



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**"EFECTO DE AGENTES REDUCTORES SINTÉTICO Y NATURAL EN LA FORMACIÓN Y MORFOLOGÍA DE
NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y HIERRO"**

Que para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Ing. Fabiola Duque García

G19073009

No. CVU: 1005423

Director de tesis:

Dr. José Aarón Melo Banda

No. CVU: 21838

Codirector de tesis:

Dra. Mayda Lam Maldonado

Altamira, Tamps.

Mayo, 2022.



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **18/mayo/2022**

OFICIO No.: U.069/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. FABIOLA DUQUF GARCÍA
No. DE CONTROL G19073009
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"EFECTO DE AGENTES REDUCTORES SINTÉTICO Y NATURAL EN LA FORMACIÓN Y MORFOLOGÍA DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y HIERRO"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIA:	DRA.	MAYDA LAM MALDONADO
VOCAL:	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTORA:	DRA.	MAYDA LAM MALDONADO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'NPDZ'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Ricardo
2022 Flores
Año de
Magón
PRELADOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA

Dedicatoria:

A Jesús, el amor de mi vida.

Agradecimientos

Agradezco al Todopoderoso por su admirable creación y amor infinito, por mirarme con ojos de benevolencia y por ir delante de mi camino iluminando cada aspecto de mi vida.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por las facilidades otorgadas y por brindarme la satisfacción de ser parte de la gran familia de leopardos.

Al Centro de Investigación en Petroquímica del ITCM, por haberme acogido durante el desarrollo de este proyecto y ser mi segunda casa durante estos meses de arduo esfuerzo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo a través de la beca otorgada con número 1005423 y por la especial motivación a través de las y los investigadores que ha apoyado a lo largo de su historia.

Al proyecto “Síntesis de nanopartículas catalíticas de Ni-Fe utilizando mucílago de nopal como agente reductor para el mejoramiento de la composición de crudo pesado” con clave 1063.2-P.

Agradezco a mis asesores, al Dr. José Aarón Melo Banda y la Dra. Mayda Lam Maldonado, por su dirección, amistad y consejo. Por la confianza depositada en su servidora para desarrollar la visión de su proyecto. Y por todo el apoyo recibido en la realización de este trabajo.

Agradezco el apoyo del Dr. José Manuel Mata Padilla, catedrático CONACyT comisionado al Centro de Investigación en Química Aplicada por el apoyo recibido para los análisis de SAXS.

Agradezco al Dr. Nicolás Cayetano Castro, especialista en Microscopía Electrónica de Transmisión, del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo recibido para los análisis de SEM y TEM.

A todos los investigadores del Centro de Investigación en Petroquímica que tuvieron a bien compartir sus enseñanzas y principalmente su ejemplo y compromiso con el desarrollo de la investigación en México. En especial a la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, por su vocación de servicio y por su disposición para compartir lo que abunda en su corazón. A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por ser una inspiración para las mujeres investigadoras que buscan alcanzar sus metas y ser fieles a sus convicciones.

A Jonathan Malpica Maldonado por su incondicional apoyo en el laboratorio de microplantas y por tener siempre un rostro amable ante las vicisitudes que surgen en el día a día. A mis compañeros del programa de posgrado: Andrea, Ivonne, Nadia, David, Francisco, Robert y Jorge, por demostrarme cada uno su amistad y afecto.

Especialmente agradezco a mi amigo Luis Gerardo Meza Rojas por su incondicional apoyo, su sincera amistad y porque sin su soporte, comenzar este camino hubiera sido imposible.

A César Gerardo López de Lara González por mostrarme el valor de la disciplina para forjar un camino propio en el aspecto profesional y en la vida.

Le doy las gracias a mi familia, mis papás Eligio e Irene, mis hermanos, Abigahíl y Eligio por inspirarme, renovar mis fuerzas y brindarme las herramientas necesarias para vivir fiel a mí misma.

A mi papá, Mariano García Reséndiz (+), por ser mi principal inspiración para enfrentar y superar situaciones adversas. Gracias por mostrarme nuevos caminos y confiar en mí. Por enseñarme que siempre hay una manera de alcanzar mis objetivos y por mostrarme con su ejemplo que la victoria pertenece a los justos.

En especial agradezco a Jesús Eduardo Ibarra Rodríguez, por ser mi primer maestro en la industria y ahora el mejor compañero de vida; por enseñarme con amor cada día que la congruencia e integridad son las mejores cualidades que un ser humano puede tener. Gracias por apoyarme en cada prueba, por motivarme a dar lo mejor de mí y por recordarme que los sueños se hacen realidad.

INDICE GENERAL

Resumen

Abstract

Introducción

Justificación

Capítulo I. Antecedentes

1.1 Nanotecnología	1
1.2 Síntesis de nanopartículas	2
1.3 Método de obtención de nanopartículas por microemulsión	5
1.4 Características de las micelas inversas	6
1.5 Mecanismo de formación en microemulsión	8
1.6 Intercambio de material intermicelar	10
1.7 Fracción de volumen de las gotas	12
1.8 Flexibilidad de la película	13
1.9 Maduración	15
1.10 Influencia del agente reductor en el tamaño de nanopartículas	16
1.11 Agentes estabilizadores en la síntesis de nanopartículas	17
1.11.1 Surfactantes	17
1.11.2 Extractos de plantas como estabilizadores de nanopartículas	17
1.12 Revisión de la especie <i>Opuntia ficus-indica</i> como fuente de agentes reductores	18
1.13 Composición química de los cladodios	19

1.14 Contenido total de fenoles y flavonoides en <i>Opuntia</i> spp.	20
1.15 Compuestos fenólicos	21
1.16 Capacidad antioxidante de los compuestos fenólicos	22
1.17 Aproximación del comportamiento antioxidante del mucílago de nopal en metales	22

Capítulo II. Metodología

2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas Ni:Fe 1:1	26
2.2 Síntesis de nanopartículas Ni:Fe 1:1 con agente reductor sintético	26
2.3 Síntesis de nanopartículas Ni:Fe 1:1 con agente reductor natural	30
2.4 Nomenclatura de las microemulsiones	32
2.5 Purificación y secado de los materiales sintetizados	34
2.6 Extracción de compuestos fenólicos totales utilizando la técnica soxhlet	34
2.7 Determinación de fenoles totales	34
2.8 Determinación de flavonoides	35
2.9 Técnicas de caracterización	35
2.9.1 Dispersión dinámica de luz (DLS)	35
2.9.2 Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)	35
2.9.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	36
2.9.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	36

Capítulo III. Resultados

3.1 Extracción de compuestos fenólicos totales utilizando la técnica soxhlet	37
--	----

3.2 Determinación de fenoles totales	37
3.3 Determinación de flavonoides	38
3.4 Dispersión dinámica de luz (DLS)	38
3.4.1 Tamaño de partícula con agente reductor comercial	38
3.4.2 Tamaño de partícula con agente reductor natural	41
3.5 Cinética de formación de las nanopartículas con agente reductor comercial	42
3.5.1 Análisis de la nucleación	42
3.5.2 Radio hidrodinámico	44
3.6 Determinación de morfología y tamaño de las nanopartículas	45
3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	49
3.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	61
Conclusiones	65
Bibliografía	66
Anexo A. Técnicas de caracterización	71

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Métodos de síntesis de nanopartículas.	6
1.2	Representación de la formación de micelas inversas.	7
1.3	Formación de precipitados de tamaño limitado iniciada por colisiones entre micelas inversas cargadas de precursores.	8
1.4	Técnicas de microemulsión	10
1.5	Mecanismo de formación de nanopartículas en microemulsiones.	10
1.6	Mecanismo del intercambio de material.	12
1.7	Canal a través de la bicapa de surfactantes.	12
1.8	Mecanismos de estabilización de nanopartículas según Pileni y Rivadulla	15
1.9	Mecanismo de maduración en un dímero fusionado	16
1.10	La quercetina 3-O-rhamnosyl-(1-2)-[rhamnosyl-(1-6)]-glucósido.	23
2.1	Síntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas Ni:Fe 1:1	27
2.2	Síntesis de nanopartículas bimetálicas Ni:Fe 1:1 con agente reductor comercial.	30
2.3	Etapas de la síntesis de nanopartículas Ni:Fe 1:1 con NaBH ₄ como agente reductor comercial.	31
2.4	Síntesis de nanopartículas bimetálicas Ni:Fe 1:1 con mucílago de nopal como agente reductor natural.	33
2.5	Ni:Fe 1:1 con mucílago de nopal como agente reductor.	34
3.1	Tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-AB_1	41
3.2	Tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-AB_2	42

3.3	Tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-AA_1.	42
3.4	Tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-AA_2.	43
3.5	Tamaño de partícula para la muestra Ni:Fe-BA_2 sintetizadas con mucílago de nopal.	44
3.6	Tamaño de las nanopartículas Ni:Fe-AA_1 en los primeros segundos después de la síntesis.	45
3.7	Comportamiento del tamaño de partícula durante las primeras horas después de la síntesis de la muestra Ni:Fe-AA_1.	46
3.8	Radio hidrodinámico de las nanopartículas Ni:Fe-AA_1.	47
3.9	Perfiles de dispersión de Rayos X para la muestras Ni:Fe-AB_1 y Ni:Fe-AB_2	48
3.10	Perfiles de dispersión de Rayos X para la muestra Ni:Fe-AA_2	49
3.11	Perfiles de dispersión de Rayos X para la muestra Ni:Fe-MNA_2	49
3.12	Perfiles de dispersión de rayos X para las muestras Ni:Fe-AA_2 y Ni:Fe-BA_2	51
3.13	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.	52
3.14	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.	52
3.15	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.	53
3.16	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.	53
3.17	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2.	54
3.18	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2.	54
3.19	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2.	55
3.20	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2.	55
3.21	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1.	56
3.22	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1.	56
3.23	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1.	57

3.24	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1.	57
3.25	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.	59
3.26	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.	59
3.27	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.	60
3.28	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.	60
3.29	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2.	61
3.30	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2.	62
3.31	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2.	62
3.32	Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2.	63
3.33	Micrografía por SEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.	63
3.34	Micrografía de transmisión de campo claro de la muestra Ni:Fe-MNA_2.	64
3.35	Micrografía por SEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.	65
3.36	Micrografía por SEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.	66

INDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Composición química de algunas especies domesticadas de nopal.	21
1.2	La composición de Opuntia spp. silvestres.	22
2.1	Función de los reactivos utilizados en el desarrollo de nanopartículas.	28
2.2	Nomenclatura utilizada para las nanopartículas sintetizadas.	35
3.1	Radios de las nanopartículas	50

ABREVIATURAS

Abreviaturas	Descripción
nm	Nanómetro
NP's	Nanopartículas
Ni	Níquel
Fe	Hierro
Ni:Fe	Nanopartículas bimetálicas de níquel y hierro
NaBH ₄	Borohidruro de sodio
°C	Grados Celsius
ha	hectárea
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de níquel (II) hexahidratado
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Nitrato de hierro (III) nonahidratado
rpm	Revoluciones por minuto
DLS	Dispersión Dinámica de Luz
SAXS	Dispersión de Rayos X a Ángulos Bajos
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
DBSS	Dodecibenceno sulfonato de sodio
API	American Petroleum Institute
mg	Miligramo
g	Gramo
k_{ex}	Tasa de intercambio intermicelar
k_r	Tasa de reacción
k_{en}	Tasa de encuentro

N	Número de Avogrado
R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta
η	Viscosidad del medio
k_0	Constante de velocidad global
τ	Tiempo de encuentro
AOT	Diocil sulfocinato de sodio
spp	Especies
DW	Extracto seco
FW	Peso en frío
GAE	Ácido gálico equivalente
QE	Quercetina equivalente
NC	No cuantificado
ROS	Especies reactivas de oxígeno
RNS	Especies reactivas de nitrógeno
POH	Compuestos fenólicos
R	Radicales
PO-	Radicales intermedios fenoxi
TPC	Contenido total de fenoles
TFC	Contenido total de flavonoides

RESUMEN

La síntesis de nanopartículas bimetálicas de níquel y hierro requieren el uso de agentes reductores que por lo general demandan un manejo especial por sus características tóxicas. Estos materiales representan para el medio ambiente un impacto negativo en cuanto al peligro que representa el contacto de éstos con el suelo y cuerpos de agua.

La preparación de las nanopartículas se realizó mediante el método de microemulsión de agua en aceite (W/O), empleando los metales de transición Ni y Fe. Se comparó el uso de dos agentes reductores en la síntesis de nanopartículas bimetálicas de níquel y hierro con una relación molar de 1:1, el resto de los reactivos químicos usados se mantuvieron con las mismas condiciones.

El borohidruro de sodio es clasificado como el agente reductor comercial y el mucílago de nopal como agente reductor natural. Desde esta perspectiva, el borohidruro de sodio es un reactivo altamente tóxico, su uso es delicado y los desechos que se generan al utilizarlo son nocivos para el suelo, agua y suelo. Utilizado con metales de transición como el níquel y hierro, el mucílago de nopal fue probado por las propiedades de sus compuestos fenólicos y flavonoides para favorecer la reducción de los metales, el principal interés de utilizar el mucílago de nopal como agente reductor es que su manejo es sencillo, no es peligroso y los desechos que se generan al extraerlo son 100% biodegradables por su origen natural. Además de su acción como agente reductor es posible que el mucílago de nopal actúe también como estabilizador del tamaño de las nanopartículas.

El tamaño y forma de las nanopartículas se determinaron por dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución (TEM/HRTEM).

Los procesos de síntesis presentaron resultados favorables debido a que los materiales sintetizados presentaron tamaños en la escala nanométrica usando tanto el agente reductor comercial como para el agente reductor natural. El tamaño de partícula encontrado por medio de las diferentes técnicas fue de hasta 15.28 nm con el uso de NaBH_4 y de 23.66 nm con el mucílago de nopal.

Abstract

The synthesis of bimetallic nickel and iron nanoparticles requires the use of reducing agents that generally demand special handling due to their toxic characteristics. These materials represent a negative impact on the environment in terms of the danger posed by their contact with soil and bodies of water.

The preparation of the nanoparticles was carried out by the water-in-oil (W/O) microemulsion method, using the transition metals Ni and Fe. The use of two reducing agents was compared in the synthesis of bimetallic nickel and iron nanoparticles with a molar ratio of 1:1, the rest of the chemical reagents used were kept with the same conditions.

Sodium borohydride is classified as the commercial reducing agent and nopal mucilage as the natural reducing agent. From this perspective, sodium borohydride is a highly toxic reagent, its use is delicate and the waste generated by its use is harmful to soil, water and ground. Used with transition metals such as nickel and iron, nopal mucilage was tested for the properties of its phenolic compounds and flavonoids to favor the reduction of metals, the main interest of using nopal mucilage as a reducing agent is that its handling is simple, it is not dangerous and the waste generated when extracting it is 100% biodegradable due to its natural origin. In addition to its action as a reducing agent, it is possible that nopal mucilage also acts as a stabilizer of the size of the nanoparticles.

The size and shape of the nanoparticles were determined by dynamic light scattering (DLS), small angle X-ray scattering (SAXS), scanning electron microscopy (SEM) and transmission and high resolution electron microscopy (TEM/HRTEM).

The synthesis processes presented favorable results due to the fact that the synthesized materials presented sizes in the nanometer scale using both the commercial reducing agent and the natural reducing agent. The particle size found by means of the different techniques was up to 15.28 nm with the use of NaBH₄ and 23.66 nm with the nopal mucilage.

Introducción

La nanotecnología es un campo muy amplio que puede abordarse desde una gran variedad de perspectivas. En el campo de la síntesis de nanomateriales, esta tecnología ha permitido el desarrollo de un sinnúmero de materiales que están en uso actualmente. En el desarrollo de nanomateriales para el campo de la catálisis, se han utilizado tanto métodos físicos como químicos para la obtención de nanopartículas de diferentes metales, entre estos, los métodos de Bottom up y Top down, han permitido alcanzar tamaños de partículas hasta de 2 nm. Es bien sabido que la utilización de micelas inversas se compara con un nanoreactor para la obtención de nanopartículas [1]. Esto es así que, cuando un surfactante se pone en contacto con solventes inorgánicos, forma agregados esféricos llamados micelas inversas; que, a su vez, bajo un cierto tratamiento de secado, modificando los contenidos de los materiales y las condiciones de síntesis permiten la obtención de dichas nanopartículas.

El método de síntesis por microemulsión inversa presenta varias características ventajosas, como su sencillez, funcionalidad tanto a baja temperatura como en presencia de oxígeno, aplicabilidad a una amplia variedad de compuestos, incluidos semiconductores y metales coloidales, y el control preciso del tamaño de las partículas. Además, el uso de micelas inversas permite un mayor alcance, incorporando temas especializados como la química de los surfactantes y la hidrodinámica.

Las nanopartículas sintetizadas en esta investigación son bimetalicas en una relación 1:1 de Ni:Fe. El método empleado utiliza el surfactante dodecibenceno sulfonato de sodio, comúnmente abreviado como DBSS. La estructura se compone de un voluminoso grupo "cabeza" de sulfonato y una "cola" dividida de 8 carbonos. A una solución altamente concentrada de DBSS en tolueno y 1-hexanol se le añade un pequeño volumen de agua. Al mezclar, se forman fuertes enlaces de hidrógeno entre el agua y el grupo de cabeza, y se forman micelas inversas, con núcleos acuosos estabilizados por moléculas de surfactante dentro de un disolvente no polar, en este caso el tolueno.

Es necesaria la acción de un agente antioxidante que colabore también en el control del tamaño de partícula, por lo que en esta investigación se analizó la diferencia entre el uso de un agente reductor comercial común (NaBH_4) y un agente reductor natural (el mucílago de nopal).

Justificación

Después de las fuentes de agua y alimentos, la energía ha demostrado ser el recurso fundamental para la humanidad, y se espera que la creciente demanda de recursos energéticos aumente en un 50 % para el año 2025. En la actualidad, las principales fuentes de energía son las naturales, procedentes de los combustibles fósiles, y se prevé que para 2025 se duplique la carga actual. La nanotecnología tiene el potencial de aportar soluciones a la demanda mundial de energía a través de nanocélulas de combustible rentables, nanosistemas de almacenamiento de hidrógeno, células solares nanocubiertas y la reinversión del almacenamiento y la distribución de energía [2].

Debido a la declinación progresiva de la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencional y una mayor proporción de crudos pesados y extra-pesados, la atención de la industria mundial se está desplazando hacia la explotación de reservas no convencionales.

Las nanopartículas bimetálicas Ni:Fe utilizadas como nanocatalizadores tanto en la fracción del crudo como en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación representan un recurso viable para el ahorro de recursos en el transporte de crudo pesado desde el lugar de extracción hasta las refinerías [3]. A medida que el tamaño de la partícula disminuye hasta la nanoescala, su superficie específica aumenta, mientras que la longitud del camino de difusión disminuye. Esto mejora la interacción con las macromoléculas y la reacción de craqueo, aumenta la probabilidad de interacción de la fase activa con las moléculas de hidrocarburo, mejora la captación de hidrógeno y da lugar a más sitios activos por unidad de peso. La mejora catalítica in situ con partículas de metales de transición sin soporte minimizará la formación de coque porque el catalizador de tamaño nanométrico expone más sitios activos y posee rutas de difusión cortas, en lugar de la limitación de difusión de las moléculas grandes que se experimenta en su homólogo peletizado [4].

La síntesis de nanopartículas bimetálicas de Ni:Fe requiere el uso de un agente reductor, uno de los más utilizados es el borohidruro de sodio, el cual demanda un manejo

especial por su nivel de toxicidad, además de la disposición de sus desechos, su uso representa también un costo alto.

Una forma de contribuir en la mejora de los métodos para obtener materiales que puedan usarse como nanocatalizadores es explorar el uso del extracto de nopal que, por sus propiedades, tales como el contenido de los grupos hidroxilos fenólicos que son propensos a donar un átomo de hidrógeno y el sistema aromático conjugado extendido para deslocalizar un electrón no apareado puedan utilizarse como agentes reductores naturales.

A nivel mundial se explotan 590 000 ha en el cultivo de nopal y es México quién representa el 70 % de la producción y consumo [5]. Según datos del Sistema de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), la cosecha de nopal a diciembre del 2020 a nivel nacional fue de 862 732 toneladas [6]. Debido a la falta de comercialización se pierden aproximadamente 115 000 toneladas al año de nopal [7], por lo que aprovechar el mucílago de nopal de esta fracción de la producción resulta una opción atractiva, además de ser más económico, su uso representa un impacto menor al medio ambiente, los desechos que se generan son biodegradables al cien por ciento y no se utiliza ningún tipo de solvente para realizar la extracción.

I. Antecedentes

1.1 Nanotecnología

La nanotecnología implica la investigación y el diseño de materiales o dispositivos a nivel atómico y molecular. Un nanómetro, medida que equivale a la milmillonésima parte de un metro, abarca aproximadamente 10 átomos [8].

La National Nanotechnology Coordination Office, por su parte, define la nanotecnología como "la investigación y el desarrollo tecnológico a nivel atómico molecular o macromolecular, en la escala de longitudes de aproximadamente 1-100 nm, para proporcionar una comprensión fundamental de los fenómenos y materiales a escala nanométrica y para crear y utilizar estructuras, dispositivos y sistemas que tengan propiedades y funciones novedosas debido a su tamaño pequeño y/o intermedio".

Algunos materiales nanoestructurados son más fuertes o tienen propiedades magnéticas diferentes en comparación con otras formas o tamaños del mismo material. Otros conducen mejor el calor o la electricidad. Pueden volverse más reactivos químicamente, reflejar mejor la luz o cambiar de color al alterar su tamaño o estructura. Aunque la nanociencia y la nanotecnología moderna son relativamente nuevas, los materiales a nanoescala se han utilizado durante siglos. Las nanopartículas de oro y plata creaban colores en las vidrieras de las iglesias medievales hace cientos de años. Los artistas de entonces no sabían que estaban utilizando la nanotecnología para crear estas bellas obras de arte. La nanotecnología abarca la ciencia, la ingeniería y la tecnología a nanoescala en campos como la química, la biología, la física, la ciencia de los materiales y la ingeniería. La investigación y el desarrollo de la nanotecnología implican la obtención de imágenes, la medición, el modelado y la manipulación de la materia entre 1 y 100 nm aproximadamente [9].

1.2 Síntesis de nanopartículas

Los átomos son las unidades más básicas de la materia. Pueden combinarse para formar estructuras más complejas, como moléculas, cristales y compuestos. Los nanomateriales son disposiciones de la materia en la escala de longitud de aproximadamente 1 a 100 nm que presentan características únicas debido a su tamaño. La fabricación de nanomateriales se divide en dos categorías: top-down o bottom-up.

El método top-down consiste en tallar nanomateriales a partir de materiales a granel. Una técnica que forma parte de este método es la litografía, la cual puede entenderse a través de los conceptos de escritura y replicación. La escritura implica el diseño de un patrón en un negativo (normalmente una plantilla), y la replicación implica la transferencia del patrón en el negativo a un material funcional. Existen varios tipos de litografía. La fotolitografía, que utiliza diferentes tipos de radiación electromagnética, se utiliza actualmente para fabricar chips de ordenador y otros dispositivos microelectrónicos [8].

Otra técnica es la molienda mecánica, un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta energía donde el polvo que se deposita en su interior se suelta, rompe y se vuelve a soldar, con el objetivo de reducir el tamaño de la partícula, cambiar su forma o crear procesos de mezcla y soldadura obteniendo una microestructura fina y controlada de polvos metálicos, compuestos y cerámicos. Actualmente, se conocen tres tipos de molinos de alta energía: el molino vibratorio, el planetario y el micromolino vibratorio unidireccional. Cada uno de ellos permite reducir el tamaño de grano de los materiales sólidos, de acuerdo con las necesidades requeridas [10].

En la ablación por rayo láser el proceso de síntesis consiste en la irradiación de un láser pulsado a alta energía sobre el sustrato metálico, que absorbe la energía del láser, produce la vaporización del metal y posteriormente la formación de un plasma. La formación de nanopartículas empieza con su nucleación durante el enfriamiento del plasma, a temperaturas inferiores al punto de fusión del metal, seguido por el crecimiento del núcleo y coalescencia [11].

