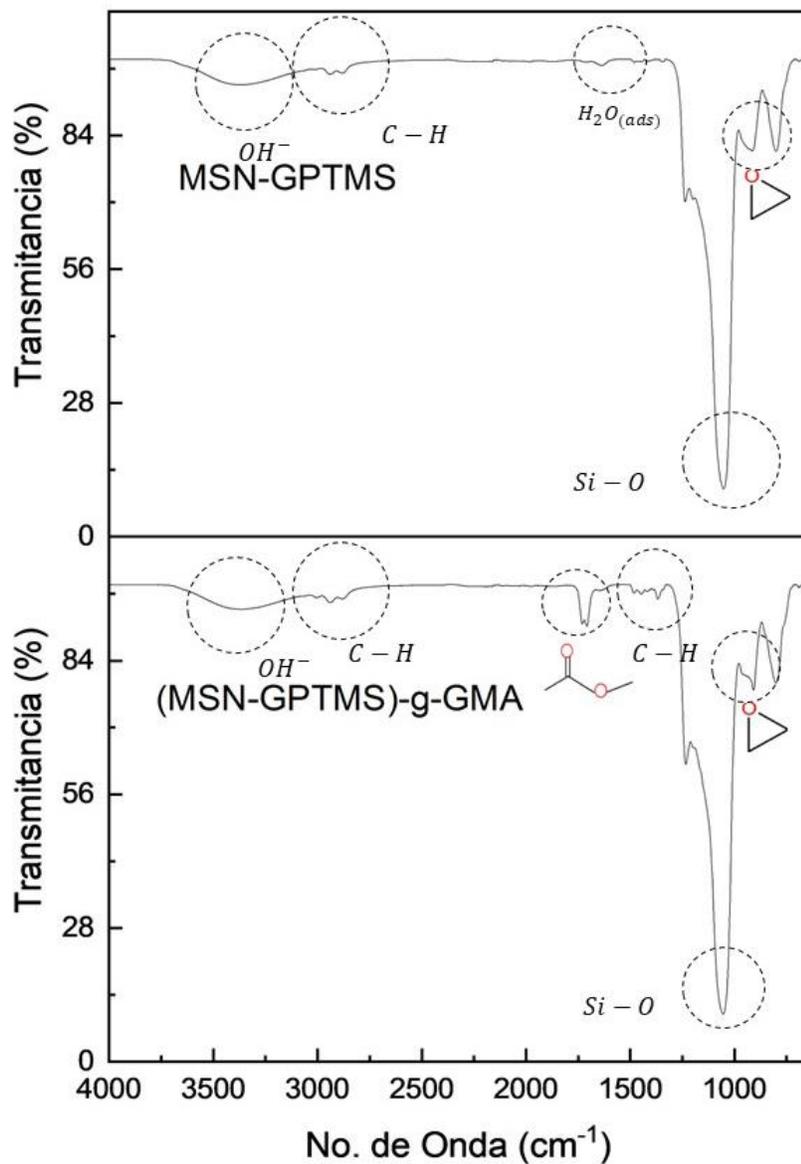


Figura 28. Espectros Infrarrojos de MSN-GPTMS y (MSN-GPTMS)-g-GMA.

En la Figura 29 se presenta el termograma de la muestra (MSN-GPTMS)-g-GMA, en la cual se observa un paso de descomposición amplio que empieza a los 312 °C, y se extiende hasta los 550 °C, esta pérdida de peso es asociada a la degradación de compuestos orgánicos.