Existe también la técnica de evaporación térmica, en la cual el material se evapora a altas temperaturas y baja presión. Para este fin, se utilizan calentadores por efecto Joule, como son charolas de tungsteno, molibdeno, tántalo o algún otro metal que tenga un punto de fusión muy por arriba del material a evaporar. Se aplican flujos de altas corrientes eléctricas. Luego, el material en fase vapor se mueve radialmente en línea recta con dirección al sustrato, por lo general, en condiciones de alto vacío, es por ello que la trayectoria de los átomos que forma el vapor es lineal. La condición de alto vacío asegura la distancia de recorrido libre medio entre la fuente y el sustrato, garantizándose de esta manera la calidad de la capa metálica depositada. Finalmente, si el sustrato se encuentra a temperatura ambiente, el material en fase vapor se condensa en los sustratos para la generación de materiales nanoestructurados, los cuales con el tiempo pueden fusionarse formando capas delgadas, con grosores desde los nanómetros hasta decenas de micrómetros [12].

En la implantación de iones, la técnica consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada. El equipamiento necesario para la implantación de iones suele consistir en una fuente de iones que produce los iones del elemento deseado, un acelerador donde dichos iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía, y una cámara donde los iones impactan contra el objetivo. Cada ion suele ser un átomo aislado, y de esta manera la cantidad de material que se implanta en el objetivo es en realidad la integral respecto del tiempo de la corriente de ion [13].

Un segundo método de producción de nanomateriales, conocido como enfoque bottom-up, describe las técnicas para obligar a los átomos y moléculas a formar nanomateriales. Una de las técnicas bottom-up, denominada "ensamblaje posicional", consiste en utilizar una sonda para mover los átomos en determinadas disposiciones. Aunque el ensamblaje posicional permite controlar los átomos individuales, lleva mucho tiempo, no puede utilizarse actualmente para crear nanoestructuras complejas y no

representa un medio eficaz para la producción comercial. El ensamblaje posicional, tal y como se realiza hoy en día, es en gran medida un proceso en serie: cada paso se realiza después de que se haya completado el anterior.

Otra de las técnicas bottom-up es la co-precipitación, donde las reacciones de co-precipitación implican la ocurrencia simultánea de procesos de nucleación, crecimiento, adsorción y/o aglomeración. Los productos son generalmente especies insolubles formadas en condiciones de alta sobresaturación. En este proceso, la nucleación es un paso clave, y se formará un gran número de partículas pequeñas. Los procesos secundarios, como la maduración de Ostwald y la agregación, afectan drásticamente al tamaño, la morfología y las propiedades de los productos [14].

El sol-gel es un método para producir materiales sólidos a partir de pequeñas moléculas. En este procedimiento químico, el sol (o la solución) evoluciona gradualmente hacia la formación de un sistema difásico similar a un gel que contiene tanto una fase líquida como una fase sólida, cuyas morfologías van desde partículas discretas hasta redes poliméricas continuas. Se pueden formar polvos cerámicos ultrafinos y uniformes por precipitación.

Las técnicas asistidas por microondas proporcionan un mejor control de ingeniería sobre la separación de las etapas de nucleación y crecimiento de la síntesis de nanomateriales cuando la reacción se inicia desde la temperatura ambiente. El calentamiento asistido por microondas podría proporcionar cierta selectividad en la activación de los materiales precursores de los nanomateriales, lo que es importante para la escalabilidad.

En la síntesis asistida por microondas las reacciones químicas suelen ser más rápidas que los métodos tradicionales de calentamiento por convección y tienen un alto rendimiento y menos productos secundarios. Los reactores de microondas proporcionan un excelente control sobre la mezcla de la reacción, soportando altas temperaturas y presiones, y demuestran la reproducibilidad de una reacción a otra. La síntesis por microondas tiene el potencial de calentar selectivamente el disolvente o las moléculas precursoras para la preparación de nanomateriales [14].

En la figura 1.1 se aprecia el principio de síntesis de nanopartículas por las técnicas de bottom-up y top-down.

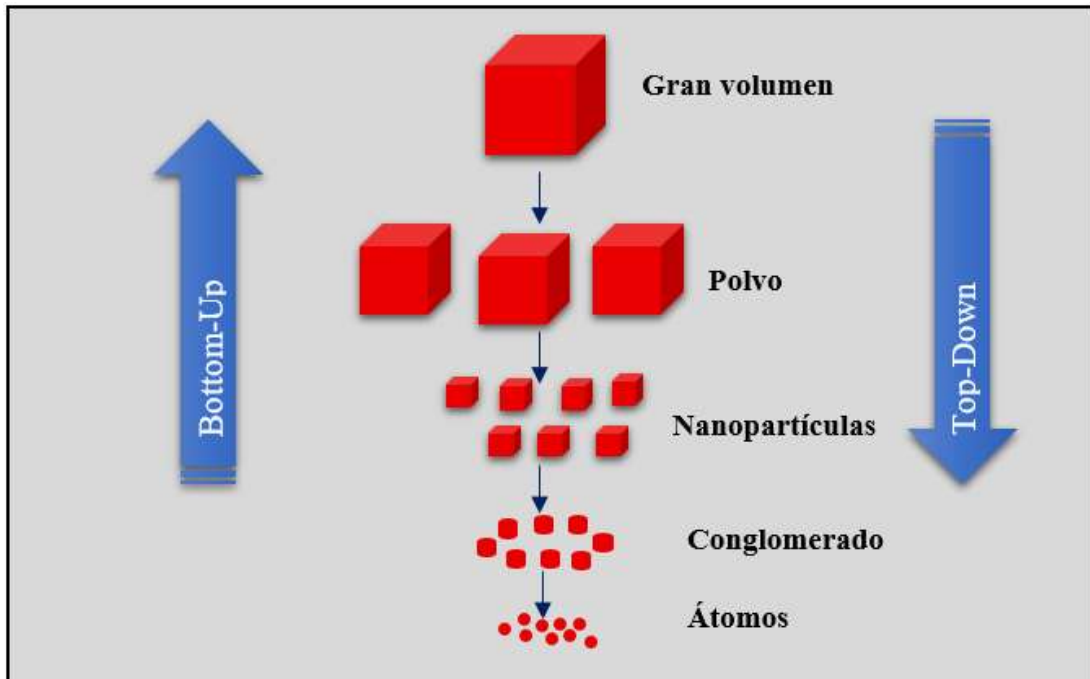


Figura 1.1 Métodos de síntesis de nanopartículas

1.3 Método de obtención de nanopartículas por microemulsión

La técnica de las reacciones químicas en microemulsiones para producir nanopartículas tiene ya 20 años de historia a sus espaldas, pero los mecanismos para controlar el tamaño final y la distribución de tamaños aún no son bien conocidos.

El conocimiento del mecanismo es un paso crucial para ampliar las aplicaciones potenciales de esta técnica. Actualmente existe un gran interés por las nanotecnologías y el desarrollo de métodos sencillos y reproducibles para sintetizar nanomateriales ha atraído el interés de muchos investigadores. El método de microemulsión es un buen candidato para este fin. Las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables compuestos por dos líquidos inmiscibles (normalmente, agua y aceite) y un surfactante. Las gotas de agua en aceite (W/O) o de aceite en agua (O/W) se estabilizan mediante surfactantes cuando se utilizan pequeñas cantidades de agua o aceite, respectivamente. El tamaño de las gotas puede controlarse con gran precisión simplemente cambiando la

relación $R = [\text{agua o aceite}] / [\text{surfactante}]$ en el rango de los nm. Estas nanogotas pueden utilizarse como nanorreactores para llevar a cabo reacciones químicas. Inicialmente se suponía que estas nanogotas podían utilizarse como plantillas para controlar el tamaño final de las partículas, sin embargo, las investigaciones llevadas a cabo en los últimos años han demostrado que, además del tamaño de las gotas, hay otros parámetros que desempeñan un papel importante en la distribución del tamaño final [15].

1.4 Características de las micelas inversas

Las micelas inversas se forman una vez que el surfactante entra en contacto con otra fase que les permita tener una interacción de tipo física. En la figura 1.2 los círculos representan los grupos de cabeza de los tensoactivos, mientras que las líneas discontinuas representan los grupos de cola no polares que se extienden hacia fuera en la fase no polar.

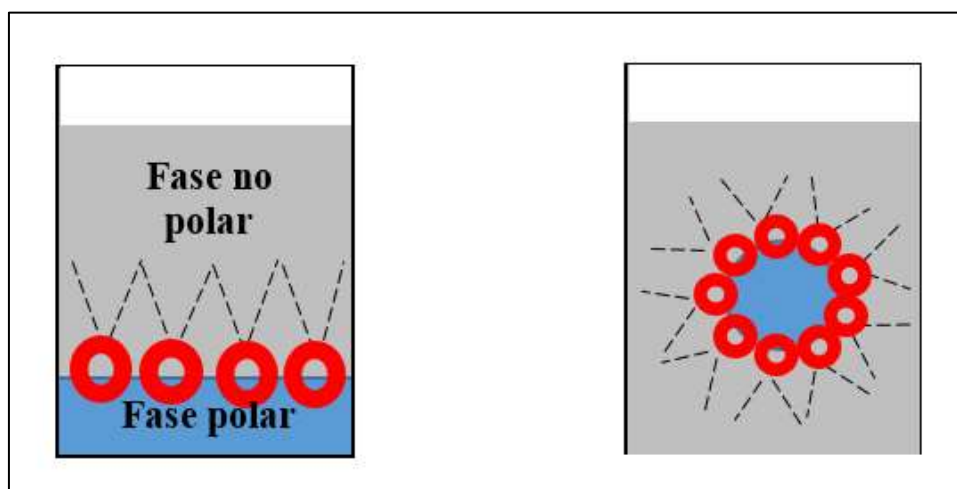


Figura 1.2 Representación de la formación de micelas inversas.

Debido a los parámetros del DBSS (es decir, el volumen de la cabeza, la longitud de la cola y el área de la sección transversal), las micelas inversas formadas por el DBSS son esféricas, ideales para mostrar efectos de confinamiento tridimensional. La forma esférica de la reserva de agua minimiza la superficie interfacial entre el agua y la fase no polar, asegurando que la mayoría de las moléculas de agua se estabilicen dentro del núcleo de la reserva. La longitud y la forma cónica de los grupos de cola facilitan un alto grado de interacción con los disolventes de cadena recta, como el 1- hexanol, lo que permite una

solubilidad muy alta del DBSS en el disolvente y obliga a las gotitas de agua unidas al surfactante a dispersarse uniformemente.

Debido a su pequeño tamaño, las micelas inversas están sujetas al movimiento browniano. Las colisiones constantes entre las micelas y el intercambio espontáneo de solutos dan lugar a una distribución de Poisson de los solutos a lo largo de las dispersiones micelares [1].

Como resultado de estos procesos de intercambio, se pueden sintetizar precipitados de tamaño limitado a través de la precipitación simple. Dado que los precursores aquí utilizados son iónicos y altamente solubles en agua, se dispersan fácilmente dentro de los confines de las micelas inversas, utilizando esencialmente las micelas como reactores para restringir el tamaño y la forma de las partículas, como se describe en la Figura 1.3.

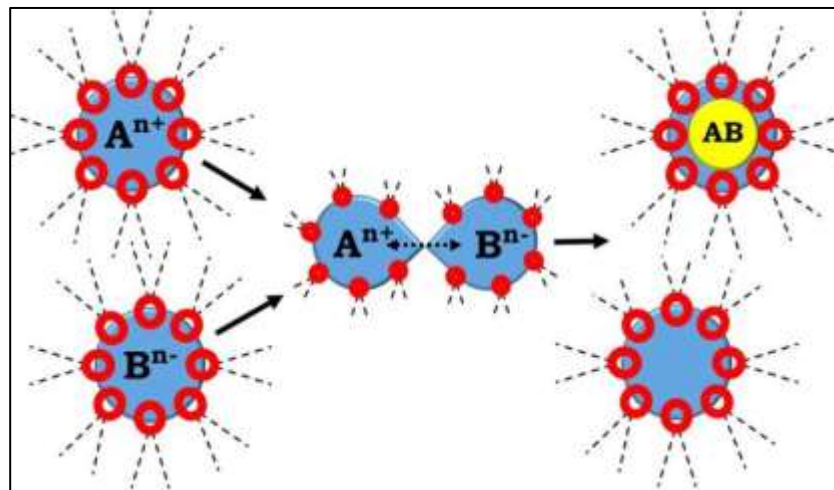


Figura 1.3 Formación de precipitados de tamaño limitado iniciada por colisiones entre micelas inversas cargadas de precursores.

El tamaño del núcleo acuoso de la micela, denominado "pool de agua", viene dictado por la relación entre las concentraciones de agua y dodecilsulfonato de sodio en el disolvente no polar (tolueno).

La inestabilidad inherente a las nanopartículas se debe a las grandes diferencias de energía potencial entre los átomos de la superficie y del núcleo. Mientras que los átomos del núcleo de una partícula están totalmente saturados, los átomos de la superficie están

insaturados y, por tanto, su energía potencial es mayor. Las condiciones del sistema son termodinámicamente favorables para la maduración de Ostwald, un proceso exotérmico en el que las partículas más pequeñas tienden a fusionarse con las más grandes para minimizar la fracción de átomos de la superficie. Incluso dentro de los límites de una micela inversa, la aleatoriedad de este proceso produce amplias variaciones en el tamaño de las partículas. Sin embargo, si una concentración suficiente de ligando está presente en la piscina de agua, la unión del ligando a la superficie de la partícula (pasivación) puede competir cinéticamente con la maduración de Ostwald para permitir la estabilización de las partículas de tamaño nanométrico, si el cambio en la entalpía de la interacción partícula/ligando excede la de la interacción partícula/partícula. La pasivación también reduce la distribución del tamaño de las partículas, lo que permite obtener productos más monodispersos.

1.5 Mecanismo de formación en microemulsión

La idea principal de la técnica de microemulsión es muy sencilla: se introducen dos reactivos (A y B) en dos microemulsiones idénticas. Tras mezclar ambas microemulsiones, las gotas chocan e intercambian los reactivos. A continuación, la reacción puede tener lugar dentro de los nanorreactores (véase la figura 1.4 A)). Se han empleado diferentes variaciones de este procedimiento. Por ejemplo, uno de los reactivos puede introducirse en solución en una microemulsión que lleva el otro reactivo; o puede añadirse directamente a las microemulsiones como sólido, líquido o gas (véase la Figura 1.4 B)). El método de síntesis más utilizado es el uso de dos microemulsiones similares que contienen los reactivos. En este caso, los diferentes pasos del mecanismo se muestran en la Figura 1.5. Dado que los diferentes parámetros que intervienen en el mecanismo son cruciales para la distribución final del tamaño de las partículas, discutiremos cada uno de ellos por separado.

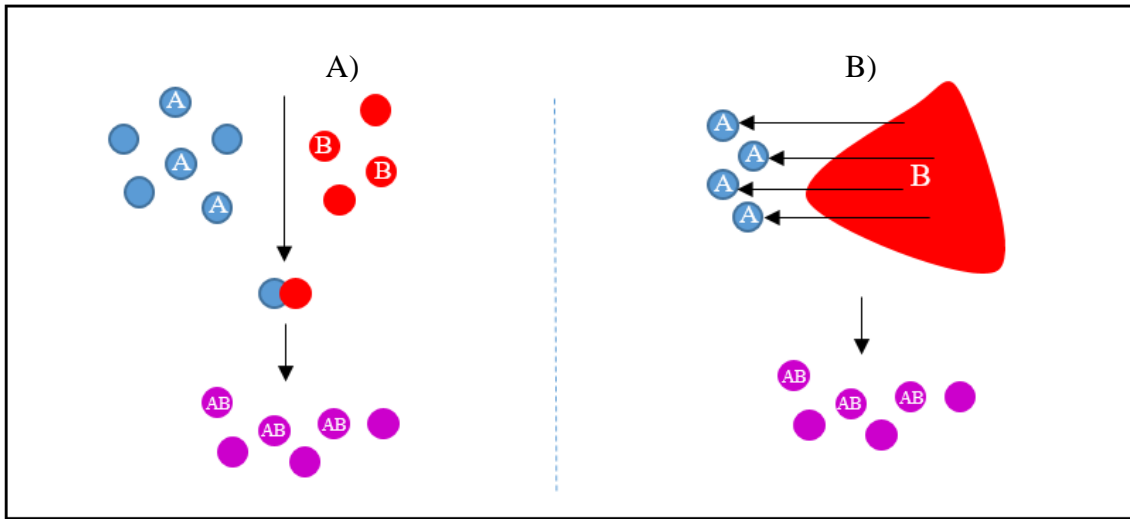


Figura 1.4 Técnicas de microemulsión: A) Mezclar dos microemulsiones que contienen los reactivos. B) Añadir uno de los reactivos a la microemulsión que contiene el otro reactivo.

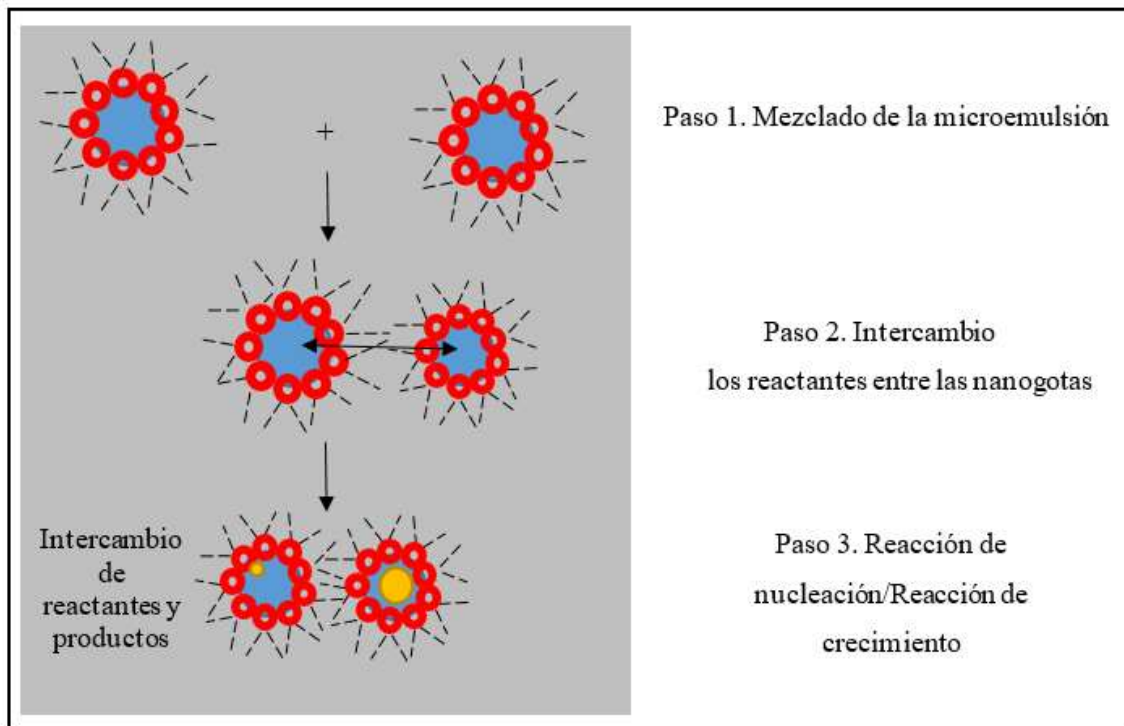


Figura 1.5 Mecanismo de formación de nanopartículas en microemulsiones.

1.6 Intercambio de material intermicelar

Para discutir esta influencia tenemos que distinguir dos casos dependiendo de la relación entre la tasa de intercambio intermicelar k_{ex} y la tasa de reacción k_r :

1. $k_{ex} / k_r \gg 1$

En este caso, cada gota se comporta como un pequeño trozo de una reacción a gran escala, ya que todos los reactantes se distribuyen estadísticamente dentro de las gotas desde el principio. Entonces, la reacción procede de forma similar a como lo hace en el gran volumen. Para obtener partículas pequeñas y monodispersas es necesario que los procesos de nucleación y crecimiento estén bien separados para producir un estallido de núcleos. En este caso, el intercambio de materiales no desempeña un papel importante en la formación de partículas y deben considerarse los mismos parámetros que controlan la reacción en el gran volumen.

2. $k_{ex} / k_r \ll 1$

En este caso, el intercambio de material intermicelar es el paso determinante en la formación de partículas. El intercambio de material tiene lugar siguiendo el mecanismo mostrado en la Figura 1.6. Las gotas de la microemulsión colisionan y forman dímeros transitorios (pares de encuentro) siendo este un proceso controlado por la difusión. Para gotas no cargadas de radio r y coeficiente de difusión D , la constante de la tasa de encuentro k_{en} , (ver Figura 1.6), puede ser estimada por la ecuación de Smolochowski [16]:

$$k_{en} = 16\pi ND r = \frac{8000 RT}{3\eta}$$

Siendo:

N: el número de Avogrado = 6.022×10^{23} moléculas

R: la constante de los gases = $8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{mol} \cdot \text{K}$

T: la temperatura absoluta (K)

η : la viscosidad del medio (Pa·s)

Es interesante observar que el valor de k_{en} puede ser muy inferior que k_{en}° (en varios órdenes de magnitud) si las gotas están cargadas. La formación del par de encuentro puede ser seguida por otro proceso en el que las gotas se fusionan. Este es un proceso lento porque necesita la apertura de las paredes micelares y la inversión de la curvatura de la película de surfactante. Por lo tanto, dependerá de la flexibilidad de la película (f) y, hasta ahora, no existe ninguna teoría a partir de la cual se pueda estimar esta constante de velocidad.

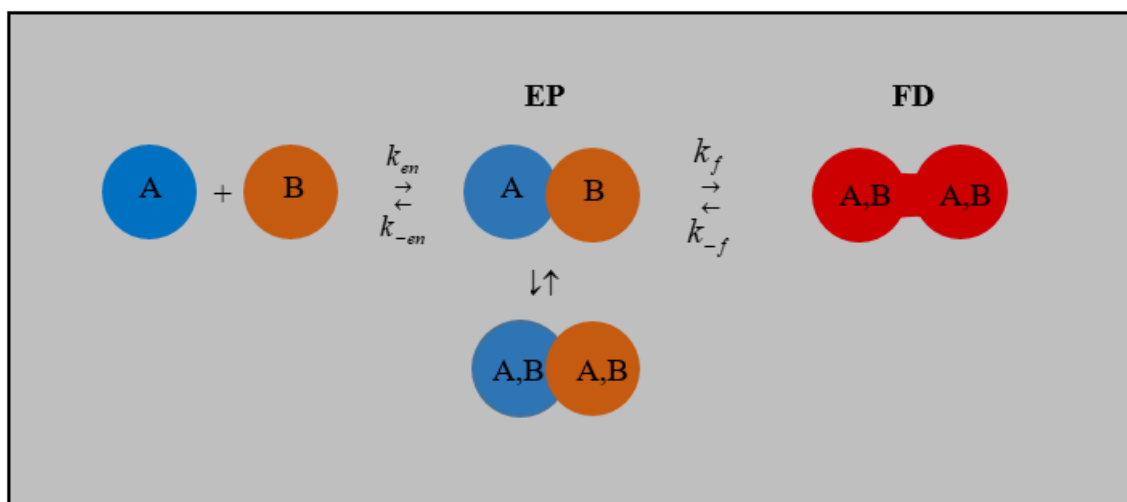


Figura 1.6 Mecanismo del intercambio de material. EP: par de encuentro. FD: dímero difuso [16].

La constante de velocidad global k_0 , es dada entonces por: $k_0 = k_{en} \cdot k_f$. El intercambio de material puede tener lugar durante el par de encuentro o en el dímero fusionado. En el primer caso el intercambio de material sólo es posible si se abre un canal a través de la bicapa de surfactantes que se crea entre ambas gotas (véase la figura 1.7). El canal sólo se crearía si la película de surfactante está distorsionada por la presencia de especies que se disuelven en la capa de empalizada (co-surfactantes, etc.).