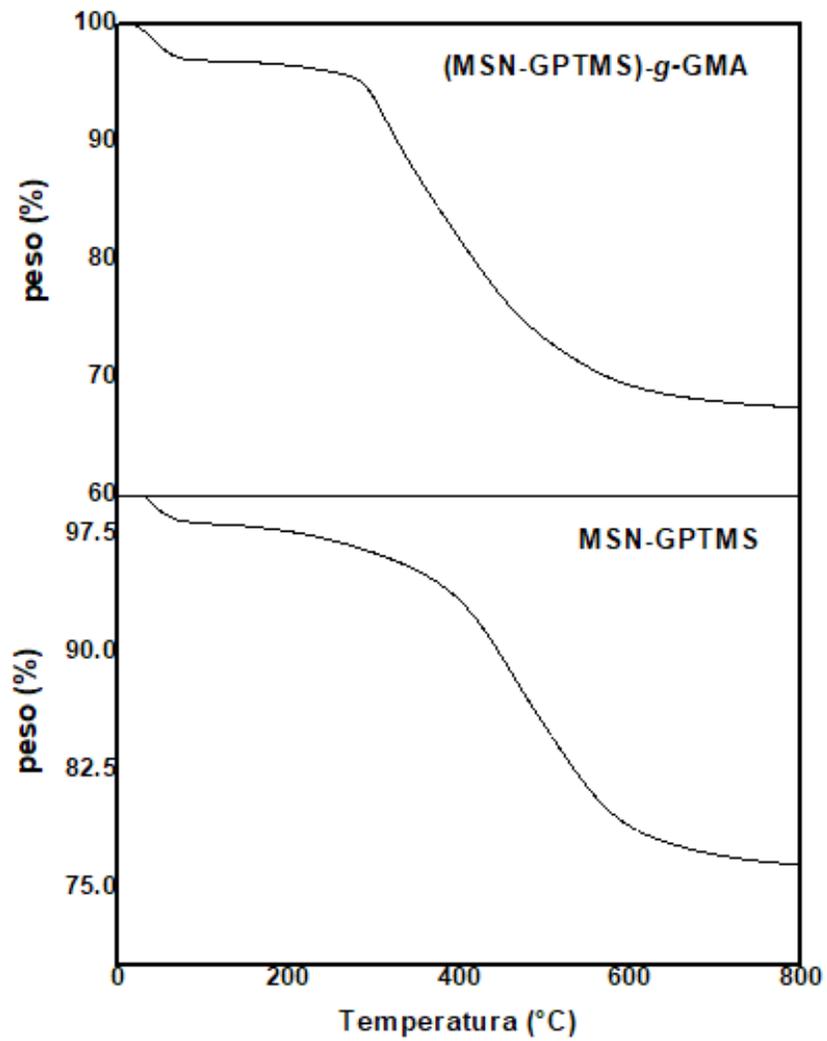


Figura 29. Termograma de las muestras MSN-MQ y (MSN-GPTMS)-g-GMA.

## 5. Conclusiones

Fue posible sintetizar nanopartículas de sílice mesopórsa del tipo MCM-41 usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla, utilizando radiación gamma durante la síntesis. Además, el estudio para funcionalizar las MSN injertando GMA fue exitoso.

En la primera parte se determinó que las condiciones óptimas para obtener las MSN por radiación con altos rendimientos (80-90%) y gran área superficial ( $>1600 \text{ m}^2/\text{g}$ ), fueron dosis de 25 kGy, una intensidad de 10 kGy/h y una temperatura de 50 °C.

La caracterización nos confirmó que el material obtenido son MSN puesto que los espectros de FTIR y TGA fueron muy similares a las MCM-41 obtenidas por método químico. Los resultados de BET igualmente confirmaron esto puesto que las MSN sintetizadas por radiación tuvieron gran área superficial ( $935\text{-}1693 \text{ m}^2/\text{g}$ ), diámetro y volumen de poro ( $2.90\text{-}4.22 \text{ nm}$  y  $0.76\text{-}1.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) que se asocian a este tipo de nanopartículas.

La morfología de las MSN, determinada por TEM y SEM, también presentó resultados que corroboran su formación. Se observó que el método de síntesis es importante ya que las obtenidas por método químico tuvieron menor ordenamiento que las obtenidas por radiación. Por otro lado, estas últimas parecen mostrar mayor homogeneidad, mejores rendimientos y una morfología hexagonal más definida, utilizando temperaturas de 50°C y con una intensidad de 10 kGy/h. La dosis resultó un parámetro secundario pues el valor óptimo cambia según la temperatura e intensidad de dosis utilizada durante la síntesis.