La tasa de permeabilidad a través del canal dependería en gran medida del material: un ion voluminoso y muy cargado apenas cruzará el canal, mientras que una molécula pequeña y neutra lo hará más fácilmente. Ambos factores pueden tenerse en cuenta introduciendo en la tasa de encuentro un factor γ (distorsión de la película, material) que dependería del tipo de material intercambiado y de la distorsión de la película: $k_{ex} =$

$\gamma \cdot k_{en}$. Además, el tiempo de encuentro, $\tau = 1/k_{en}$ tiene que ser lo suficientemente grande como para permitir el intercambio de material.

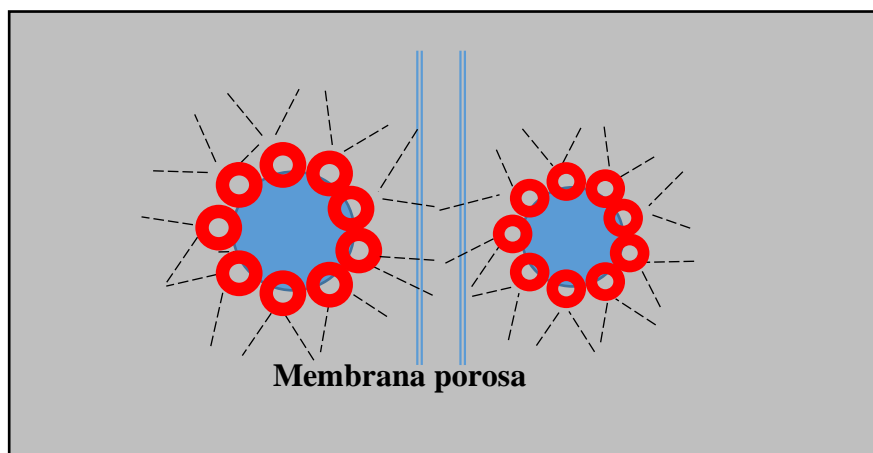


Figura 1.7 Canal a través de la bicapa de surfactantes.

El mecanismo de intercambio implicado en una determinada síntesis en microemulsiones puede deducirse de la tasa de intercambio y de la dependencia de esta tasa de las especies de intercambio. Cuando la tasa de intercambio está cerca del límite de la tasa de difusión-encuentro y esta tasa de intercambio depende del tipo de especies intercambiantes, el mecanismo de intercambio implicado pasa por el encuentro-par. En el caso contrario, el intercambio tiene lugar en el dímero fusionado.

1.7 Fracción de volumen de las gotas

Cuando la fracción de volumen de las gotas aumenta, la interacción entre ellas es cada vez más importante. Dependiendo de la flexibilidad de la película de surfactante, se pueden formar conglomerados de gotas (en películas rígidas, como el dioctilsulfocinato de sodio (AOT)) o estructuras bicontinuas debido a las interacciones atractivas entre las gotas. Cuando se forman conglomerados de gotas y la concentración de reactivos es baja, el intercambio de material entre los conglomerados es más lento que el intercambio entre las gotas individuales, porque aumentan tanto la distancia media entre los reactivos como el número de paredes que deben atravesar los reactivos.

La reducción de la constante de la tasa de intercambio viene dada aproximadamente por el número de paredes que hay que superar, tal y como han

comprobado Gebicki y colaboradores. Para un conglomerado fractal con un radio de giro R_g , el número de paredes viene dado por: $N^{1/D_f} R_g / d$, donde d es el diámetro de las gotas, N el número de gotas del conglomerado y la dimensión fractal del mismo.

1.8 Flexibilidad de la película

La flexibilidad de la película depende del tipo de surfactante, co-surfactante y aceite utilizados, así como del tamaño de las gotas. Desde un punto de vista termodinámico, la flexibilidad de la película aumenta al acercarse al límite superior de las microemulsiones debido al aumento de la diferencia entre la curvatura natural y la curvatura real de la película de surfactante.

La flexibilidad de la película desempeña dos funciones importantes en el mecanismo que controla el tamaño de las partículas: en primer lugar, está relacionada con el mecanismo de intercambio de materiales, como se ha señalado anteriormente. En segundo lugar, está relacionado con el mecanismo de estabilización de las partículas. Una vez que la partícula se ha formado en el interior de una gota, son posibles dos mecanismos de estabilización diferentes en función de la flexibilidad de la película. En el caso de las películas de surfactantes muy flexibles, Pileni y col. [1], han propuesto el mecanismo que se muestra en la Figura 1.8 A). En primer lugar, la partícula se acerca a la interfaz de la gota y parte de las moléculas de surfactante se adsorben en la partícula saliendo de la gota. Este proceso de primer orden requiere una inversión de la curvatura de la película y, por tanto, se ve favorecido a altas flexibilidades.

Para las películas rígidas, Rivadulla y col. [17] han propuesto otro mecanismo activado por las colisiones de las gotas, como se muestra en la Figura 1.8 B). En este caso, toda la película de gotas de surfactante puede adsorberse en la partícula mediante un mecanismo de "implosión" de segundo orden, cuando se produce una colisión con una gota vacía.

Este mecanismo se ve favorecido cuando el tamaño de la partícula y el de la gota son similares y puede distinguirse claramente del otro porque la adsorción del surfactante sobre las partículas es mayor. Cuando la película es muy flexible, la película de surfactante

es capaz de ajustarse al tamaño de la partícula durante el crecimiento. En consecuencia, en este caso se obtienen partículas mucho más grandes que el tamaño de la gota.

Un corolario interesante de esta discusión es que la tasa de intercambio entre especies hidrofóbicas en gotas de aceite dispersas en una microemulsión O-W estabilizada por un surfactante iónico debería disminuir con el aumento de la temperatura. Las gotas de microemulsión O-W poseen películas interfaciales de surfactante con curvatura positiva. Si el proceso de intercambio procede por un mecanismo de fusión, la fusión de las gotas de O-W requeriría la formación de regiones de curvatura local negativa. Dado que el aumento de la temperatura favorece la curvatura positiva, se espera que la barrera energética para la fusión en este caso aumente con el aumento de la temperatura. El aumento de la temperatura también incrementa el grado de disociación del contraión para las gotas cargadas, lo que también llevaría a un aumento de las interacciones electrostáticas repulsivas entre las gotas. Ambos efectos darían lugar a una disminución de la tasa de intercambio con el aumento de la temperatura [16].

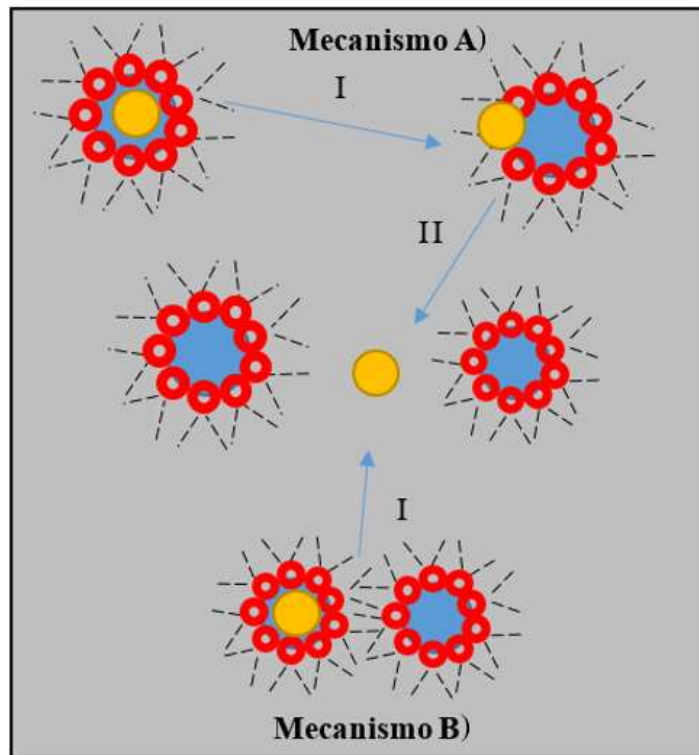


Figura 1.8 Mecanismos de estabilización de nanopartículas según Pileni y Rivadulla [10].

1.9 Maduración

Se han realizado muchos estudios sobre diferentes mecanismos de crecimiento, envejecimiento o maduración en el gran volumen. Un proceso particular de engrosamiento que debe considerarse en las microemulsiones es la maduración de Ostwald. El tamaño de las partículas cambia por solubilización y condensación del material. La teoría de la maduración asume que las partículas más grandes crecerán por condensación del material, procedente de las partículas más pequeñas que se solubilizan más que las más grandes. En las microemulsiones, este crecimiento sólo puede tener lugar mediante el mecanismo de dímeros fundidos, debido al gran tamaño del material intercambiado (Figura 1.9).

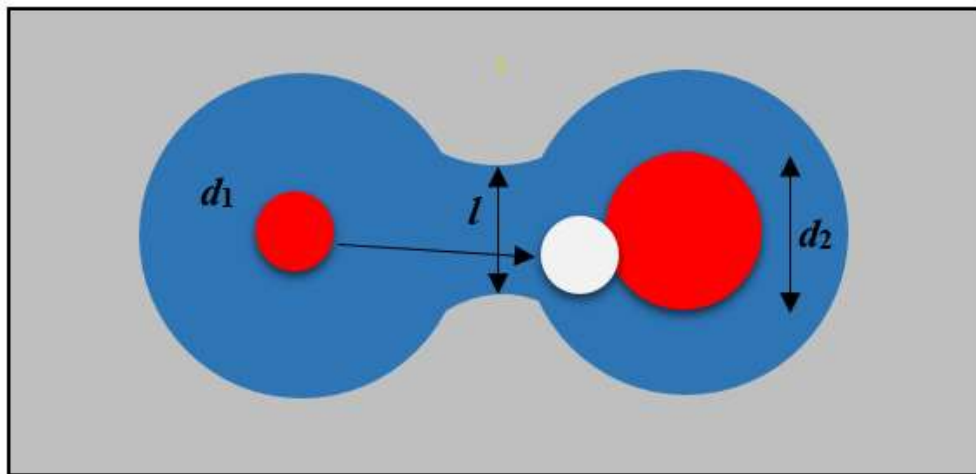


Figura 1.9 Mecanismo de maduración en un dímero fusionado

La flexibilidad de la película de surfactante alrededor de las gotas gobierna tanto la facilidad para formar canales de comunicación de las gotas que colisionan como el tamaño de estos canales. Por lo tanto, una pequeña nanopartícula formada en el interior de una gota, puede ser transferida o no a otra que lleve una partícula mayor, dependiendo de la relación de tamaño entre la pequeña partícula y el canal interdrogativo. Por lo tanto, la flexibilidad de la película de surfactante desempeña un papel fundamental en la contribución a la maduración del proceso de crecimiento.

1.10 Influencia del agente reductor en el tamaño de nanopartículas

Los métodos convencionales de síntesis de nanopartículas son físicos y químicos; los físicos incluyen la evaporación y la ablación por láser, mientras que los químicos implican la reducción de una sal con agentes reductores como el NaBH_4 . En la actualidad, existe una necesidad creciente de sintetizar nanopartículas de forma ecológica, rentable y segura. Los protocolos de síntesis empleados anteriormente han utilizado productos químicos tóxicos y/o inflamables, que pueden tener efectos secundarios indeseables en algunas aplicaciones, por ejemplo, en medicina, y también plantean problemas medioambientales. Por ello, los investigadores están explorando nuevos métodos de síntesis.

El tamaño y la distribución de nanopartículas metálicas varían significativamente con los tipos de agentes reductores usados en la síntesis. En general, una reacción fuerte de reducción promueve una rápida velocidad de reacción y favorece la formación de nanopartículas más pequeñas [18].

Un agente reductor débil induce velocidades de reacción lentas lo que favorece partículas relativamente más grandes. Sin embargo, una velocidad lenta de reacción puede resultar ya sea en una distribución más amplia o en una más estrecha. Si la reacción es lenta y se fomenta la formación de nuevos núcleos o núcleos secundarios, será obtenida una distribución amplia en el tamaño de la nanopartícula.

Por otro lado, si no ocurre una nueva nucleación o una secundaria, una reducción lenta induciría a un crecimiento limitado por difusión, dado que el crecimiento de los núcleos sería controlado por la disponibilidad de los átomos cerivalentes [19].

Las técnicas de síntesis de nanopartículas metálicas implican esencialmente una reducción de los iones metálicos para convertirlos en nanopartículas. Los agentes reductores proceden de fuentes naturales y sintéticas. Los métodos químicos implican la aplicación de agentes comerciales que no son saludables ni respetuosos con el medio ambiente, por lo que se necesitan métodos verdes. Los métodos de síntesis verdes implican la reducción de iones metálicos utilizando extractos vegetales o fitoconstituyentes y microorganismos como bacterias, levaduras y hongos. Se ha comprobado que estos

métodos son rentables, más eficaces y eliminan la aplicación de productos químicos peligrosos. Los fitoconstituyentes que intervienen en la síntesis de las nanopartículas metálicas son ricos en polioles y antioxidantes, que además de las propiedades reductoras, ofrecen una estabilización de las nanopartículas formadas. Además, el tamaño de las nanopartículas también puede controlarse en función del mecanismo del agente reductor que interviene en ellas. La presente revisión es un intento de destacar los métodos de síntesis de nanopartículas metálicas con una mención especial a las aplicaciones de diversos antioxidantes naturales en su síntesis [20].

1.11 Agentes estabilizadores en la síntesis de nanopartículas

1.11.1 Surfactantes

Como informaron Aiad y col., el aumento de la longitud de la cadena alquílica hidrofóbica da lugar a un menor tamaño de las partículas y a una mayor dispersión. El surfactante catiónico tiene un grupo de cabeza cargado positivamente, lo que conduce a una interacción más fuerte con las nanopartículas; la longitud de la cadena hidrofóbica forma un obstáculo estérico alrededor de las nanopartículas y, por lo tanto, puede proteger las nanopartículas de la agregación y actuar como un mejor estabilizador [21]. Hoy en día, es cada vez más común el uso de tensoactivos como ligandos para mejorar el control de la forma y las tasas de agregación durante el crecimiento de las nanopartículas y el uso de tensoactivos Gemini basados en aminoácidos naturales como agentes estabilizantes de nanopartículas tiene ventajas, como ser ecológicos biodegradables, no tóxicos y solubles en agua, lo que los hace atractivos para diversas aplicaciones [22].

1.11.2 Extractos de plantas como estabilizadores de nanopartículas

Los tres pasos principales en la preparación de nanopartículas que deben evaluarse desde la perspectiva de la química verde son la elección del medio disolvente utilizado para la síntesis, la elección de un agente reductor benigno para el medio ambiente y la elección de un material no tóxico para la estabilización de las nanopartículas. La mayoría de los métodos de síntesis descritos hasta la fecha dependen en gran medida de los disolventes orgánicos. Esto se debe principalmente a la hidrofobicidad de los agentes de recubrimiento utilizados [23].

Los agentes de recubrimiento son de suma importancia como estabilizadores que inhiben el crecimiento excesivo de las nanopartículas y evitan su agregación/coagulación en la síntesis coloidal. Los ligandos de recubrimiento estabilizan la interfaz donde las nanopartículas interactúan con su medio de preparación. Las características estructurales específicas de las nanopartículas se atribuyen al recubrimiento de su superficie. Estos agentes estabilizadores desempeñan un papel clave en la alteración de las actividades biológicas y la perspectiva medioambiental. Los efectos esteéricos de los agentes de recubrimiento adsorbidos en la superficie de las nanopartículas son los responsables de estos cambios en las características fisicoquímicas y biológicas [24].

La fabricación de nanopartículas utilizando extractos de plantas como potenciales agentes de recubrimiento y reducción se conoce a menudo como síntesis verde. Los extractos de las hojas, los frutos, las raíces y las semillas de las plantas pueden influir en las propiedades de las nanopartículas formuladas, mejorando su funcionalidad de forma óptima para las aplicaciones biomédicas [25].

Estas moléculas biológicas de origen vegetal actúan como agentes reductores y se someten a un ensamblaje muy controlado que las hace aptas para la síntesis de nanopartículas metálicas [26].

Restrepo y col., sintetizaron nanopartículas de plata de forma esférica con dimensiones de 20-50 nm utilizando extracto de hoja de *Acalypha hispida*. La reducción de los iones de plata se realizó mediante este extracto en 10 min [27].

Selvaraj Raja y col., obtuvieron nanopartículas de plata sintetizadas utilizando el extracto del fruto de *M. charantia* como agente reductor y de recubrimiento producen nanopartículas esféricas y estables de tamaño < 16 nm en las que el flavonoide actúa como agente reductor y la proteína como estabilizador durante la síntesis [28].

1.12 Revisión de la especie *Opuntia ficus-indica* como fuente de agentes reductores

Opuntia spp. es uno de los géneros más diversos y ampliamente distribuidos en América, pero la mayor riqueza de especies silvestres se encuentra en México, ya que se han observado al menos 126 especies con diferentes grados de domesticación.

Las plantas *Opuntia* producen tallos comestibles conocidos como almohadillas, vegetales, cladodios, nopales o pencas. La parte joven y tierna del tallo del cactus, los cladodios jóvenes o "nopalitos", se consume frecuentemente como verdura en ensaladas, mientras que el fruto del nopal se consume como fruta fresca. México e Italia son los principales países productores y consumidores, de las aproximadamente 590 000 ha cultivadas en el mundo, México representa el 70 % e Italia el 3.3 %. En condiciones óptimas, la producción anual en México puede alcanzar las 350 000 toneladas [29].

1.13 Composición química de los cladodios

Las *Opuntia* spp. tienen un alto valor nutricional, principalmente debido a su contenido en minerales, proteínas, fibra dietética y fitoquímicos. La tabla 1.1 indica la composición química de algunas especies silvestres y domesticadas (*O. ficus-indica*). El principal constituyente de los cladodios de *O. ficus-indica* es el agua (80-95 %), seguido de los carbohidratos (3-7 %), las fibras (1-2 %) y las proteínas (0.5-1 %).

Los cladodios de *Opuntia* spp. también son ampliamente conocidos por sus materiales fuertemente viscosos y polisacáridos hidrofílicos de gran peso molecular debido a su gran capacidad para absorber y retener agua.

Tabla 1.1 Composición química de algunas especies domesticadas de nopal.

Especies	Composición (%)				Ácidos fenólicos	Flavonoides
	Proteínas	Grasa	FC	Cenizas		
O.	11.2	0.73	7.3	12.6	56.8	18
O.	11	0.8	6.5	15.1	33.4	17.1
<i>O. megacantha</i> ^a	10.7	0.69	6.5	13.6	44.7	16.8
<i>O. albicarpa</i> ^a	11.6	0.75	6.5	13.2	40.8	17.2
<i>O. ficus-indica</i> ^a	11.2	0.69	5.9	14.4	40.1	19.4
<i>O. humifusa</i> ^b	4.7	1.25	50.3	2	—	—

^a[30];^b[31]; mmol de ácido gálico/g muestra, d mmol de quercetina/g muestra, FC: fibra cruda.

Los contenidos de fibra dietética soluble y de calcio de los cladodios de *Opuntia* spp. se consideran elementos muy importantes para sus propiedades físicas, ya que el principal polisacárido de la pared celular consiste en pectina de bajo metoxilo [29].

1.14 Contenido total de fenoles y flavonoides en *Opuntia* spp.

Es bien sabido que la acumulación de metabolitos secundarios depende de factores bióticos y abióticos. La tabla 1.2 muestra el contenido de ácidos fenólicos y flavonoides presentes en las *Opuntia* spp. silvestres y domesticadas.

Tabla 1.2 La composición de *Opuntia* spp silvestres

Especie	Región	Tejido	Compuesto químico	Concentración
			Ácidos fenólicos totales	6.8-18 mgGAE/g DW
	México	Cladodios	Flavonoides totales	5.3-6.1 mgQE/g DW
			quercetina 3-O-rhamnosyl-(1-2)-[rhamnosyl-(1-6)]-glucósido	NC
<i>O. ficus-indica</i>	España	Cladodios	Ácidos fenólicos totales	128.18 mgGAE/g FW
	Italia	Fruta	Ácidos fenólicos totales	89.2 mgGAE/g DW
			Betacianinas totales	39.9 mg/100 g FW
	Portugal	Fruta	Glucósido de ácido ferúlico, ácido piscídico, isorhamnetinpentosilrutinosido, isorhamnetinpentosilglucósido, isorhamnetinpentosilrhamnósido	NC

[29]

Las propiedades beneficiosas de las *Opuntia* spp. están relacionadas con su contenido en compuestos químicos como minerales, polifenoles, vitaminas, ácidos grasos poliinsaturados y aminoácidos. *O. ficus-indica* es la especie más domesticada y estudiada, y varios informes describen los principales compuestos encontrados en los cladodios, las flores y los frutos, como en la tabla 1.2.

1.15 Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos son importantes antioxidantes ya que los radicales intermedios fenoxi (PO) son relativamente estables debido a la resonancia y actúan como terminadores de la ruta de propagación al reaccionar con otros radicales libres. Por otra parte, los grupos hidroxilos fenólicos pueden donar un átomo de hidrógeno o un electrón a un radical libre confiriendo actividades de eliminación de radicales. También amplían el sistema aromático conjugado para deslocalizar un electrón no apareado. Algunos compuestos fenólicos con grupos dihidroxi pueden conjugar metales de transición, impidiendo la formación de radicales libres inducidos por el metal [32].

El perfil fenólico de *Opuntia* es complejo, con más de 30 compuestos identificados en cladodios de diferentes especies, más de 20 en semillas y 44 compuestos en zumos. Los compuestos más comunes presentes en los tejidos de *Opuntia* de las especies silvestres y cultivadas incluyen kaempferol, quercetina, isorhamnetina y glucósidos de isorhamnetina. La quercetina 3-O-rhamnosyl-(1-2)-[rhamnosyl-(1-6)]-glucósido (figura 1.10) se detectó sólo en los cladodios de *O. ficus-indica*.

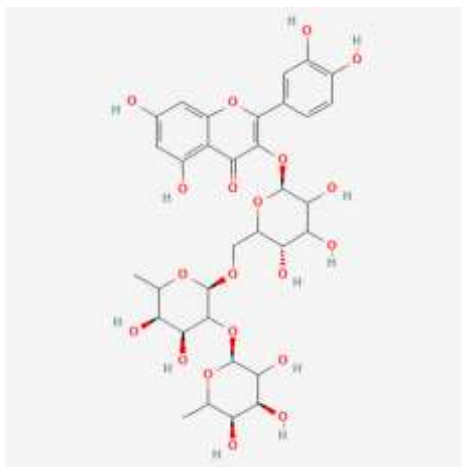


Figura 1.10 La quercetina 3-O-rhamnosyl-(1-2)-[rhamnosyl-(1-6)]-glucósido [33],
21

1.16 Capacidad antioxidante de los compuestos fenólicos

Los antioxidantes se definen como compuestos que pueden retrasar, inhibir o prevenir la oxidación de materiales oxidables al eliminar los radicales libres y disminuir el estrés oxidativo. El estrés oxidativo es un estado de desequilibrio en el que cantidades excesivas de especies reactivas de oxígeno y/o nitrógeno (ROS/RNS, por ejemplo, anión superóxido, peróxido de hidrógeno, radical hidroxilo, peroxinitrito) superan la capacidad antioxidante endógena, lo que conduce a la oxidación de una variedad de biomacromoléculas, como enzimas, proteínas, ADN y lípidos [34].

Desde los 90's, los compuestos fenólicos se han considerado potentes antioxidantes in vitro y se ha demostrado que son más potentes que las vitaminas C y E y los carotenoides. La relación inversa entre la ingesta de frutas y verduras y el riesgo de enfermedades asociadas al estrés oxidativo, como las enfermedades cardiovasculares, el cáncer o la osteoporosis, se ha atribuido en parte a los compuestos fenólicos.

Se ha propuesto que las propiedades antioxidantes de los compuestos fenólicos pueden estar mediadas por los siguientes mecanismos [32]:

- (1) Eliminación de especies radicales como ROS/RNS.
- (2) Supresión de la formación de ROS/RNS mediante la inhibición de algunas enzimas o la quelación de metales traza implicados en la producción de radicales libres.
- (3) Aumento o protección de la defensa antioxidante.

1.17 Aproximación del comportamiento antioxidante del mucílago de nopal en metales

Los compuestos fenólicos pueden actuar como eliminadores de radicales libres y quelantes de metales.