En la segunda parte se demostró que las MSN pueden ser funcionalizadas utilizando radiación gamma. Sin embargo, para ello primero fue necesario realizar una reacción de silanización por método químico. En este caso se utilizó el GPTMS y hexano mediante catálisis ácida ( $\text{pH}= 4$ ), a 55 °C y 24 h. El rendimiento de reacción fue del 21%. Posteriormente, el GMA se injertó sobre las MSN silanizadas utilizando metanol, 10 kGy y una intensidad de 10 kGy/h. El porcentaje de injerto no fue posible obtenerlo por método gravimétrico, pero el espectro de FTIR confirmó la reacción puesto que aparecen nuevas señales correspondientes al GMA, mientras el TGA también mostró cambios en su

comportamiento térmico, principalmente porque hay una mayor cantidad de materia orgánica presente.

Como conclusión general, el uso de los rayos gamma durante la síntesis de las nanopartículas de sílice mesoporosa utilizando el método de sol-gel favorece la formación de las partículas con geometría hexagonal definida, y las partículas parecen tener un tamaño de partícula más homogéneo, comparadas con las obtenidas por método químico. También se comprobó que se obtienen mayores rendimientos cuando la radiación ionizante fue utilizada durante la síntesis. Igualmente, es importante mencionar que se corroboró que la radiación gamma puede ser utilizada para funcionalizar las MSN y ampliar su campo de aplicación como sistemas de liberación de fármacos y/o biomoléculas.

Las perspectivas a futuro de este trabajo es determinar cuantitativamente el tamaño y distribución de partículas para corroborar lo observado por SEM, así como continuar con los estudios de funcionalización de las MSN con macromoléculas estímulo-sensibles usando radiación gamma.

## 6. Bibliografía

- 1) Adliené D. (2017) Basic radiation physics and sources of radiation. En: Sun Y. & Chmielewski A. G. (Eds.) Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, Polonia, Vol. 1, pp. 7-32.
- 2) Adliené D. (2017) Radiation interaction with condensed matter. En: Sun Y. & Chmielewski A. G. (Eds.) Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, Polonia, Vol. 1, pp. 33-55.
- 3) Akhter, F., Rao, A. A., Abbasi, M. N., Wahocho, S. A., Mallah, M. A., Anees-ur-Rehman, H., & Chandio, Z. A. (2022) A Comprehensive Review of Synthesis, Applications and Future Prospects for Silica Nanoparticles (SNPs). *Silicon*, 14, 8295-8310.
- 4) ALOthman, Z.A. (2012) A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5, 2874–2902.
- 5) Bandyopadhyay, M. & Gies, H. (2005) Synthesis of MCM-48 by microwave-hydrothermal process. *C. R. Chemie*, 8, 621-626.
- 6) Bhatia, S. (2016) Nanoparticle Types, Classification, Characterization, Fabrication Methods and Drug Delivery Applications. En: Natural polymer drug delivery systems, Springer, pp.33-93.
- 7) Chaignon, J., Bouizi, Y., Davin, L., Calin, N., Albela, B. & Bonneviot, L. (2015) Minute-made and low carbon fingerprint microwave synthesis of high quality templated mesoporous silica. *Green Chemistry*, 17, 130-3140.
- 8) Chang, Z. M., Wang, Z., Lu, M. M., Shao, D., Yue, J., Yang, D., Li, M. G. & Dong, W. F. (2017) Janus silver mesoporous silica nanobullets with synergistic antibacterial functions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 157, 199-206.
- 9) Chen, X., Qui, M., Li, S., Yang, C., Shi, L., Zhou, S., Yu, G., Ge, L., Yu, X., Liu, Z., Sun, N., Zhang, K., Wang, H., Wang, M., Zhong, L. & Sun, Y. (2020) Gamma-rays Irradiation Accelerates Crystallization of Mesoporous Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*, 10.