Los compuestos fenólicos (POH) actúan como receptores de radicales libres y rompedores de cadenas. Interfieren en la oxidación de los lípidos y otras moléculas

mediante la rápida donación de un átomo de hidrógeno a los radicales (R), como se ilustra en la ecuación 1.1:



Los radicales intermedios fenoxi (PO⁻) son relativamente estables debido a la resonancia y, por lo tanto, no es fácil iniciar una nueva reacción en cadena. Además, los radicales fenoxi intermedios también actúan como terminadores de la ruta de propagación al reaccionar con otros radicales libres, como se muestra en la ecuación 1.2:



Los compuestos fenólicos poseen una estructura química ideal para las actividades de eliminación de radicales libres porque tienen:

- Grupos hidroxilos fenólicos que son propensos a donar un átomo de hidrógeno o un electrón a un radical libre.
- Sistema aromático conjugado extendido para deslocalizar un electrón no apareado.

Se han establecido varias relaciones entre la estructura y el potencial de reducción:

1. En el caso de los ácidos fenólicos y sus ésteres, la actividad reductora depende del número de grupos hidroxilos libres en la molécula, que se vería reforzada por el impedimento estérico [35]. Los ácidos hidroxicinámicos resultaron ser más eficaces que sus homólogos del ácido hidroxibenzoico, posiblemente debido al efecto estabilizador arilo-radical del -CH=CH-COOH unido al anillo fenilo por resonancia [36].

2. En el caso de los flavonoides [37], los principales factores que determinan la capacidad de eliminación de radicales son:

(i) La estructura orto-dihidroxi en el anillo B, que tiene las mejores propiedades de donación de electrones y confiere mayor estabilidad a la forma radical y participa en la deslocalización de electrones.

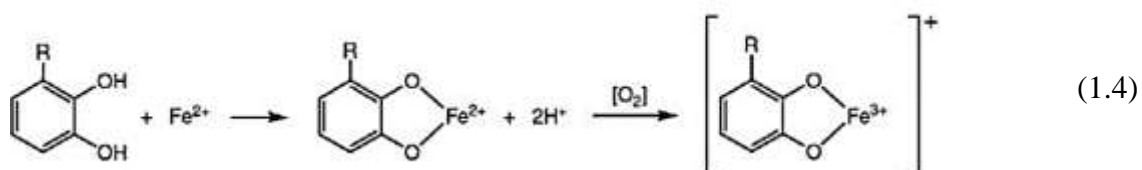
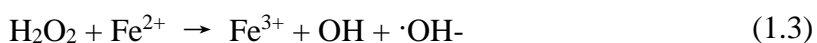
(ii) El doble enlace 2,3 con una función 4-oxo en el anillo C, que es responsable de la deslocalización de electrones desde el anillo B.

(iii) Los grupos 3 y 5-hidroxilos con la función 4-oxo en los anillos A y C, que son esenciales para el máximo potencial de barrido de radicales

(iv) El grupo 3-hidroxilo es importante para la actividad antioxidante. La 3-glucosilación reduce su actividad en comparación con las agliconas correspondientes.

Como propiedad antioxidante alternativa, algunos compuestos fenólicos con grupos dihidroxi pueden conjugar metales de transición, impidiendo la formación de radicales libres inducidos por el metal. Los iones metálicos redox activos, como el Cu^{+1} o el Fe^{2+} , interactúan con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a través de la química de Fenton (como se muestra en la reacción 1.3 a continuación) para formar radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que es el ROS más reactivo conocido, siendo capaz de iniciar reacciones en cadena de radicales libres al abstraer hidrógeno de casi cualquier molécula.

Los compuestos fenólicos con grupos catecolato y galato pueden inhibir la formación de radicales de oxígeno inducidos por metales, ya sea mediante la coordinación con el Fe^{2+} y la potenciación de la autoxidación del Fe^{2+} (como se muestra en la ecuación 1.4 a continuación), o la formación de complejos inactivos con Cu^{2+} , Fe^{2+} o Cu^{+1} con una interacción relativamente más débil [38]. La unión de los iones metálicos a la molécula del flavonoide puede ser grupos 3',4'-o-difenólicos en el anillo B, grupos 3,4 o 3,5-o-difenólicos, y las estructuras de cetol grupos 4-ceto, 3-hidroxi o 4-ceto, 5-hidroxi en el anillo C [39]. También se propuso que la actividad óptima de fijación de metales y antioxidante está asociada a las estructuras que contienen un grupo hidroxi-ceto (un 3-OH o 5-OH más un 4-C = O), así como un gran número de grupos catecol/gallol [40].



Teóricamente, estas dos acciones antioxidantes pueden provocar una reducción de las concentraciones en estado estacionario de radicales libres y especies oxidantes [32].

II. Metodología

En este capítulo se detalla el procedimiento para la síntesis de nanopartículas bimetalicas Ni:Fe en una relación molar de 1:1 a través del método de microemulsión de micelas inversas, utilizando el NaBH_4 y el mucílago de nopal como agentes reductores en dos síntesis distintas con la finalidad de observar si existen diferencias morfológicas y de tamaño entre el uso de un agente reductor natural contra un agente reductor comercial.

La metodología para la síntesis de las nanopartículas con el mucílago de nopal como reductor natural sigue el mismo mecanismo que al utilizar el NaBH_4 , se utilizaron las mismas condiciones de temperatura y agitación y los mismos equipos, con el fin de solo variar el agente reductor. En la figura 2.1 se resume el proceso de síntesis y caracterización de las nanopartículas.

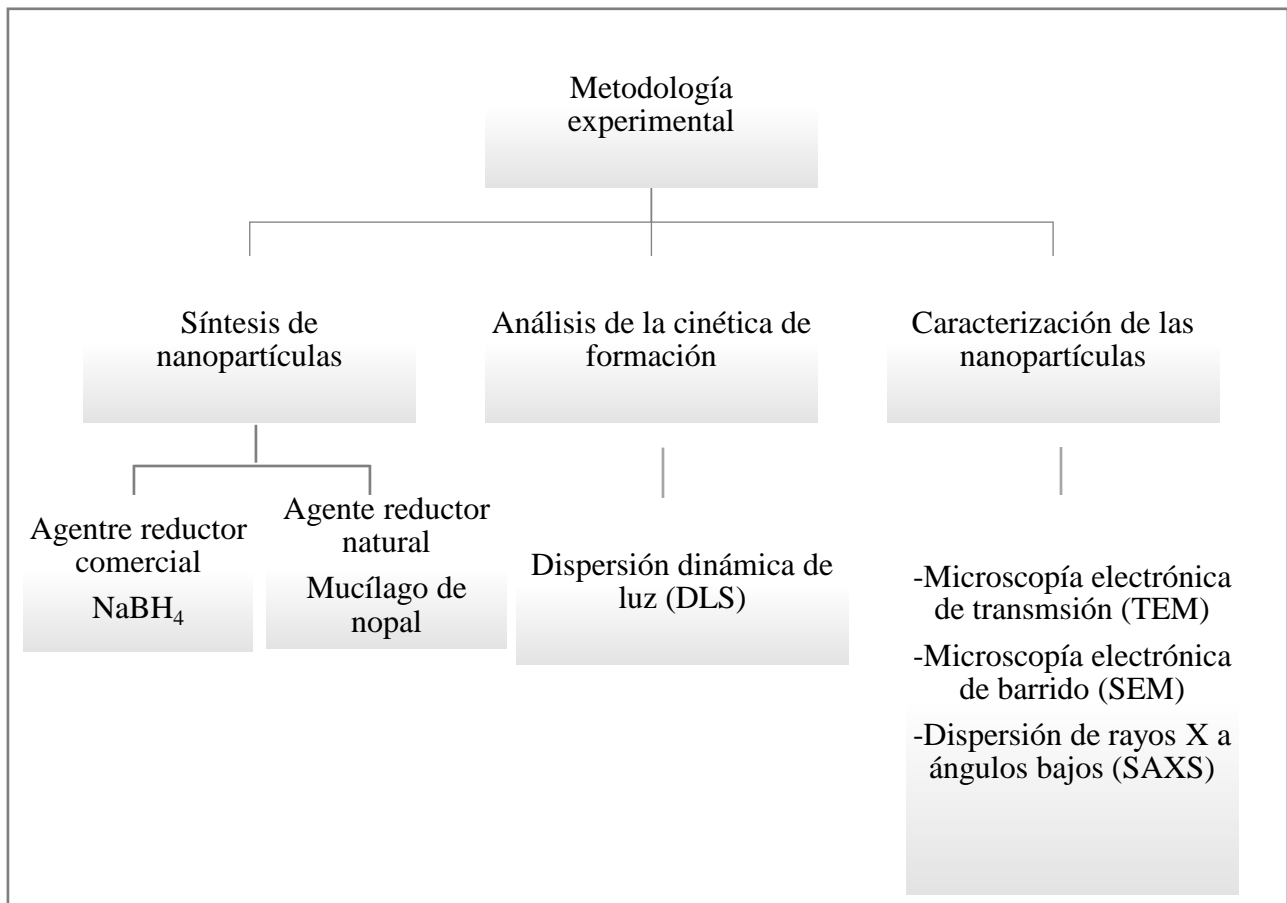


Figura 2.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas bimetalicas Ni:Fe 1:1

La tabla 2.1 proporciona la función que desempeña cada reactivo utilizado en el desarrollo de las nanopartículas de Ni:Fe.

Tabla 2.1 Función de los reactivos utilizados en el desarrollo de nanopartículas.

Reactivo	Función
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sal precursora
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sal precursora
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Dispersante
NaBH_4	Agente reductor comercial
Mucílago de nopal	Agente reductor natural
Dodecibencensulfonato de sodio (DBSS)	Surfactante
1- hexanol	Co-surfactante
Tolueno	Solvente
H_2O	Solvente

2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas Ni:Fe 1:1

Los reactivos utilizados fueron:

- Nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) con 98% de pureza. Marca: Sigma Aldrich®.
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con pureza del 98.5%. Marca: Sigma Aldrich®.
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Pureza: > 99 %. Marca: Fermont®.
- Borohidruro de sodio (NaBH_4). Pureza: > 98 %. Marca: Sigma Aldrich®.
- Dodecibencensulfonato de sodio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$). Pureza: 98%. Marca: Sigma Aldrich®.
- 1-Hexanol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$). Pureza: 98%. Marca: Sigma Aldrich®.
- Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Pureza: > 99.5 %. Marca: Meyer®.

2.2 Síntesis de nanopartículas Ni:Fe 1:1 con agente reductor comercial

El peso total de los metales fue de 1 g, para ello se realizaron los cálculos para obtener la cantidad necesaria de cada una de las sales metálicas.

El método de síntesis por microemulsión de micela inversa consistió en la mezcla de una solución A que se formuló de la siguiente manera:

Se mezcló el nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con 5 g de agua desionizada, a continuación, se adicionó el nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en una relación molar 1:1, se sometió a agitación magnética durante 10 min en cada adición, el color de la solución fue de un color verde oliva. Enseguida el ácido cítrico como agente dispersante se introdujo en la mezcla y pasados 45 min se adicionó el agente reductor borohidruro de sodio (NaBH_4) por goteo, hidratado con 5 g de agua desionizada. La relación molar del NaBH_4 fue de 0.5 respecto al contenido total del metal. La mezcla A se agitó por 30 min más y enseguida se adicionó por goteo a la solución B.

La solución B se formuló con el surfactante (DBSS), el co-surfactante (1-hexanol) y la fase continua (tolueno) en relación peso 1:0.5:7, se pesaron 10 g, 5 g y 70 g, respectivamente, como se muestra en el diagrama de la figura 2.2.

Las micelas inversas son formadas al adicionar por goteo la solución A con contenido acuoso-metálico a la solución B, la mezcla se agitó vigorosamente durante 120 min. Pasados los primeros 30 min se incrementó la temperatura a 50 °C y se mantuvo así los siguientes 90 min.

Al finalizar la etapa de agitación se separó la fase oleosa de la mezcla, cuyo contenido son las nanopartículas metálicas en las micelas. Para el monitoreo de la cinética de formación de nanopartículas se esperó un lapso 20 min para proceder al estudio del radio hidrodinámico. Para la medición del tamaño de partícula se reservó la mezcla durante 48 h hasta su análisis con el fin de que la fase oleosa pudiera estar libre, en la medida de lo posible, de surfactante.

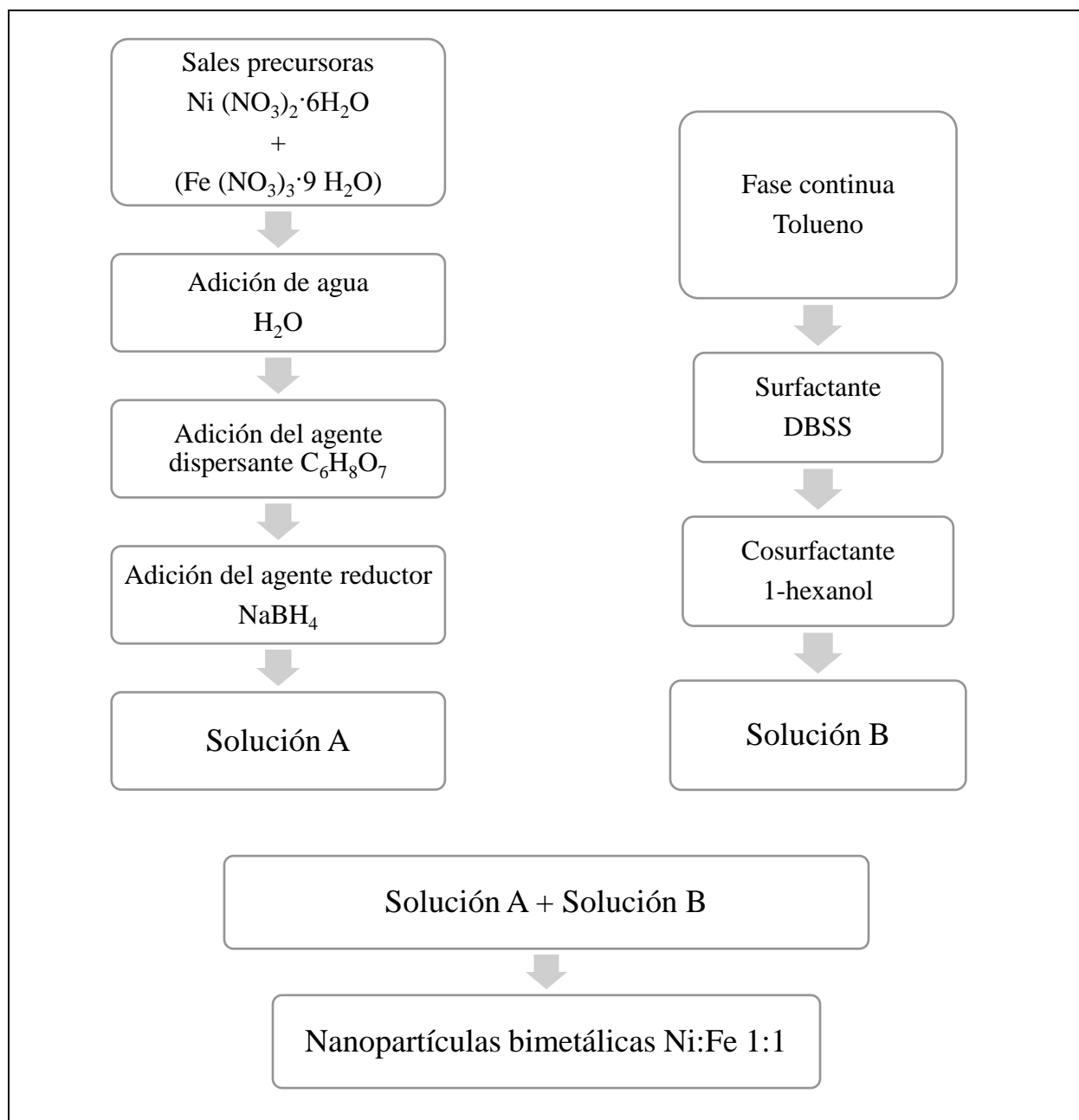


Figura 2.2. Síntesis de nanopartículas bimetálicas Ni:Fe 1:1 con agente reductor comercial.

En la figura 2.3 se observan las etapas de síntesis de la solución micelar, 1) la solución A del, 2) la solución B, 3) la mezcla de A y B en agitación y 4) la solución micelar al término de las 48 h de reposo.

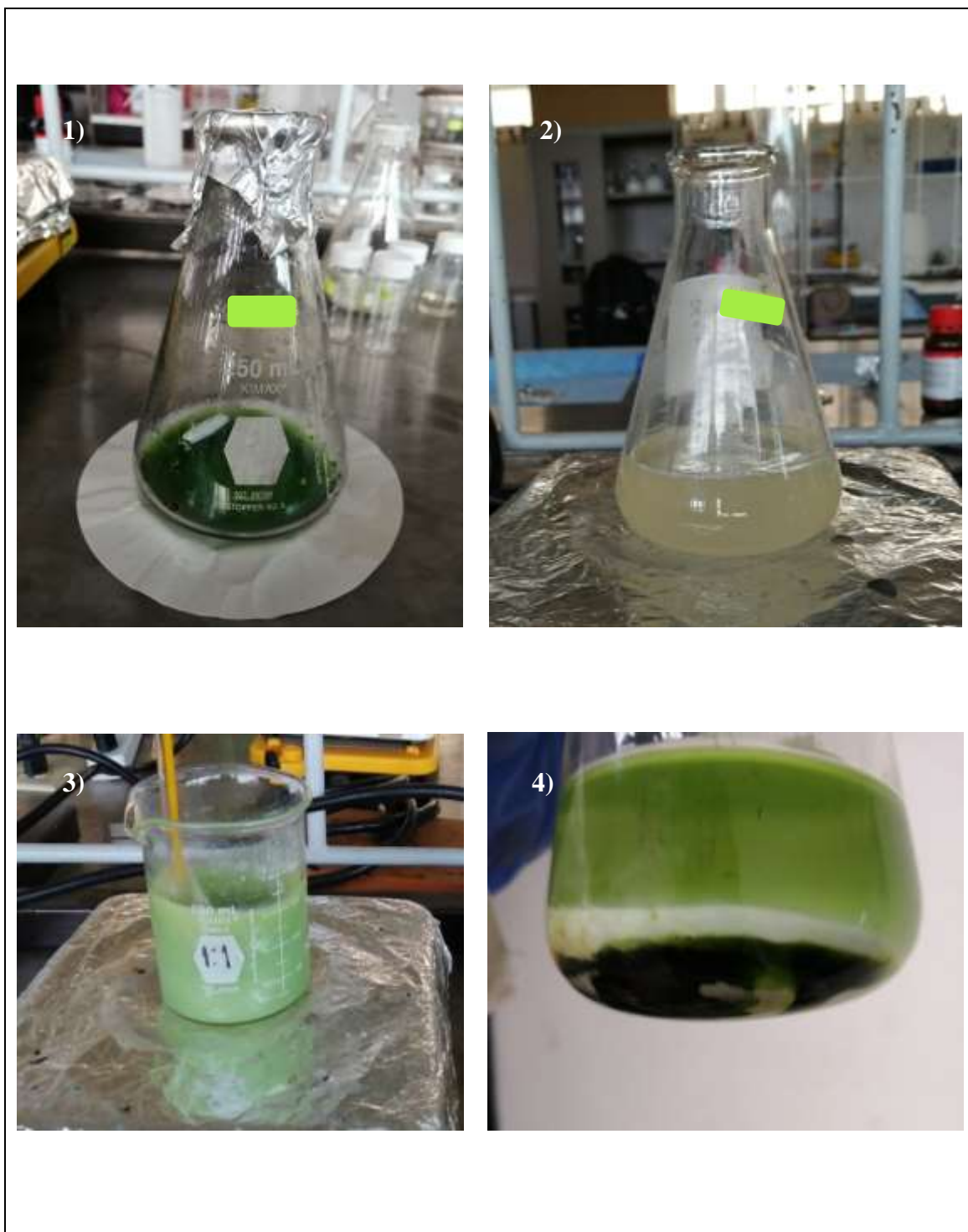


Figura 2.3 Etapas de la síntesis de nanopartículas Ni:Fe 1:1 con NaBH_4 como agente reductor comercial.

La reacción global ideal propuesta de la reducción del Ni se muestra en la ecuación 2.1 [41]:



La reacción global ideal propuesta de la reducción del Fe se muestra en la ecuación 2.2



2.3 Síntesis de nanopartículas Ni:Fe 1:1 con agente reductor natural

El método de síntesis por microemulsión de micela inversa consistió en la mezcla de una solución A que se formuló de la siguiente manera:

Se mezcló el nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con 5 g de agua desionizada, a continuación, se adicionó el nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en una relación molar 1:1, se sometió a agitación magnética durante 10 min en cada adición, el color de la solución cambió a un color verde oliva. Enseguida el ácido cítrico como agente dispersante se introdujo en la mezcla y pasados 30 min se adicionaron 2.9 g de mucílago de nopal como agente reductor natural. El nopal fue seleccionado de las plantas que se encuentran en la periferia del Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, ubicado en Avenida de las Bahías S/N, Parque Industrial Tecnia, Altamira, Tamaulipas.

La mezcla A se agitó por 30 min más y enseguida adicionarse por goteo a la solución B. La solución B se formuló con el surfactante, el co-surfactante y la fase continua en relación peso 1:0.5:7, se pesaron 10 g de dodecilsulfonato de sodio, 5 g de 1-hexanol y 70 g de tolueno. En la figura 2.4 se observa el proceso de síntesis.

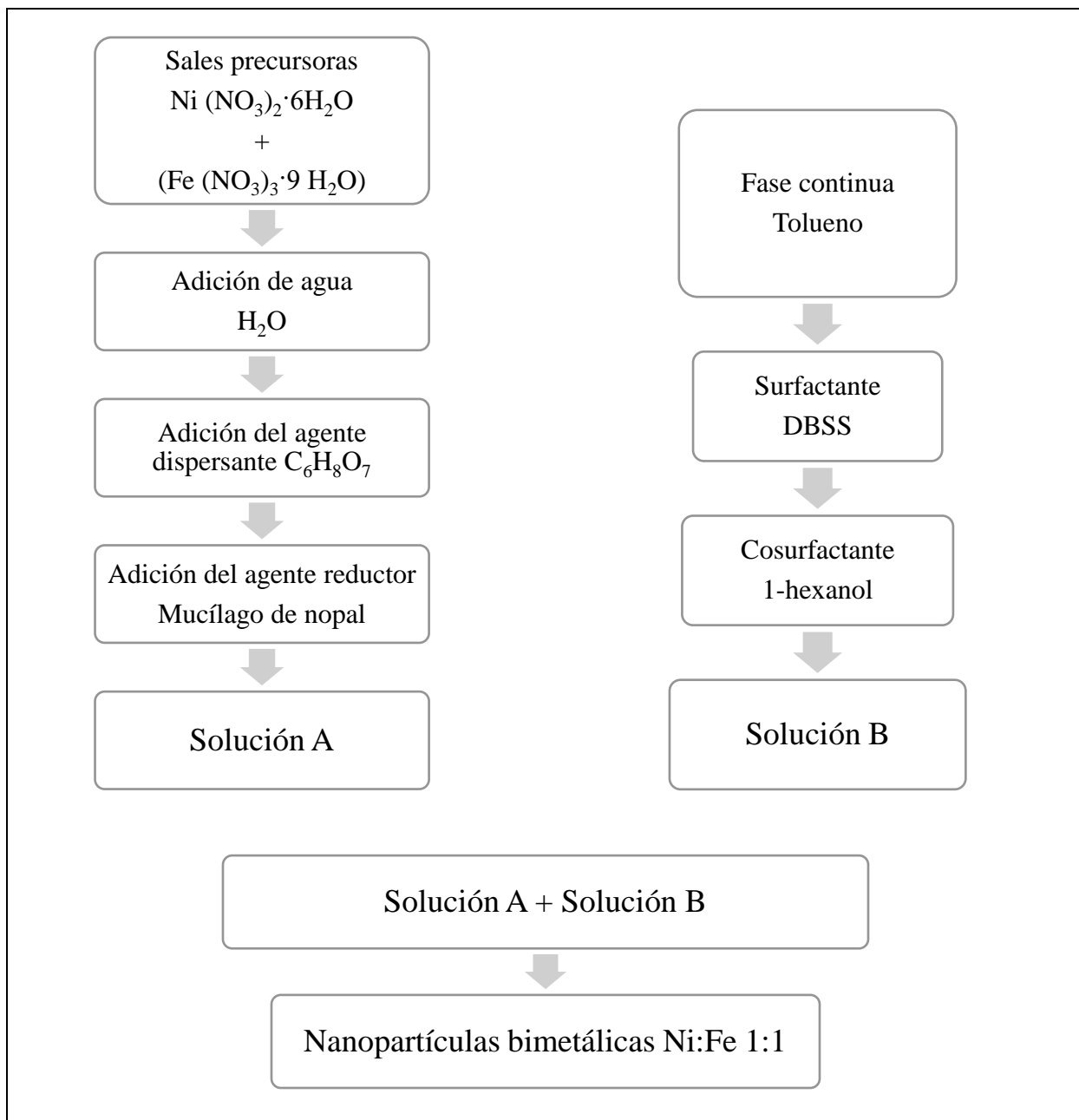


Figura 2.4 Síntesis de nanopartículas bimetálicas Ni:Fe 1:1 con mucílago de nopal como agente reductor natural.

En la figura 2.5 se observa el aspecto de mezcla al término de la síntesis.



Figura 2.5 Microemulsión Ni:Fe 1:1 con mucílago de nopal como agente reductor.

La mezcla permaneció en reposo 48 h para después separar la fase oleosa, cuyo contenido son las nanopartículas metálicas en las micelas.

2.4 Nomenclatura de las microemulsiones

En la tabla 2.2 se enlista la nomenclatura utilizada para las nanopartículas sintetizadas en el desarrollo de este proyecto. Hay una diferencia en la adición de la solución metálica (A) a la solución que contiene la fase continua (B), como se describe a continuación, existen nanopartículas en cuya síntesis se mezclaron las soluciones A y B de manera manual, es decir, con una micropipeta con la que se añadió una gota por segundo de la solución metálica (A) a la solución de la fase continua (B), se obtuvieron nanopartículas con velocidad de agitación baja y alta. Otro tipo de síntesis involucró el uso de una bureta de 50 ml, igualmente con velocidad de agitación baja y alta.

Tabla 2.2. Nomenclatura utilizada para las nanopartículas sintetizadas.

Nomenclatura	Fórmula/Relación molar	Descripción
Ni:Fe-AB_1	Ni:Fe:NaBH ₄ 1:1:0.5	Nanopartículas bimetálicas Ni:Fe con relación molar 1:1, sintetizadas empleando NaBH ₄ a baja velocidad de agitación. Adición de A a B con bureta.
Ni:Fe-AB_2	Ni:Fe:NaBH ₄ 1:1:0.5	Nanopartículas bimetálicas Ni:Fe con relación molar 1:1, sintetizadas empleando NaBH ₄ a baja velocidad de agitación. Adición de A a B por goteo manual con micropipeta.
Ni:Fe-AA_1	Ni:Fe:NaBH ₄ 1:1:0.5	Nanopartículas bimetálicas Ni:Fe con relación molar 1:1, sintetizadas empleando NaBH ₄ a alta velocidad de agitación. Adición de A a B con bureta.
Ni:Fe-AA_2	Ni:Fe:NaBH ₄ 1:1:0.5	Nanopartículas bimetálicas Ni:Fe con relación molar 1:1, sintetizadas empleando NaBH ₄ a alta velocidad de agitación. Adición de A a B por goteo manual con micropipeta.
Ni:Fe-MNA_2	Ni:Fe:MN 1:1	Nanopartículas bimetálicas Ni:Fe con relación molar 1:1, sintetizadas empleando mucílago de nopal (MN) a alta velocidad de agitación. Adición de A a B por goteo manual con micropipeta.

Nomenclatura: Ni:Fe-Agente reductor (A: NaBH₄, MN: mucílago de nopal)-velocidad de agitación (B: baja, A:alta)_tipo de adición (1:bureta, 2:micropipeta).

2.5 Purificación y secado de los materiales sintetizados

Para facilitar la caracterización de las nanopartículas obtenidas, se procedió a purificarlas, lavando con una solución 75/25 v/v de etanol y agua y posteriormente centrifugando a 5000 rpm durante 10 min repitiendo por triplicado. Una vez terminado este proceso, se secaron en estufa a 85 °C.

2.6 Extracción de compuestos fenólicos totales utilizando la técnica soxhlet

Las muestras de opuntia ficus (nopal) se obtuvieron de plantas localizadas en la periferia del Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, ubicado en Av. de las Bahías, Parque Industrial Tecnia, Altamira, Tamaulipas, se separaron manualmente las espinas de la hoja y se lavaron con agua destilada. Fueron trituradas y maceradas en una cápsula de porcelana.

Se pesaron 10 g de la muestra macerada, cuyo aspecto fue una pasta hidratada con textura viscosa transparente de color verde claro. La muestra estuvo constituida por la cubierta del nopal y el mucílago. Estos 10 g de muestra se colocaron en un crisol de cristal con filtro microporoso y se introdujeron en el equipo de extracción.

En un matraz cónico de 250 ml se dosificó etanol acuoso al 60 % v/v, con una proporción de alimentación a disolvente 1:20. Se utilizó un manto calefactor para someter la mezcla a reflujo durante un tiempo de extracción de 2 h. Una vez alcanzado el tiempo de extracción, se dejó enfriar la solución de extracto hasta la temperatura ambiente. A continuación, se filtró a través de un cono de papel de filtro.

A continuación, se evaluó el rendimiento de extracción, el contenido de fenoles totales y el contenido total de flavonoides en el extracto. Se utilizó la ecuación 2.3 para evaluar el porcentaje de rendimiento de extracción.

$$\text{Rendimiento de los extractos} = \frac{\text{Peso de los extractos de la muestra vegetal}}{\text{Peso de la muestra de planta seca}} \quad (2.3)$$

2.7 Determinación de fenoles totales

El contenido de fenoles totales se desarrolló mediante el método de Folín-Ciocalteu [42]. Los extractos (1 ml a una concentración de 5 g/l se mezclaron con 0.2 ml de reactivo de Folin-

Ciocalteu. A continuación, se mezclaron con 0.6 ml de solución de Na_2CO_3 0.2 mM con la mezcla después de 5 min. La mezcla se dejó reposar durante 120 min y se midió la absorbancia a 765 nm utilizando un espectrofotómetro UV-vis (Hitachi U-1800, Japón).

2.8 Determinación de flavonoides

Para determinar el contenido total de flavonoides, se mezclaron muestras de 1.5 ml de la muestra extraída con un volumen igual de cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) al 2 %. La mezcla se agitó y se dejó reposar durante 10 min, y luego se midió la absorbancia a 365.7 nm. El contenido total de flavonoides se expresó como mg de quercetina equivalente (QE)/g de material vegetal de muestra seca [43].

2.9 Técnicas de caracterización

Para obtener información de las nanopartículas metálicas presentes en la microemulsión inversa como el tamaño y forma se determinó por dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS), microscopía electrónica de transmisión y de barrido (STEM) y microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución (TEM/HRTEM).

2.9.1 Dispersión dinámica de luz (DLS)

El método de dispersión dinámica de la luz (DLS) es la técnica de medición más común para el análisis del tamaño de las partículas en el rango nanométrico.

La dispersión dinámica de la luz (DLS) se basa en el movimiento browniano de las partículas dispersas. Cuando las partículas se dispersan en un líquido, se mueven aleatoriamente en todas las direcciones. El equipo utilizado fue el Litesizer 500 en el laboratorio de microplantas del Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del ITCM.

2.9.2 Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)

La dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS, por sus siglas en inglés de Small Angle X-ray Scattering) es un método analítico para determinar la estructura de partículas en términos de formas o tamaños promedio. El equipo utilizado fue un Difractómetro de rayos X de bajo ángulo (SAXS) marca Anton Paar, modelo MC2 en el Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) en Saltillo, Coahuila.

2.9.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El SEM proporciona la morfología de la nanopartícula y estima la composición de la muestra mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS). El tamaño de las partículas puede realizarse mediante mediciones manuales de partículas individuales. El microscopio electrónico de barrido crea una imagen de la muestra escaneando su superficie con un haz de electrones de baja energía (normalmente de 1 a 30 kV), logrando resoluciones en el rango de los nm [44]. El equipo utilizado fue un microscopio modelo Hitachi S-4700 operado a 15 kV.

2.9.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se considera la técnica más popular para caracterizar los nanomateriales en la microscopía electrónica. Con la TEM se obtiene información química e imágenes de los nanomateriales con una resolución espacial equivalente al nivel de las dimensiones atómicas. El análisis fue realizado con un microscopio JEOL-JM-2000 a 200 kV.

III. Resultados

3.1 Extracción de compuestos fenólicos totales utilizando la técnica soxhlet

El tiempo de extracción es imprescindible para reducir la energía y el coste del proceso de extracción. Es uno de los factores más importantes que alteran la recuperación de los compuestos fenólicos de la matriz vegetal. Esto se debe al hecho de que la sobreexposición de la muestra vegetal al calentamiento localizado tiende a degradar los compuestos fenólicos [45].

Por lo tanto, es esencial determinar el tiempo de extracción adecuado para una mayor recuperación. Se examinaron los efectos de la variación del tiempo de extracción en los rendimientos de los extractos, contenido total de fenoles (TPC) y contenido total de flavonoides (TFC) utilizando un aparato Soxhlet. El tiempo de extracción fue de 2 h a una relación constante de alimentación a disolvente de 1:20 g/ml y una concentración de etanol del 60 % v/v. El aumento del tiempo de extracción disminuye la recuperación de los compuestos fenólicos. Esto podría deberse a la degradación de los compuestos fenólicos resultante del calentamiento excesivo de las muestras vegetales. Además, los resultados obtenidos siguieron la segunda ley de difusión de Fick, según la cual, a un cierto tiempo de extracción, se alcanzará el equilibrio final entre el disolvente de extracción y la muestra vegetal.

El rendimiento de la extracción de compuestos fenólicos se calculó con la ecuación 2.3, obteniendo un rendimiento de 35.6 %

3.2 Determinación de fenoles totales

Se calculó la concentración de fenoles totales en el extracto del nopal a partir de la curva de calibración del estándar de ácido gálico, con concentraciones de 14 a 70 mg/L, con la ecuación 3.1 de la línea recta:

$$y = 0.7257x - 0.0613 \quad (3.1)$$

Y $R^2=0.9836$ (donde y es la absorbancia a 765 nm y x es la concentración de la muestra de la curva de calibración), se determinó el contenido total de fenoles (TPC) utilizando la ecuación (3.2):

$$\text{TPC} = \frac{c \cdot V}{m} \quad (3.2)$$

y el resultado obtenido fue de 17.4 mg GAE/g d.w. (equivalente de ácido gálico en mg por g de extracto seco, dw, por su abreviatura en inglés).

3.3 Determinación de flavonoides

Se calculó la concentración de flavonoides en el extracto de nopal a partir de la curva de calibración del estándar de la quercetina, con concentraciones desde los 5 a los 40 mg/L, con la ecuación 3.3 de la línea recta:

$$\text{TFC} = \frac{c \cdot V}{m} \quad (3.3)$$

y el resultado obtenido fue de 1.63 mg QE/g d.w. (equivalente de quercetina en mg por g de extracto seco, dw, por su abreviatura en inglés).

3.4 Dispersión dinámica de luz (DLS)

3.4.1 Tamaño de partícula con agente reductor comercial

Los resultados de dispersión dinámica de Luz (DLS) revelan tamaño de diámetro hidrodinámico, lo cual nos proporciona información de un tamaño muy próximo al tamaño de las nanopartículas presentes en las micelas.

El análisis por dispersión dinámica de luz se llevó a cabo 48 h después de la terminación del tiempo de agitación de la microemulsión y dando espacio a la separación de fases.

La fase oleosa fue separada en un vial de 20 ml, de este volumen se separó 1 ml en la cubeta Quartz 10 mm del equipo Litesizer 500, se introdujo para su análisis en el equipo, en el cual se seleccionó una temperatura de ambientación de 25°C.

En la figura 3.1 se muestran los resultados del análisis de tamaño de partícula en las nanopartículas Ni:Fe 1:1 con NaBH₄ agente reductor comercial, con una velocidad de agitación baja y en cuya síntesis se adicionó la solución A a la solución B con bureta.

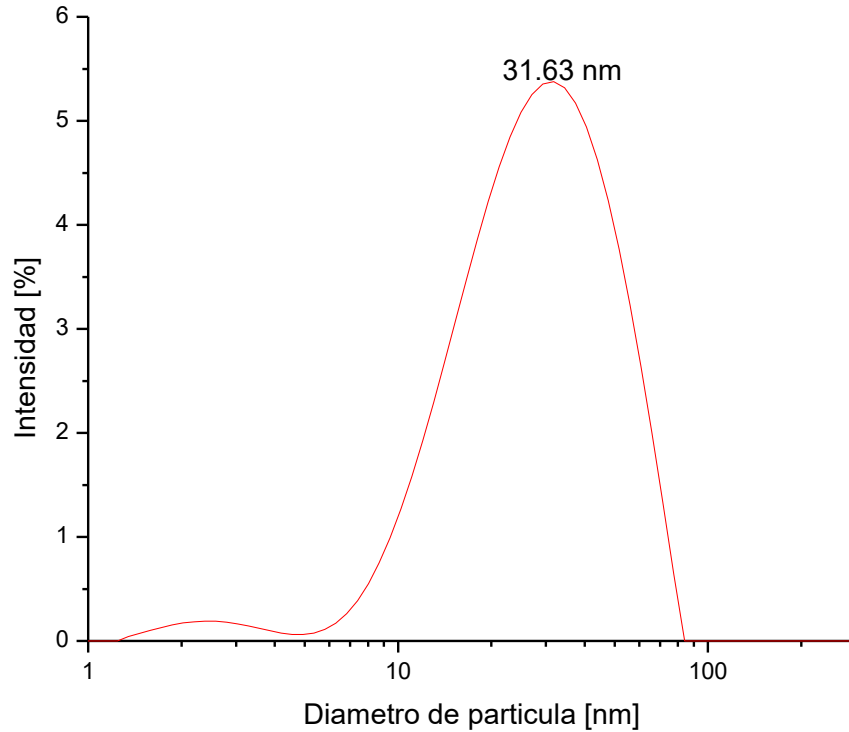


Figura 3.1 Tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-AB_1.

El tamaño promedio de las nanopartículas fue 31.63 nm, mientras que puede observarse partículas desde los 4 nm hasta 90 nm.

En la figura 3.2 muestran los resultados del análisis de tamaño de partícula en las nanopartículas Ni:Fe 1:1 con NaBH_4 agente reductor comercial, con una velocidad de agitación baja y en cuya síntesis se adicionó la solución A a la solución B con micropipeta.

El tamaño de las nanopartículas va desde los 2 hasta los 60 nm y un tamaño promedio de 15.28 nm.

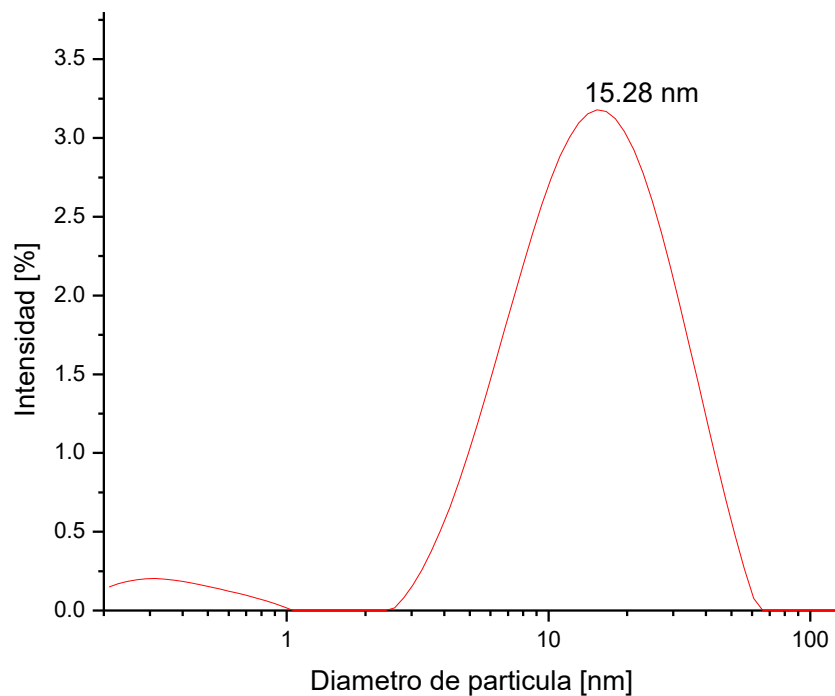


Figura 3.2 Tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-AB_2.

En la figura 3.3 se presenta el resultado del tamaño de partícula para la muestra Ni:Fe-AA-1, en cuya síntesis se utilizó una bureta para adicionar la solución A a la solución B, con una

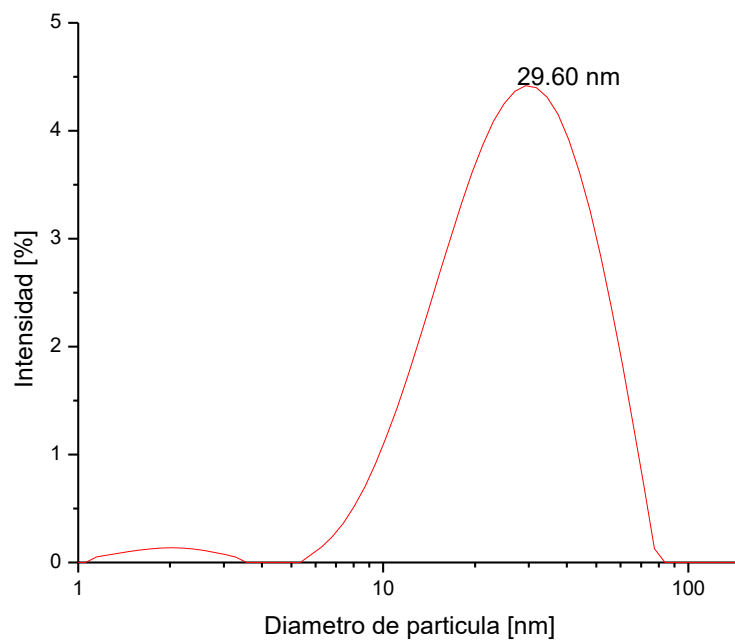


Figura 3.3 Tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-AA_1.

velocidad de agitación de 980 rpm. El tamaño de partícula va desde los 6 nm hasta los 90 nm, con un tamaño promedio de 29.60 nm.

En la figura 3.4 se observa el tamaño de partícula para la muestra Ni:Fe-AA_2, en cuya síntesis se utilizó una micropipeta para adicionar la solución A a la solución B, con una velocidad de agitación de 980 rpm.

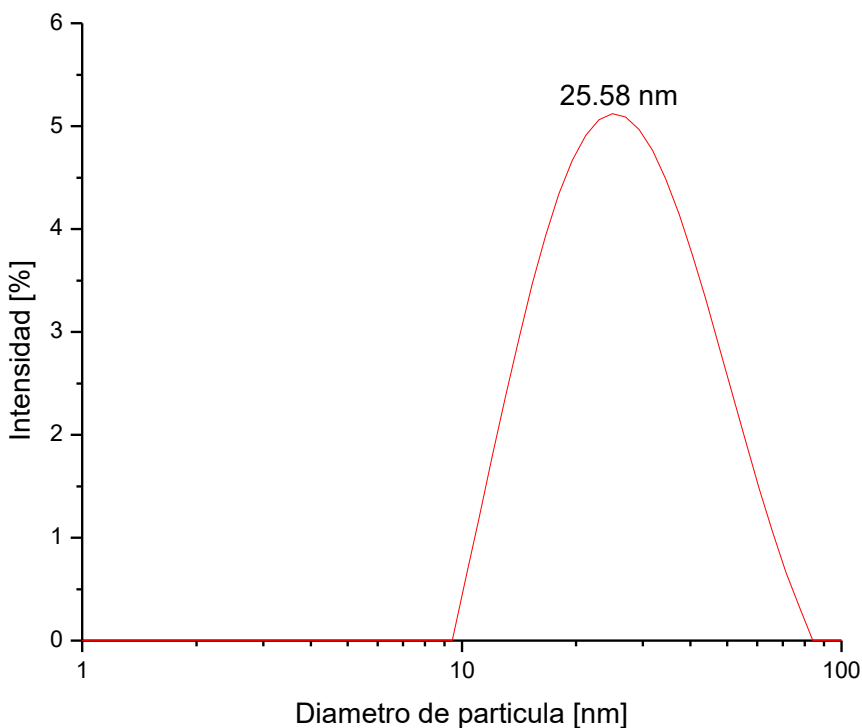


Figura 3.4 Tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-AA_2.

El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 25.58 nm, el tamaño más pequeño conseguido en la síntesis es de 9 nm y el mayor de 90 nm.

3.4.2 Tamaño de partícula con agente reductor natural

El análisis por dispersión dinámica de luz se llevó a 48 h después de la terminación del tiempo de agitación de la microemulsión y dando espacio a la separación de fases.

La fase oleosa fue separada en un vial de 20 ml, de este volumen se separó 1 ml en la cubeta Quartz 10 mm del equipo Litesizer 500, se introdujo para su análisis en el equipo, en el cual se seleccionó una temperatura de ambientación de 25°C.

En la figura 3.5 se muestra el resultado del análisis de tamaño de partícula en las nanopartículas Ni:Fe 1:1 con agente reductor natural, mucílago de nopal.

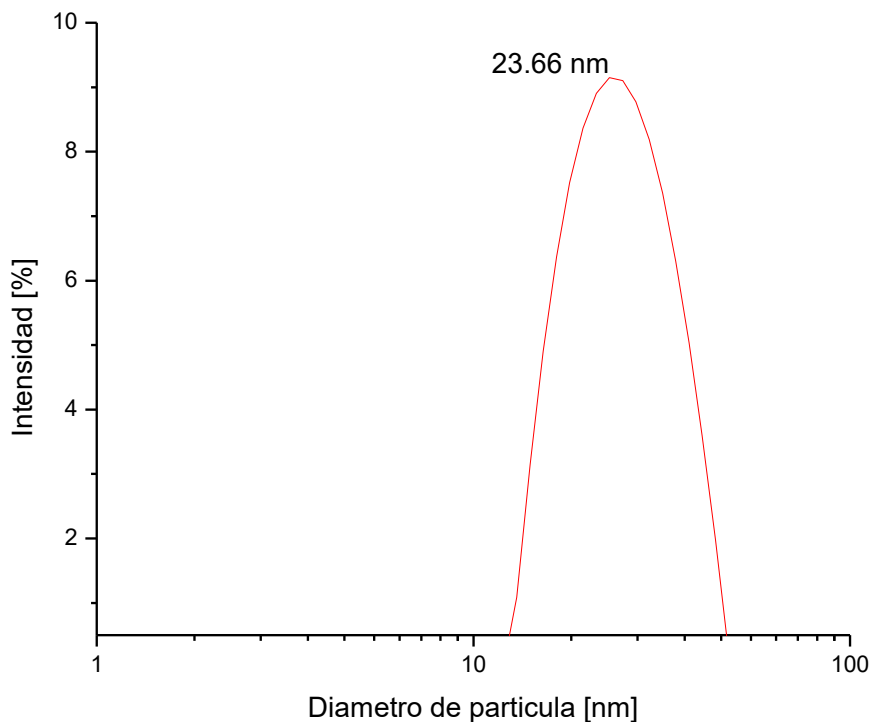


Figura 3.5 Tamaño de partícula para la muestra Ni:Fe-MNA_2 sintetizadas con mucílago de nopal.

Al utilizar el mucílago de nopal como agente reductor se logra una distribución más estrecha, desde los 12 hasta los 46 nm y un tamaño de partícula promedio de 23.66 nm.