- 10) Chmielewska D. (2017) Radiation methods and uses in nanotechnology. En: Sun Yongxia & Chmielewski A. G. (Eds.) Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, Polonia, Vol. 2, pp. 395-404.
- 11) Comisión Federal para la Protección contra los Riesgos Sanitarios (COFEPRIS). Estrategia Nacional de Acción contra la Resistencia a los Antimicrobianos en México. Publicado el 06 de julio de 2018.
- 12) Correa Carvalho, G., Davi Marena, G., Fischer Karnopp, J. C., Jorge, J., Sabio, M. R., Utrera Martines, M. A., Bauab, T. M. & Chorilli, M. (2022) Cetyltrimethylammonium bromide in the synthesis of mesoporous silica nanoparticles: General aspects and in vitro toxicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 307, 102746.
- 13) Čubová, K. & Čuba, V. (2019) Synthesis of inorganic nanoparticles by ionizing radiation: a review. *Radiation Physics and Chemistry*, 158, 53-164.
- 14) Downing M. A. & Jain, P. K. (2020) Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, properties, and biomedical applications. En: Chung, E. J., Leon, L. & Rinaldi, C. (Eds), *Micro and Nano Technologies, Nanoparticles for Biomedical Applications*, Elsevier, pp. 267-281.
- 15) Dudarko, O.A., Gunathilake C., Sliesarenko, V.V, Zub, Y.L., Jaroniec, M. (2014) Microwave-assisted and conventional hydrothermal synthesis of ordered mesoporous silicas with P-containing functionalities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 459, 4-10.
- 16) Flores-Rojas, G.G, López-Saucedo, F., Bucio, E. (2020) Gamma-irradiation applied in the synthesis of metallic and organic nanoparticles: A short review. *Radiation Physics and Chemistry*, 169, 107962.
- 17) Fu, Z., Gu. X., Hu, L., Li,Y., Li, J. (2020) Radiation Induced Surface Modification of Nanoparticles and Their Dispersion in the Polymer Matrix. *Nanomaterials*, 10, 2237.
- 18) García-Uriostegui, L., Meléndez-Ortiz, H. I., Mata-Padilla, J.M. & Toriz, G. (2023) Fast fabrication of mesostructured MCM-41-type nanoparticles by microwave-induced synthesis. *Ceramics International*, 49, 28693–28701.

- 19) He, Q., Cui, X., Cui, F., Guo, L. & Shi, J. (2009) Size-controlled synthesis of monodispersed mesoporous silica nano-spheres under a neutral condition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 609–616.
- 20) Hincapié-Rojas, D. F., Rojas-Hernández, S. P., Castaño-González, F., Parra-Castaño, K. N. & Giraldo-Torres, L. R. (2020) Mesoporous Silica Nanoparticles obtention, functionalization and biomedical applications: a review. *DYNA*, 87 (215), 239-253.
- 21) Huh, S., Wiench, J. W., Yoo, J. C., Pruski, M. & Lin, Y. (2003) Organic Functionalization and Morphology Control of Mesoporous Silicas via a Co-Condensation Synthesis Method. *Chemistry of Materials*, 15 (22), 4247-4256.
- 22) Kamarudin, N.H.N., Jalil, A.A., Triwahyono, S. & Timmiati, S.N. (2016) Microwave-assisted Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles as a Drug Delivery Vehicle. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 20, 1382-1389.
- 23) Khan, I.A., Hussain, H., Yasin, T., Inaam-ul-Hassan, M. (2019) Surface modification of mesoporous silica by radiation induced graft polymerization of styrene and subsequent sulfonation for ion-exchange applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 488.
- 24) Kónya, J. & Nagy N. M. (2012) *Nuclear and Radiochemistry*. Elsevier, pp. 68-80 and 109-116.
- 25) Kuthati, Y., Sung, P. J., Weng, C.F., Mou C. Y., & Lee C.H. (2013) Functionalization of Mesoporous Silica Nanoparticles for Targeting, Biocompatibility, Combined Cancer Therapies and Theragnosis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13 (4), 2399 – 2430.
- 26) Li, H., Chen, X., Shen, D., Wu, F., Pleixats, R. & Pan, J. (2021) Functionalized silica nanoparticles: classification, synthetic approaches, and recent advances in adsorption applications. *Nanoscale*, 13, 15998-16016.
- 27) Llinás, M. & Sánchez-García, D. (2019). Silica nanoparticles: Preparation, characterization and applications in biomedicine. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 53, 329-336.
- 28) Mily, E., González, A., Iruin, J. J., Irusta, L. & Fernández-Berridi, M. J. (2010) Silica nanoparticles obtained by microwave assisted sol–gel process: multivariate