3.5 Cinética de formación de las nanopartículas con agente reductor comercial

3.5.1 Análisis de la nucleación

Durante quince análisis en los cuales el tiempo de ambientación y la temperatura fueron los mismos, que, en los análisis anteriores, 10 s y 25°C, respectivamente, se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la figura 3.6.

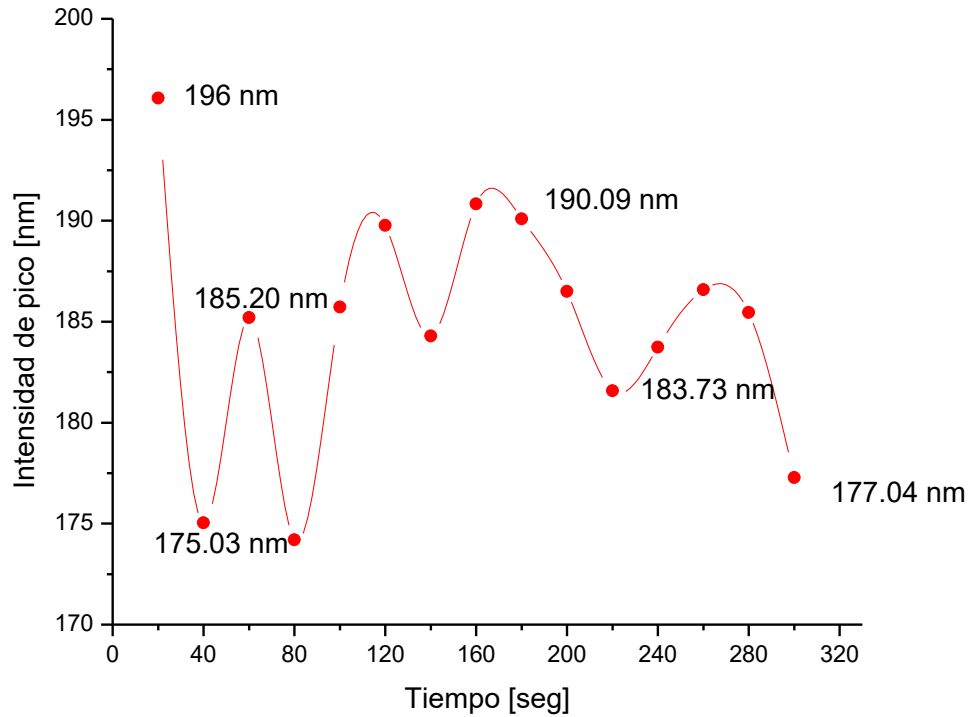


Figura 3.6 Tamaño de las nanopartículas Ni:Fe-AA_1 en los primeros segundos después de la síntesis.

Tamaños de partícula desde los 196 nm se observan en los primeros segundos después de terminado el proceso de síntesis, sin embargo, se observa que las partículas presentan un comportamiento cíclico con un comportamiento de estacionalidad cada 1.5 min, lo que puede relacionarse con las interacciones entre las micelas y que retribuyen en un acoplamiento temporal.

En los siguientes 90 min se observó el comportamiento mostrado en la figura 3.7, en este análisis el tamaño de la partícula tuvo una desviación estándar de 15.43 nm.

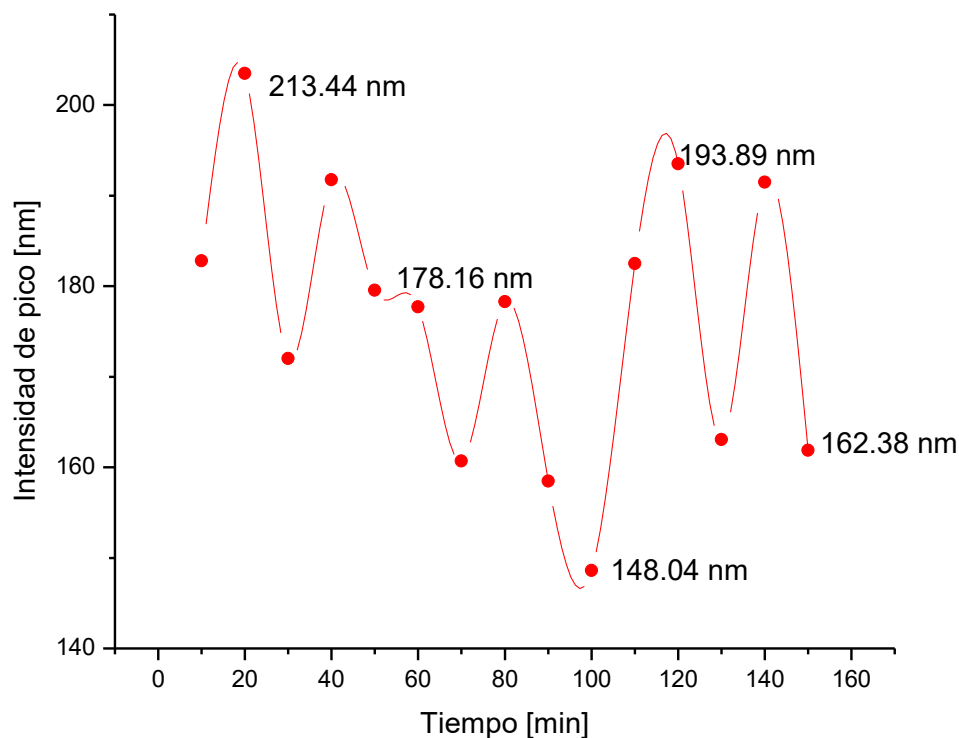


Figura 3.7 Comportamiento del tamaño de partícula durante las primeras horas después de la síntesis de la muestra Ni:Fe-AA_1.

El crecimiento de las nanopartículas presenta un comportamiento cíclico, en cual vemos inicialmente un tamaño de 156.34 nm que va disminuyendo hasta por debajo de los 90 nm después de los primeros 50 min del ensayo.

3.5.2 Radio hidrodinámico

El análisis efectuado fue el de tamaño de partícula en serie, con un tiempo de estabilización de 10 s e intervalos de medición de 5 min. La fase oleosa fue separada en un vial de 20 ml y depositando 1 ml en la cubeta Quartz 10 mm del equipo Litesizer 500 se introdujo para su análisis, con una temperatura de 25°C.

Los resultados se muestran en la figura 3.8.

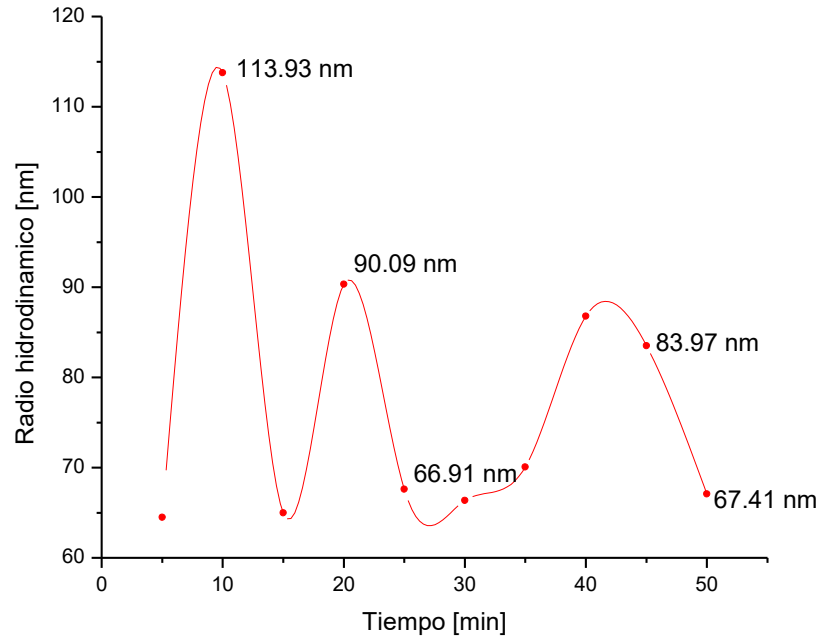


Figura 3.8 Radio hidrodinámico de las nanopartículas Ni:Fe-AA_1.

3.6 Determinación de morfología y tamaño de las nanopartículas mediante dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)

El SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) es válida para caracterizar sistemas con alto contenido de surfactante, esta técnica fue usada para obtener información sobre tamaño y morfología de las partículas presentes en la microemulsión inversa. En este trabajo se presentan resultados de los perfiles de dispersión de Rayos X y radio de giro (R_G).

Las figura 3.9 y 3.10 presentan las curvas de dispersión de Rayos X de los sistemas Ni:Fe-AB_1, Ni:Fe-AB_2 y Ni:Fe-AA_2 con NaBH_4 .

Se puede observar que la tendencia de la pendiente para la muestras Ni:Fe-AB_1, Ni:Fe-AB_2 y Ni:Fe-AA_2 con NaBH_4 y se ajusta a una estructura esférica [46]. En la figura 3.9 se presentan las muestras Ni:Fe-AB_1 y Ni:Fe-AB_2 en las que no se observa influencia del tiempo de agregación de la solución A a B.

Los perfiles SAXS fueron obtenidos por la diferencia de los patrones de dispersión de las microemulsiones con el solvente. Se puede observar en las figuras 3.9 a la 3.11 que las

nanopartículas sintetizadas con NaBH_4 y con mucílago de nopal presentan al inicio de la curva de dispersión una mayor intensidad, esto se correlaciona con el tamaño de promedio de las nanopartículas [47].

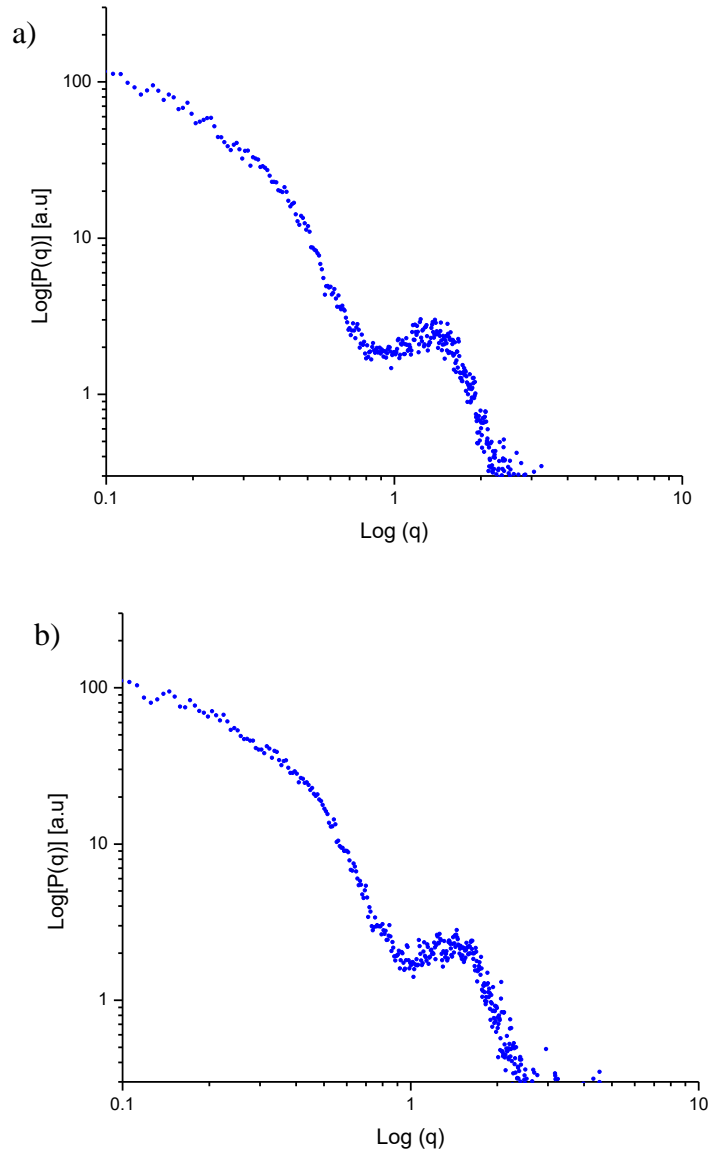


Figura 3.9 Perfiles de dispersión de Rayos X para la muestras a) Ni:Fe-AB_1 y b) Ni:Fe-AB_2

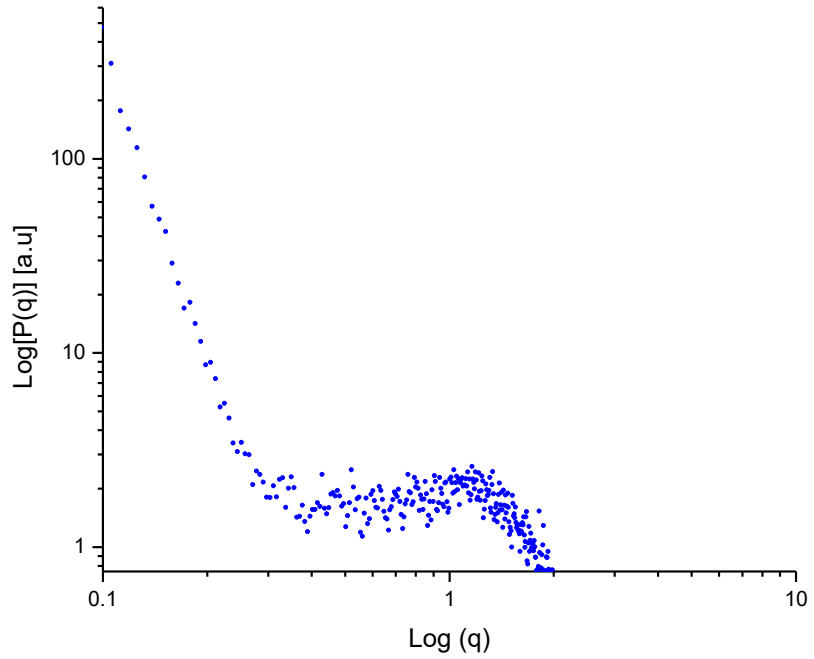


Figura 3.10 Perfiles de dispersión de Rayos X para la muestra Ni:Fe-AA_2

En la figura 3.11 la muestra Ni:Fe-MNA_2 con mucílago de nopal, la pendiente de la recta se ajusta a una morfología de tipo rod-like

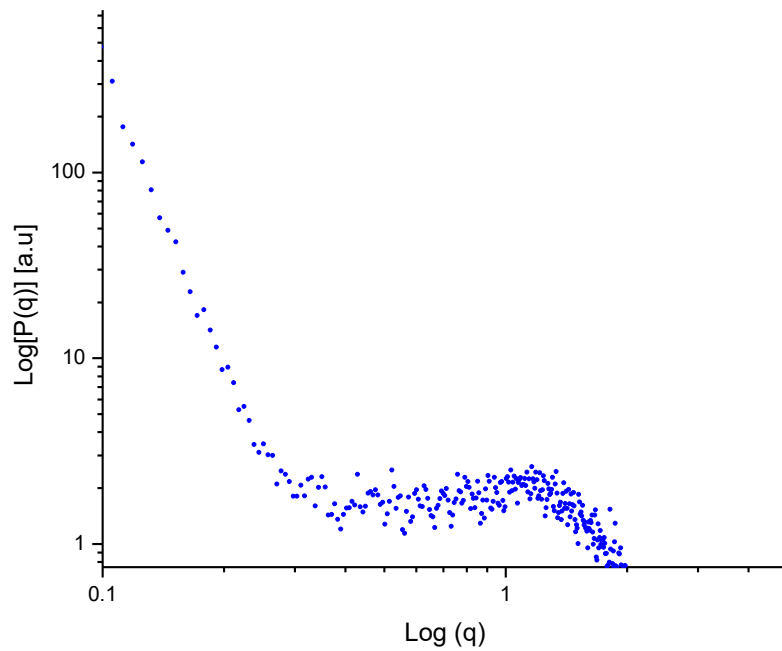


Figura 3.11 Perfiles de dispersión de Rayos X para la muestra Ni:Fe-MNA_2

Los datos experimentales tuvieron un mejor ajuste al modelo de la aproximación de Guinier. La tabla 3.1 presenta resultados de radios de las partículas contenidas en las microemulsiones empleando el método de Guinier para nanopartículas con forma esférica.

Tabla 3.1 Radios de las nanopartículas

Muestra	Radio de giro (R_G) (nm)	Radio de nanopartículas homogéneas (nm)
Ni:Fe-AB_1	7.78 ± 0.31	10.05 ± 0.40
Ni:Fe-AB_2	6.77 ± 0.45	8.73 ± 0.59
Ni:Fe-AA_2	10.23 ± 0.27	13.20 ± 0.35
Ni:Fe-MNA_2	13.43 ± 0.35	18.99 ± 0.50

Con el resultado para la muestra Ni:Fe-AB_1 observado en la tabla 3.1 se conoce que el diámetro de partícula es de 20.1 ± 0.8 nm, que comparado con el resultado obtenido por la técnica de DLS en la figura 3.1 presentada al inicio de este capítulo, tiene una diferencia de 11 nm.

Para la muestra Ni:Fe-AB_2 el diámetro de las nanopartículas fue de 17.46 ± 1.18 nm, resultado que coincide con la medición hecha por DLS y presentada en la figura 3.2, con un tamaño promedio de partícula de 15.28 nm. El mismo caso sucede con la muestra Ni:Fe-AA_2 cuyo resultado por la técnica de SAXS fue de 26.40 ± 0.7 nm y en por DLS el tamaño de partícula encontrado fue de 29.60 nm.

La muestra Ni:Fe-MNA_2 presentó un diámetro de partícula de 37.98 ± 1 nm, mientras que por DLS el tamaño fue de 23.66 nm.

En la figura 3.12 se observan los perfiles de dispersión de rayos X para las muestras Ni:Fe-AA_2 y Ni:Fe-MNA_2, en el que la diferencia entre los perfiles destaca la forma esférica de las nanopartículas en la muestra Ni:Fe-AA_2 y la forma rod-like en la muestra Ni:Fe-MNA_2.

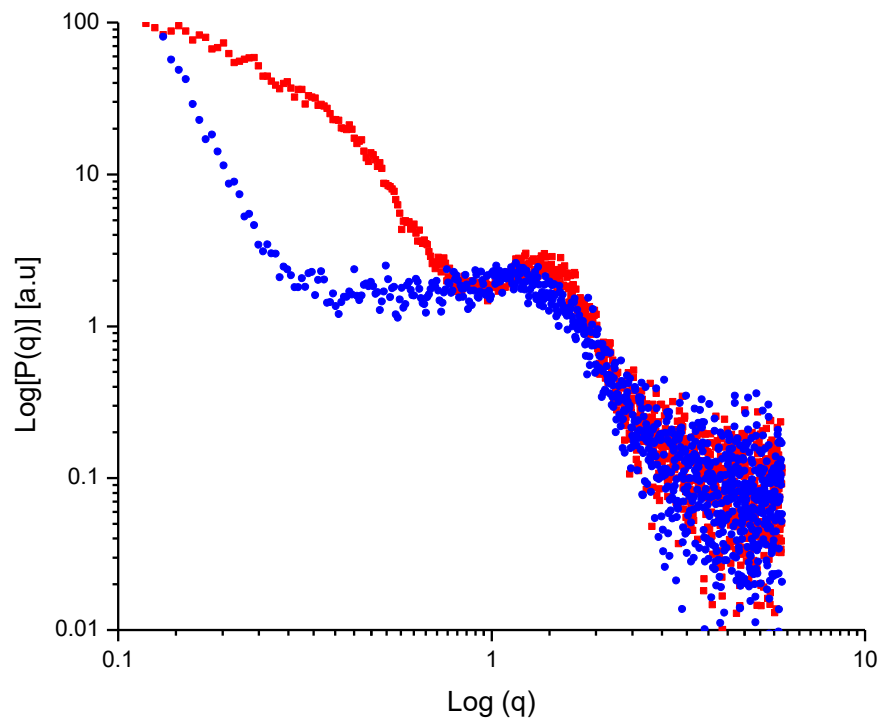


Figura 3.12 Perfiles de dispersión de rayos X para las muestras Ni:Fe-AA_2 y Ni:Fe-MNA_2

3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes para la muestra Ni:Fe-AB_1 se muestran en las figuras 3.13 a la 3.16, en las cuales se observan regiones de clusters alrededor de las de partículas esféricas, en las micrografías de las figuras 3.13 y 3.14 se pueden observar pequeñas zonas aglomeradas de níquel alrededor de las esféricas, todas en un rango de tamaño menor a los 50 nm.

Sin embargo dichos cumulos en el tamaño global pueden promediar hasta de 600 - 700 nm. Como fue detectado por DLS en la caracterización de las nanopartículas. El tiempo de síntesis y el efecto del agregado de las solución metálica a una proporción proporciones. Sin embargo, ampliando las zonas, se puede observar que las partículas componentes de dichos cluster mantienen tamaños entre 10 a 60 nm.

En la figura 3.13 se observa otra micrografía de la muestra Ni:Fe-AB_1 con tamaño promedio de 25 nm, la distribución del tamaño de partícula se encuentra en el histograma.

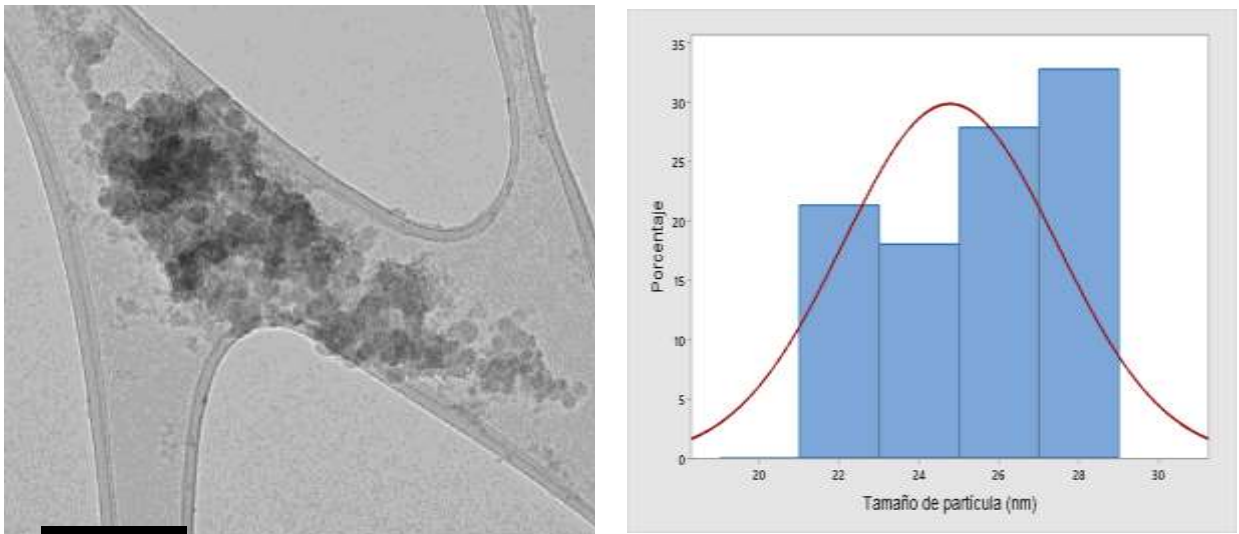


Figura 3.13 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.

A continuación se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1 y el histograma en el que se observa la distribución del tamaño de partícula con media de 26 nm.

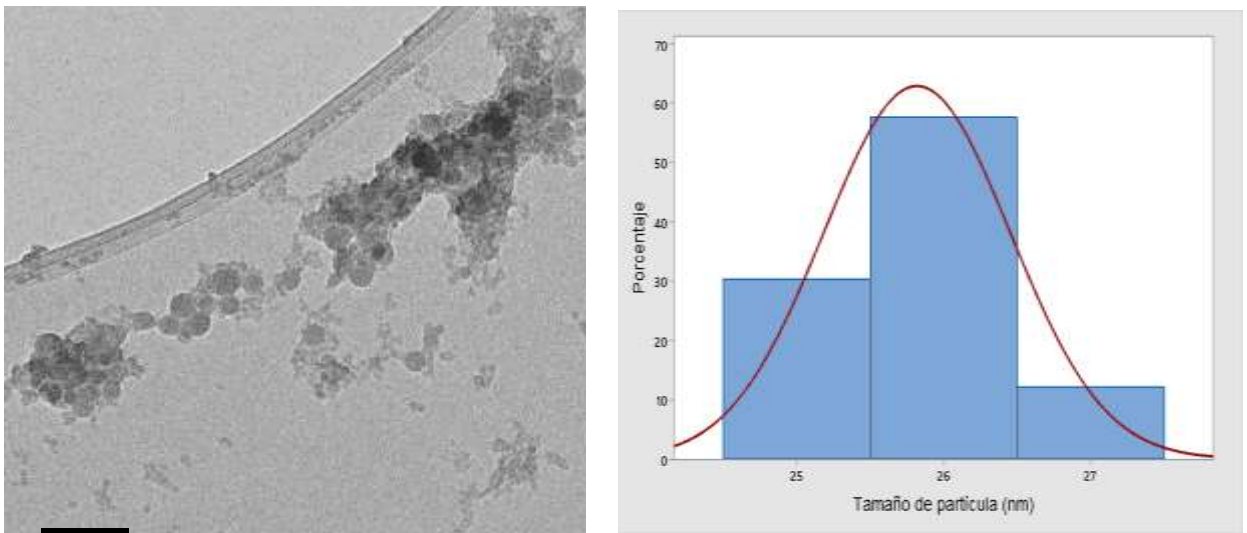


Figura 3.14 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.

En la figura 3.15 observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1 y el histograma en el que se observa la distribución del tamaño de partícula con media de 16 nm.

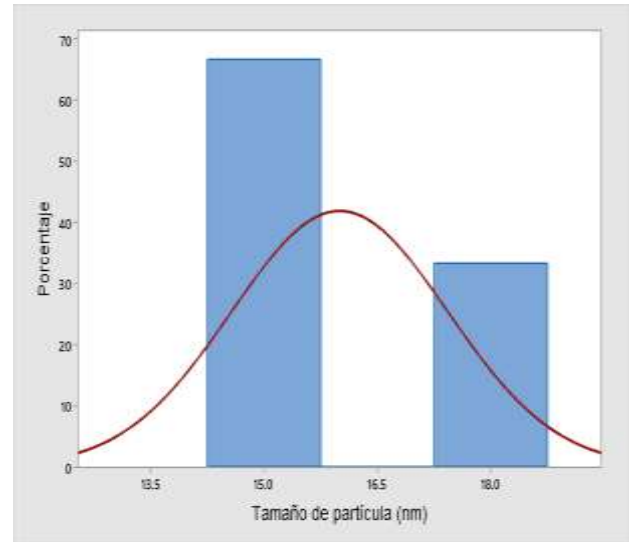
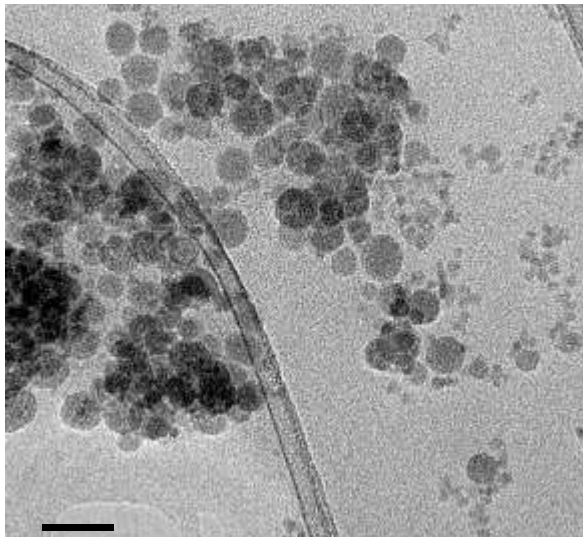


Figura 3.15 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.

En la figura 3.16 observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1 y el histograma en el que se observa la distribución del tamaño de partícula con media de 25 nm.

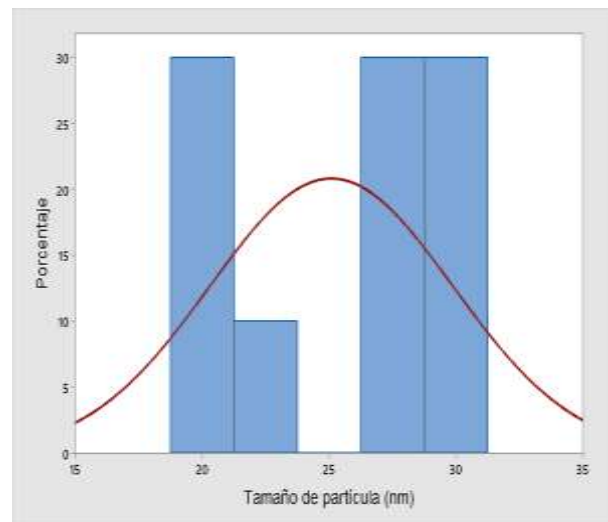
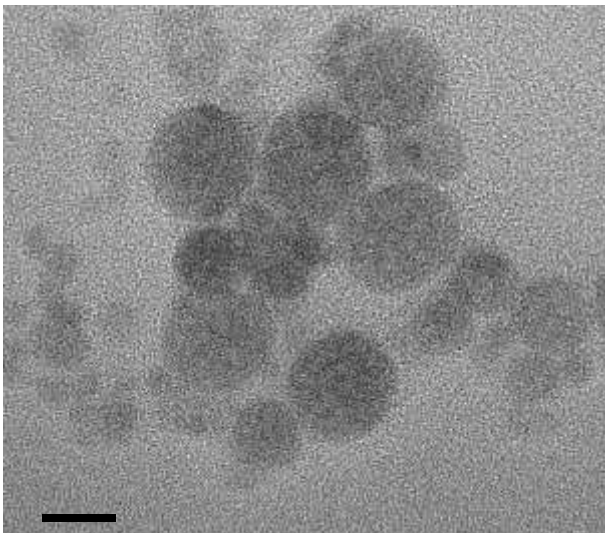


Figura 3.16 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_1.

Un mismo comportamiento se presentó con la muestra Ni:Fe-AB_2 en las figuras 3.17 a la 3.20, sin embargo los tamaños de las nanopartículas obtenidas tienden a ser poliformes, debido a que no se muestran completamente esféricas o alguna otra forma en los nanomateriales, pero

manteniendo tamaños menores a 100 nm. Las nanopartículas fueron sintetizadas por medio de un goteo lento de la solución metálica A a la solución B.

En la figura 3.17 observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2 y el histograma en el que se observa la distribución del tamaño de partícula con media de 20 nm.

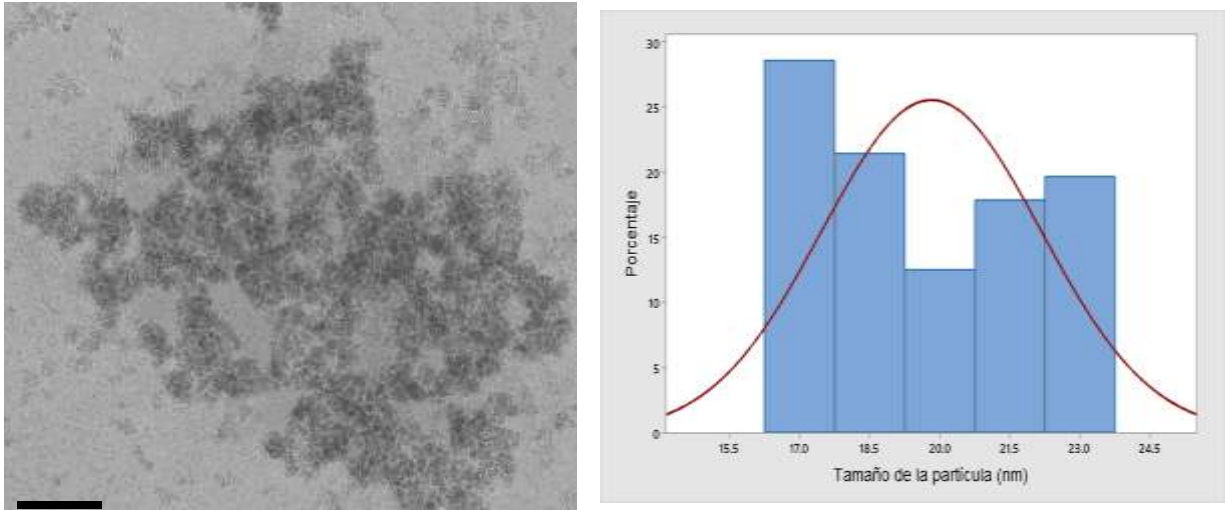


Figura 3.17 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2.

En la figura 3.18 observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2 y el histograma en el que se observa la distribución del tamaño de partícula con media de 23 nm.

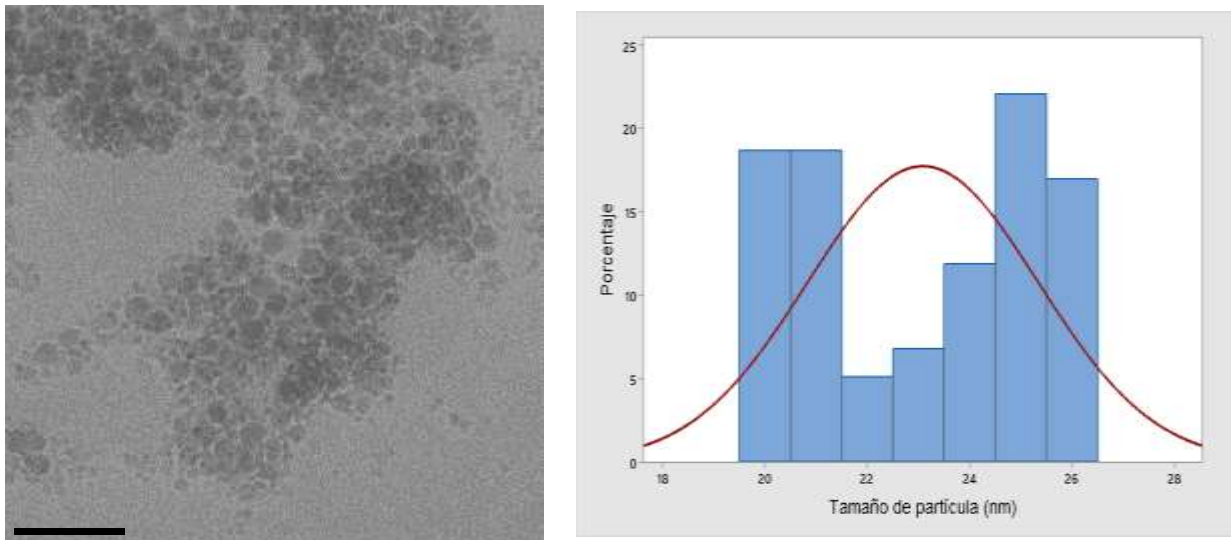


Figura 3.18 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2.

En la figura 3.19 observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2 y el histograma en el que se observa la distribución del tamaño de partícula con media de 21 nm.

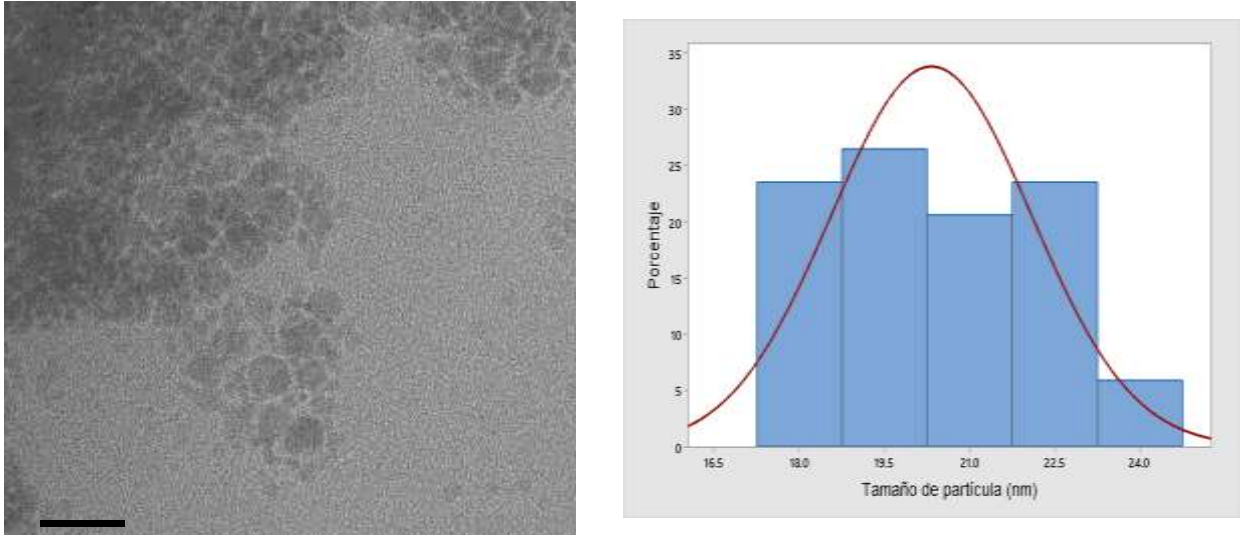


Figura 3.19 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2.

En la figura 3.20 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2 y el histograma en el que se observa la distribución del tamaño de partícula con media de 20 nm.

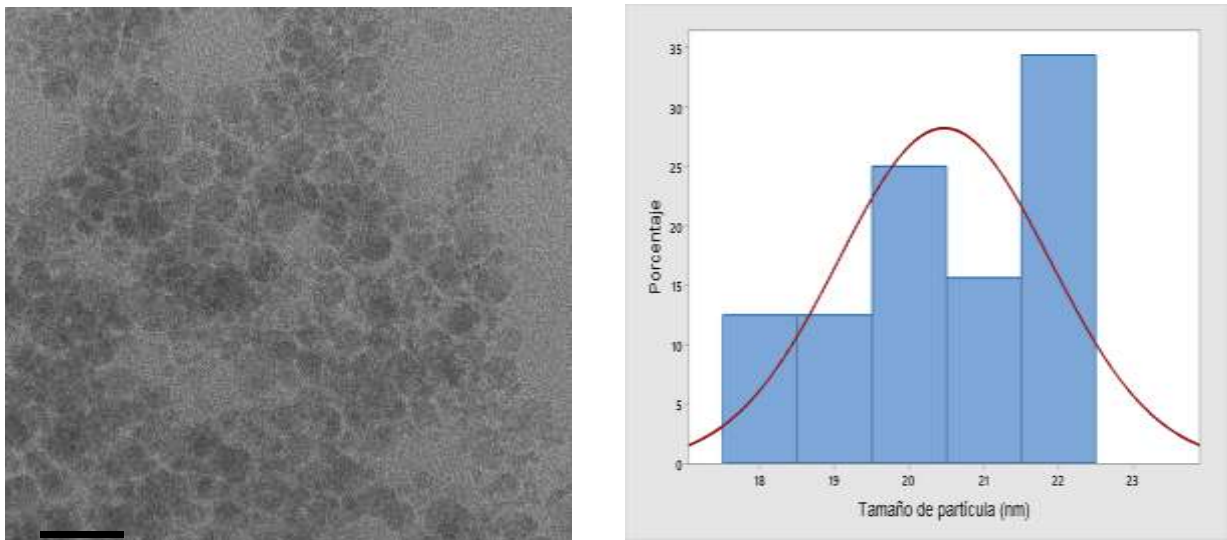


Figura 3.20 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AB_2.

Los resultados de la microscopía electrónica de transmisión para la muestra Ni:Fe-AA_1 con agente reductor comercial, NaBH₄ se muestran en la figuras 3.21, 3.22, 3.23 y 3.24 en donde se incluyen los histogramas de la distribución de tamaño para cada una de las muestras.

En la figura 3.21 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1 con tamaño promedio de 98.2 nm como se ve en el histograma.

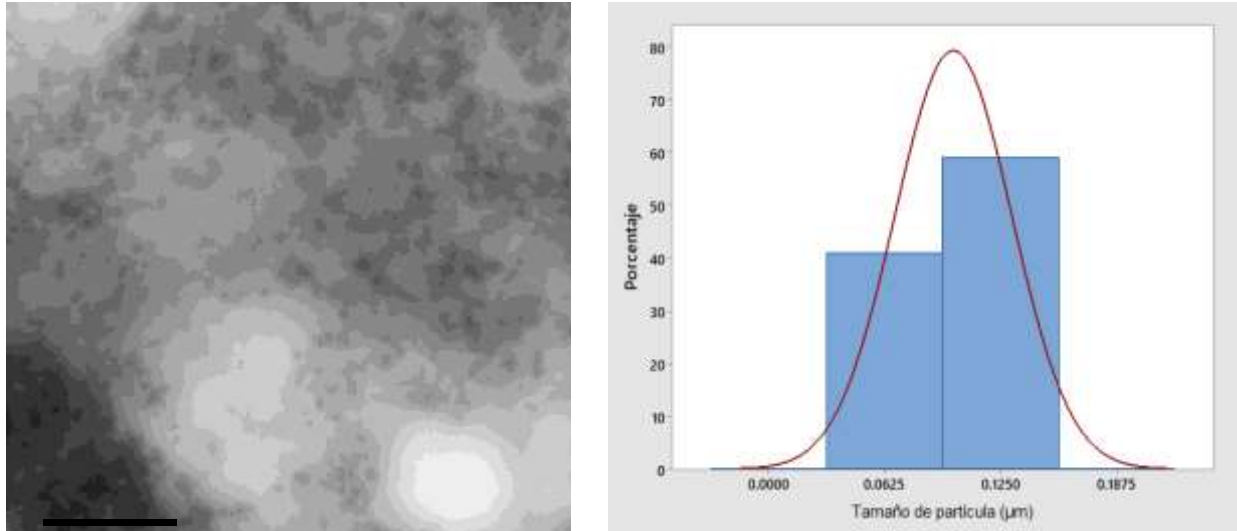


Figura 3.21 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1.

En la figura 3.22 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1 con tamaño promedio de 65 nm como se ve en el histograma.

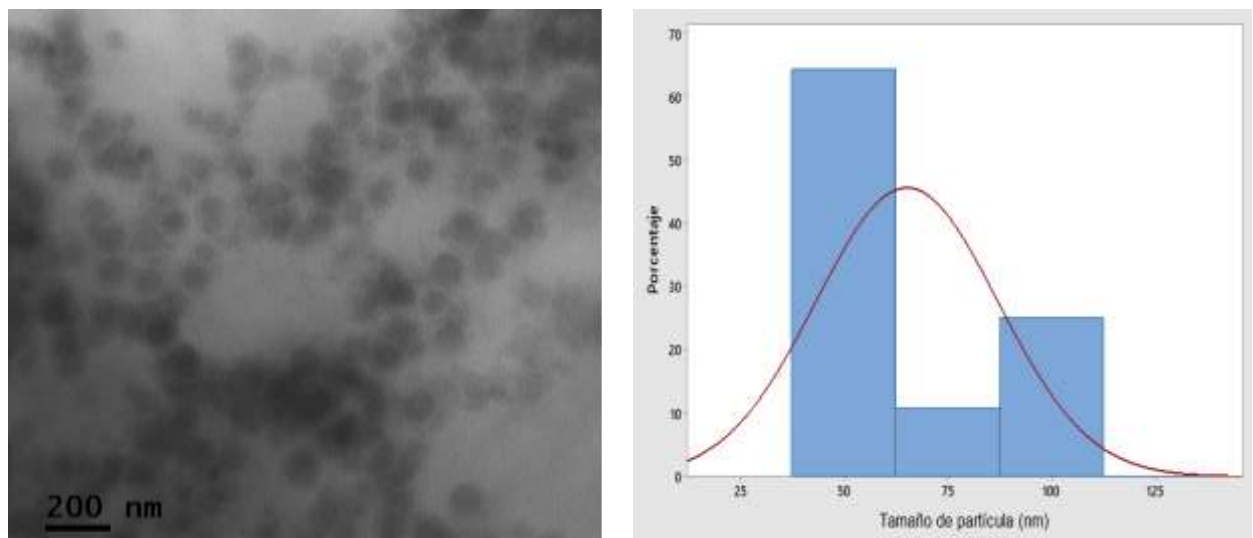


Figura 3.22 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1.

En la figura 3.23 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1 con tamaño promedio de 62 nm como se ve en el histograma.

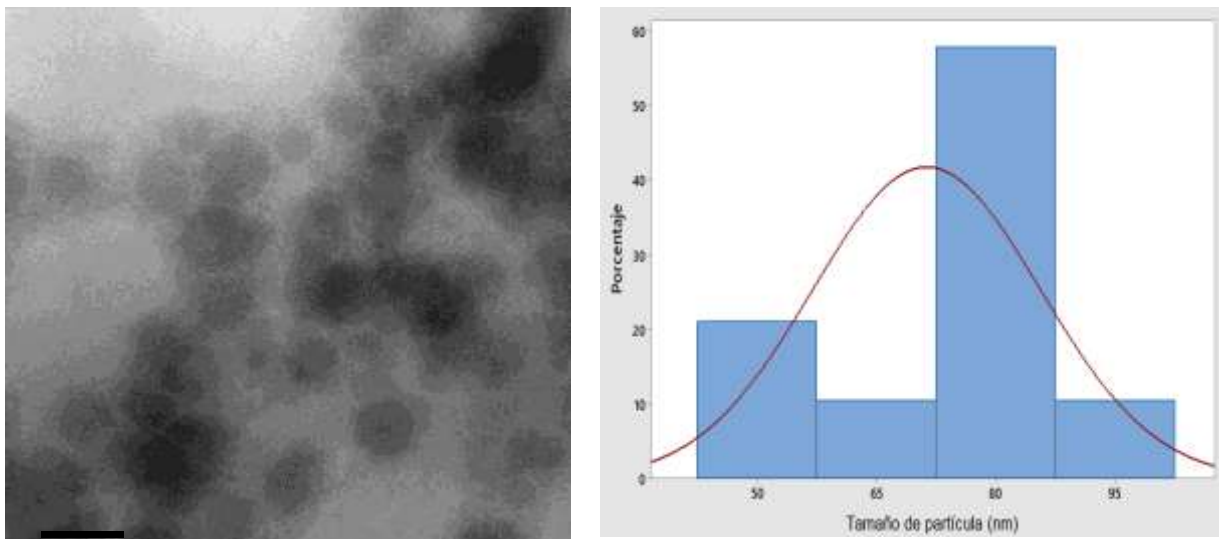


Figura 3.23 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1.

En la figura 3.24 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1 con tamaño promedio de 43 nm como se ve en el histograma.

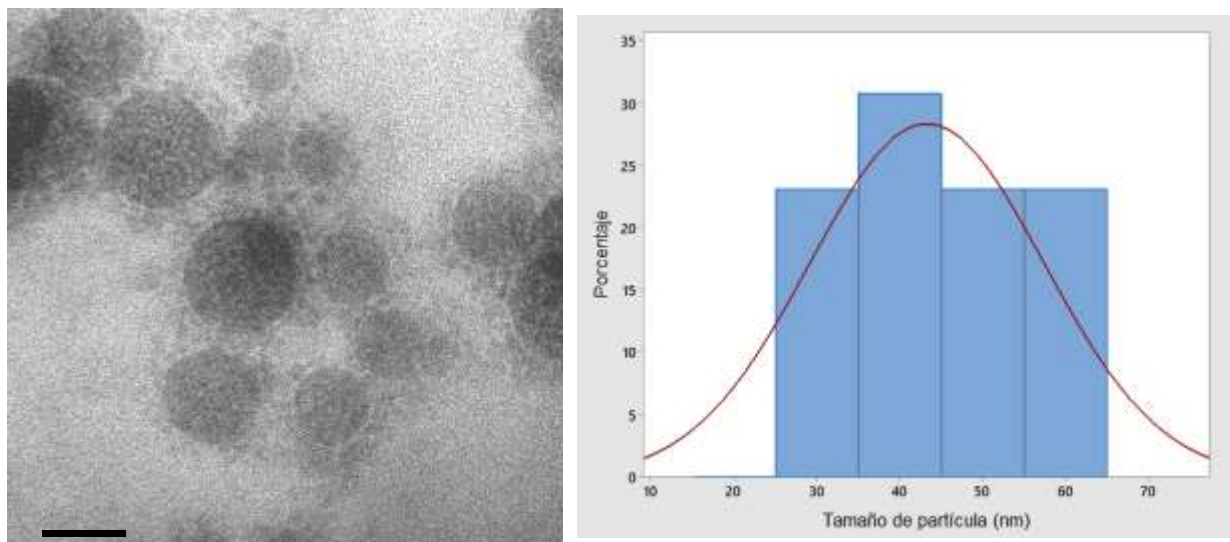


Figura 3.24 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_1.