- analysis of the size and conversion dependence. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 53, 667–672
- 29) Modan, M. & Schiop, A. G. (2020) Advantages and Disadvantages of Chemical Methods in the Elaboration of Nanomaterials. *The Annals of “Dunarea De Jos”, Metallurgy and Materials Science*, 43 (1), 53-60.
- 30) Narayan, R., Nayak, U. Y., Raichur, A. M., & Garg, S. (2018) Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. *Pharmaceutics*, 10 (3), 118.
- 31) Oliveira, M. R., Deon, M., Benvenuti, E. V., Barros, V. A., de Melo, D. C., Franceschi, E., Egues, S. M. & De Conto, J. F. (2020) Effect of microwave irradiation on the structural, chemical, and hydrophilicity characteristics of ordered mesoporous silica SBA-15. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 94, 708–718.
- 32) Oliveira, M.R., Cecilia, J.A., De Conto, J.F., Egues, S.M. & Rodríguez-Castellón, E. (2023) Rapid synthesis of MCM-41 and SBA-15 by microwave irradiation: promising adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 105, 370–387.
- 33) Rajendran, A., Feng, H. X. & Li, W. Y. (2022) Synthesis of Mesoporous Materials. En: Uthaman A., Thomas S., Li T., Maria H (Eds.), *Advanced Functional Porous Materials, From Macro to Nano Scale Lengths*, pp.113-174.
- 34) Rajput, S., Vadia, N. & Mahajan, M. (2022) Role of Mesoporous Silica Nanoparticles as Drug Carriers: Evaluation of Diverse Mesoporous Material Nanoparticles as Potential Host for Various Applications. En: Uthaman A., Thomas S., Li T., Maria H (Eds.), *Advanced Functional Porous Materials, From Macro to Nano Scale Lengths*, pp. 205-234.
- 35) Rodríguez Trejo, Ian Valeria. (2022) Síntesis y Funcionalización de nanopartículas de sílice mesoporosa asistida por radiación como sistema de liberación de fármacos para el tratamiento de cáncer. Trabajo Monográfico de Actualización. Facultad de Química, UNAM, CDMX.
- 36) Sharon, M. & Sharon, M. (2021) *Nuclear Chemistry*. Springer International Publishing Second Edition, pp. 13-15 and 45-51.

- 37) Sun, X. (2012) Mesoporous silica nanoparticles for applications in drug delivery and catalysis. Graduate Theses and Dissertations. Iowa State University.
- 38) Trewyn, B. G., Slowing, I. I., Giri, S., Chen, H.T., Victor S., & Lin, Y. (2007) Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release. *Accounts of Chemical Research*, 40 (9), 846-853.
- 39) Wu, S. H., Mou, C. Y. & Lin, H. P. (2013) Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews*. 42 (9), 3862-3875.
- 40) Zanella, R. (2014) Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 5 (1), 69-81
- 41) Zhe L., Zhang, Y. & Feng, N. (2019). Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, classification, drug loading, pharmacokinetics, biocompatibility, and application in drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 16 (3), 219-237.
- 42) Zhou, Y., Quan, G., Wu, Q., Zhang, X., Niu, B., Wu, B., Huang, Y., Pan, X. & Wu, C. (2018) Mesoporous silica nanoparticles for drug and gene delivery. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 8 (2), 165-177.