De igual manera en las 4 micrografías de las figuras 3.21, 3.22, 3.23 y 3.24 se observa la presencia de surfactante alrededor de las nanopartículas, lo anterior debido a que se observa una

conjunción de nanopartículas de níquel de menores tamaños muy aglomeradas con las nanopartículas de hierro de un mayor tamaño, sin embargo, menores a 100 nm.

Analizando en el resto de las micrografías puede observarse que los tamaños de las nanopartículas esféricas de hierro corresponden a la escala nanométrica que van desde los 30 hasta los 55 nm. Respecto a la aglomeración de las partículas esféricas se puede ver que estas permanecen en cúmulos rodeadas de partículas poliformes más pequeñas (2 a 10 nm) como puede observarse claramente en la imagen inferior derecha, características de nanopartículas de níquel. Sin embargo, las aglomeraciones no exhiben una dispersión adecuada en todas las nanopartículas sintetizadas. Esto puede ser atribuido a la falta de agente dispersante como el ácido cítrico comúnmente utilizado en el desarrollo de nanopartículas a través de sistemas micelares. Los tamaños corresponden con los tamaños encontrados mediante DLS el cual nos describe un rango de nanopartículas desde 10 y hasta 100 nm, por lo que este límite final de tamaño se les atribuye a las grandes aglomeraciones como también se observó en Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) posteriormente. Además, las curvas de deconvulación de las especies analizadas por SAXS, establecen la presencia de partículas esféricas en las muestras, lo cual es demostrado con las imágenes vistas a una menor escala, aunque los tamaños no concuerdan completamente, esto puede ser atribuido a que el haz de difracción detecta en una mayor proporción las partículas pequeñas, y no atraviesa los cúmulos grandes, dejando fuera a estos de los promedios de nanopartículas detectadas por SAXS.

En las figuras 3.25 a la 3.28 se muestran partículas de la muestra Ni:Fe-AA_2 con un contenido molecular de NaBH_4 y ácido cítrico proporcional a al contenido de átomos de hierro y níquel 1:1:0.5.

En la figura 3.25 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2 con tamaño promedio de 47 nm como se ve en el histograma.

Como se puede observar en la imagen se muestran zonas con un mayor contenido de partículas esféricas atribuidas al hierro, en todas las imágenes se pueden observar pequeñas partículas aglomeradas de níquel alrededor de las esféricas, todas en un rango de tamaño menor a los 50 nm. El tiempo de síntesis y el efecto del agregado de la solución metálica a una proporción de 1 gota/seg, esto promovió un efecto de sinergia entre las partículas desarrolladas.

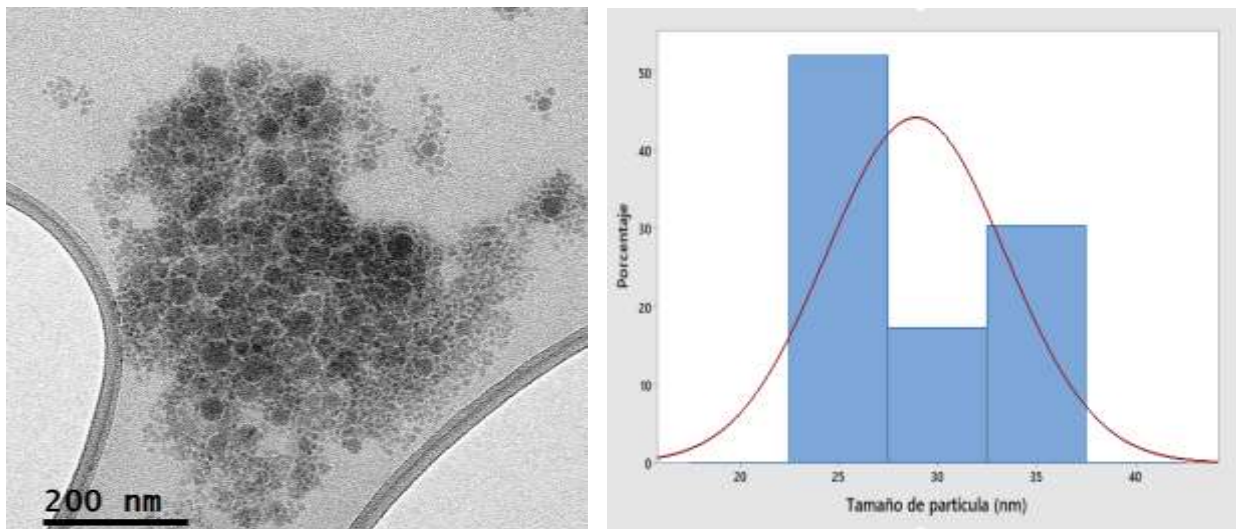


Figura 3.25 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.

En la figura 3.26 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2 con tamaño promedio de 25 nm como se ve en el histograma.

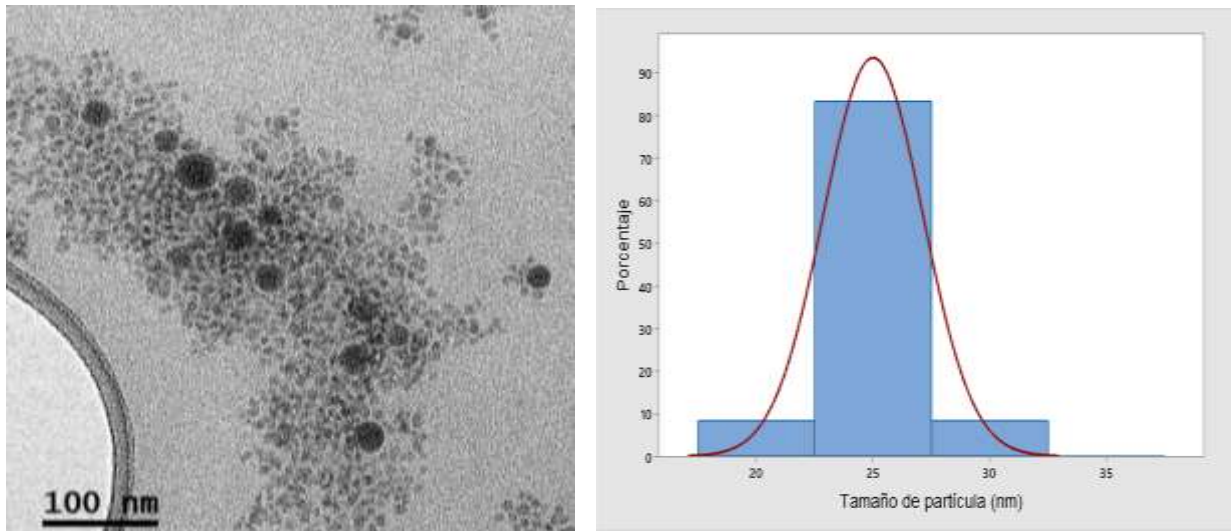


Figura 3.26 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.

En la figura 3.27 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2 con tamaño promedio de 22 nm como se ve en el histograma.

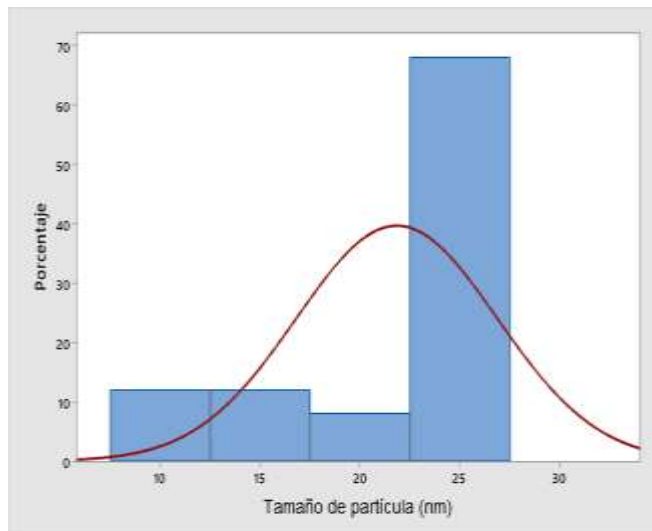
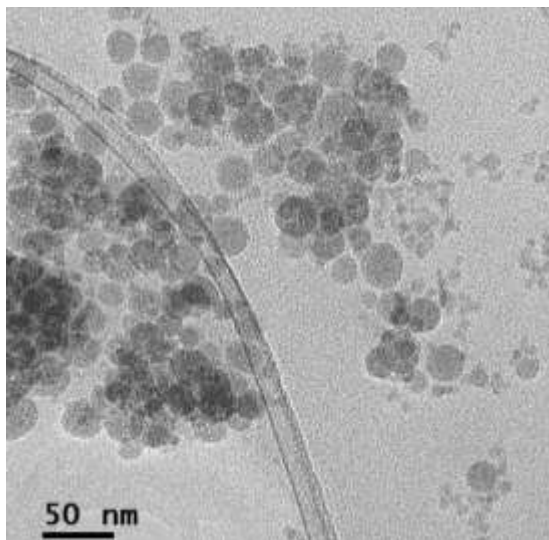


Figura 3.27 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.

En la figura 3.28 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2 con tamaño promedio de 31 nm como se ve en el histograma.

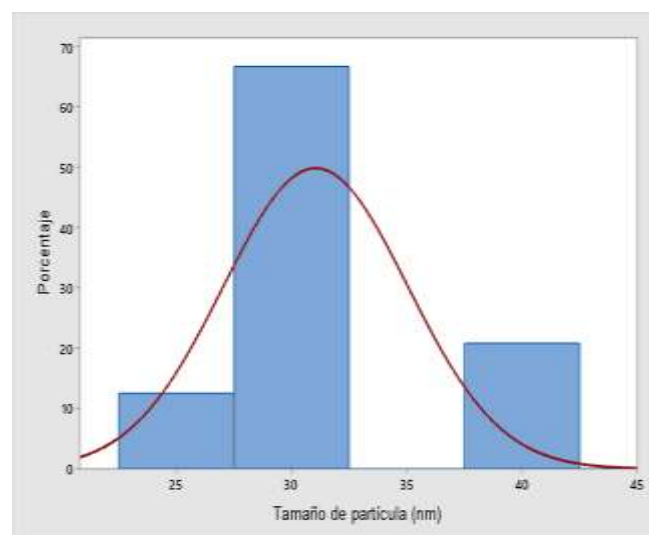
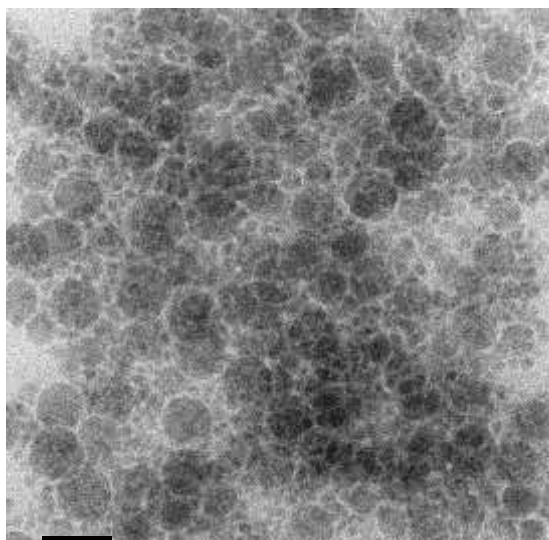


Figura 3.28 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.

En las figuras 3.29 a la 3.32 se encuentran los resultados del efecto en la distribución y tamaño de partícula de la muestra Ni:Fe-MNA_2 con mucílago de nopal como agente reductor.

El tamaño y morfología observado en las micrografías de la muestra Ni:Fe-MNA_2 es de partículas completamente esféricas que van desde poco más de 50 nm hasta tamaños inferiores a

los 10 nm. También puede verse que en existe una mejor dispersión de las de nanopartículas en esta muestra. Lo anterior se puede atribuirse al efecto de los flavonoides como agentes reductores (1.63 mg QE/g d.w.) presentes en el mucilago del nopal, como fue también reportado por María del Socorro Santos Díaz [30].

Las partículas aglomeradas con tamaños de 30 a 60 nm están conformadas con partículas más pequeñas de Ni y Fe, colocando a este último como centro de la partícula global. Por otro lado, puede observarse en la imagen inferior derecha que existe una mejor sinergia entre las nanopartículas de Fe y Ni con perfectas zonas de dispersión, inclusive con tamaños de partículas menores a 20 nm.

En la figura 3.29 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2 con tamaño promedio de 63 nm como se ve en el histograma.

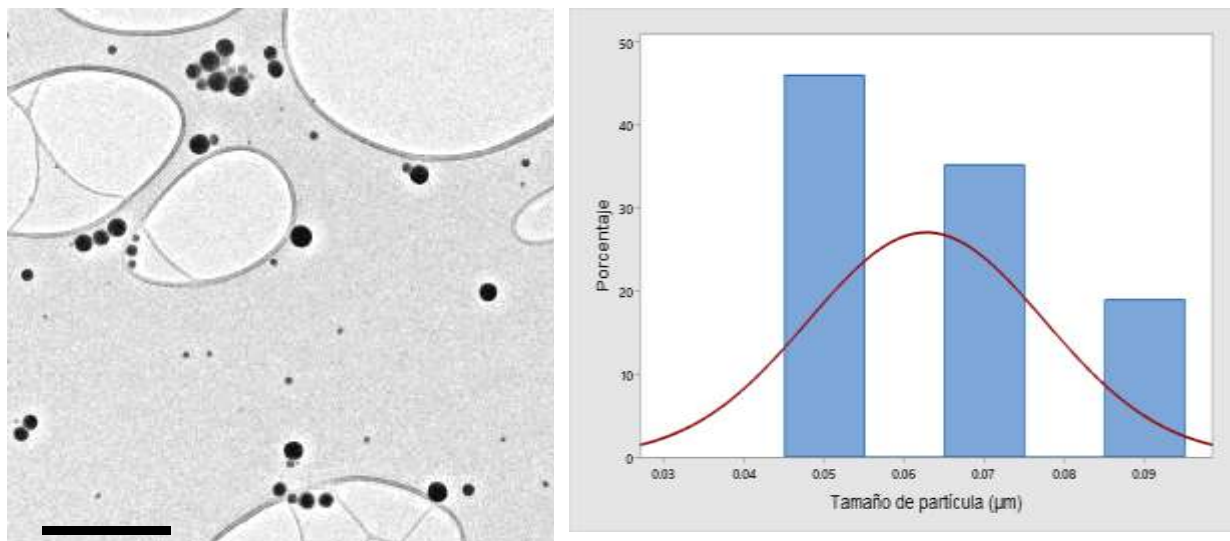


Figura 3.29 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2.

En la figura 3.30 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2 con tamaño promedio de 45 nm como se ve en el histograma.

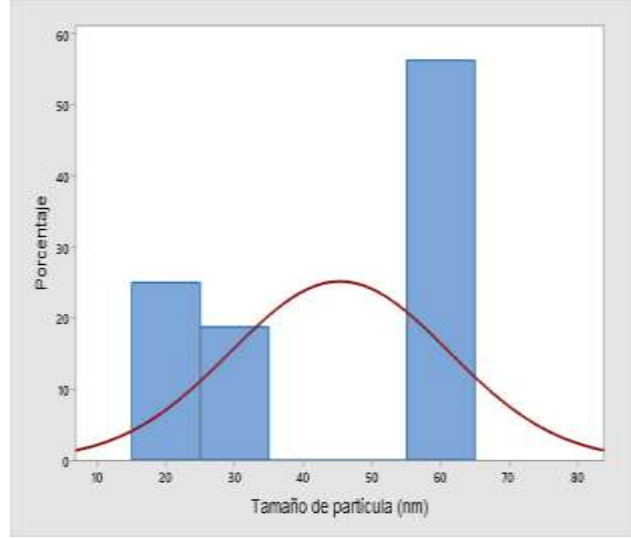
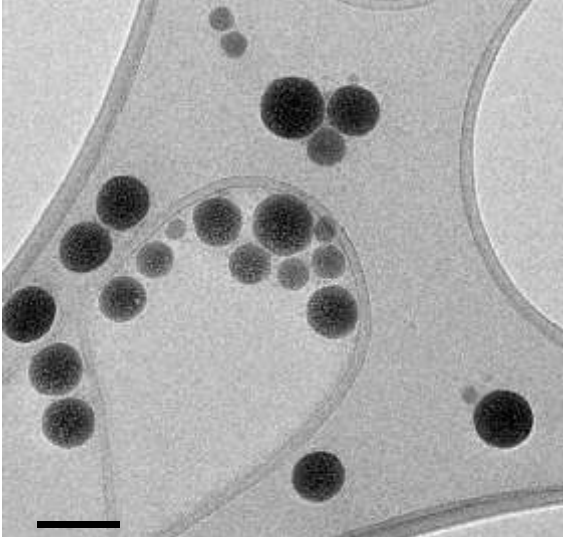


Figura 3.30 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2.

En la figura 3.31 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2 con tamaño promedio de 55 nm como se ve en el histograma.

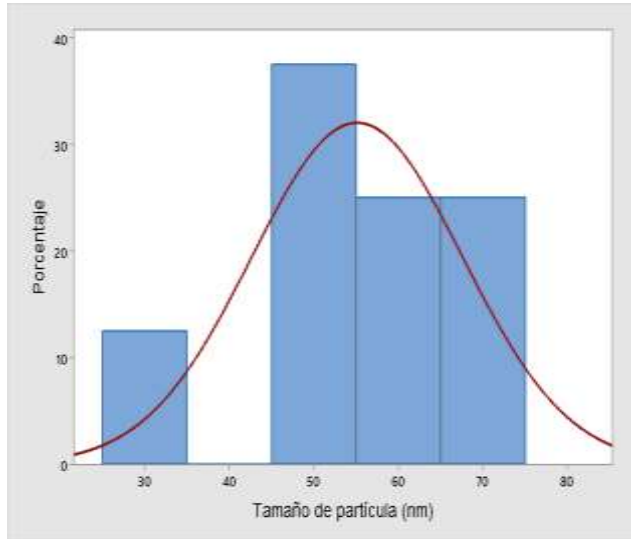
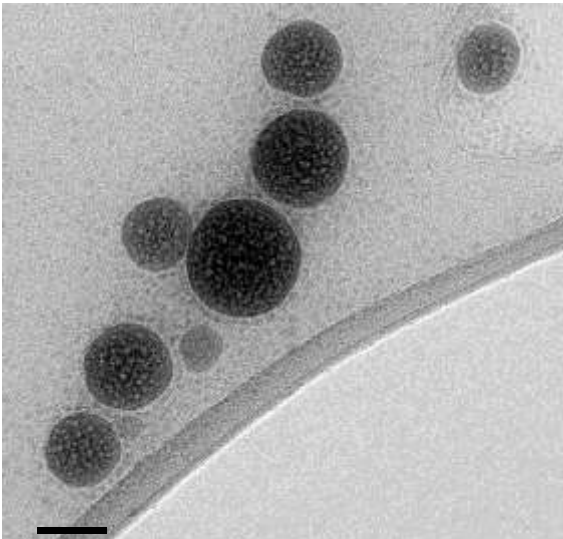


Figura 3.31 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2.

En la figura 3.32 se observa la micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2 con tamaño promedio de 19 nm como se ve en el histograma.

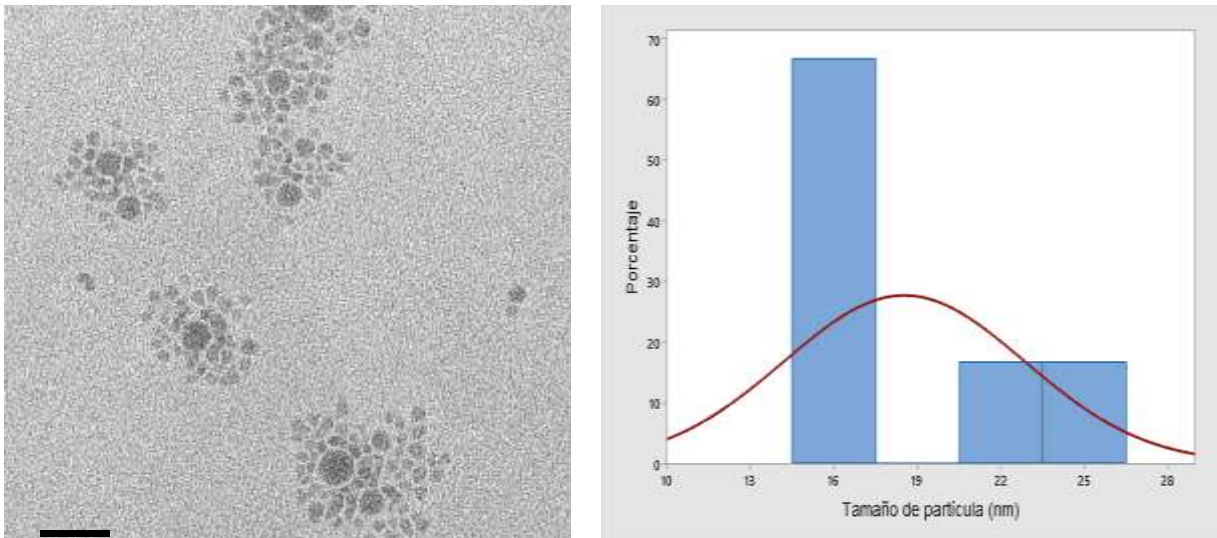


Figura 3.32 Micrografía por TEM de la muestra Ni:Fe-MNA_2.

3.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 3.33 se muestra las aglomeraciones en tipo racimo de nanopartículas esféricas de hierro con rangos de tamaño que van de 10 a 30 nm, sin embargo, las aglomeraciones llegan a formar partículas de hasta 100 nm, esto concuerda con lo detectado por SAXS y DLS donde se observa tamaños de partículas esféricas de los tamaños detectados. Esta imagen corresponde a partículas sintetizadas utilizando NaBH_4 como agente reductor únicamente.

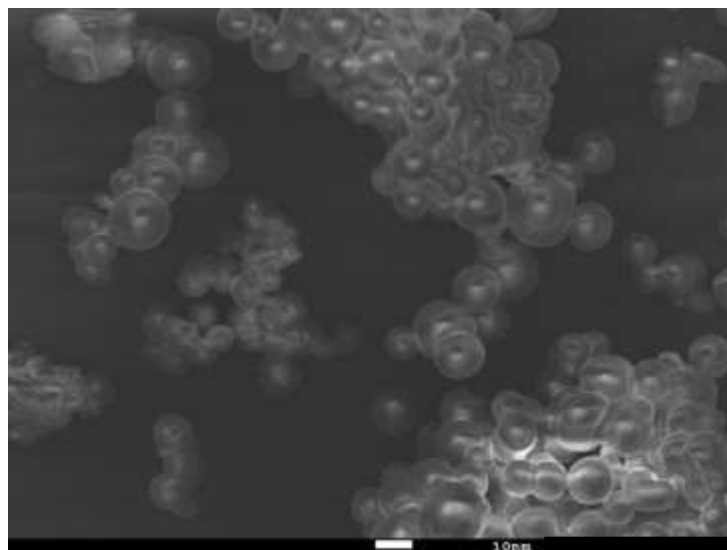


Figura 3.33 Micrografía por SEM de la muestra Ni:Fe-AA_2

La imagen de la figura 3.34 corresponde a la muestra Ni:Fe-MNA_2 donde partículas de hierro aisladas con pequeños cristales de níquel alrededor de ellas. Se observa como las partículas empiezan a desprenderse de los cristales originales para aislarse por completo como fue demostrado por Microscopía de Transmisión de Campo Claro.

Claramente se observa un efecto de “mitosis” comúnmente desarrollado en la formación de células, esto puede ser atribuido al efecto reductor de los flavonoides presentes en el mucilago del nopal

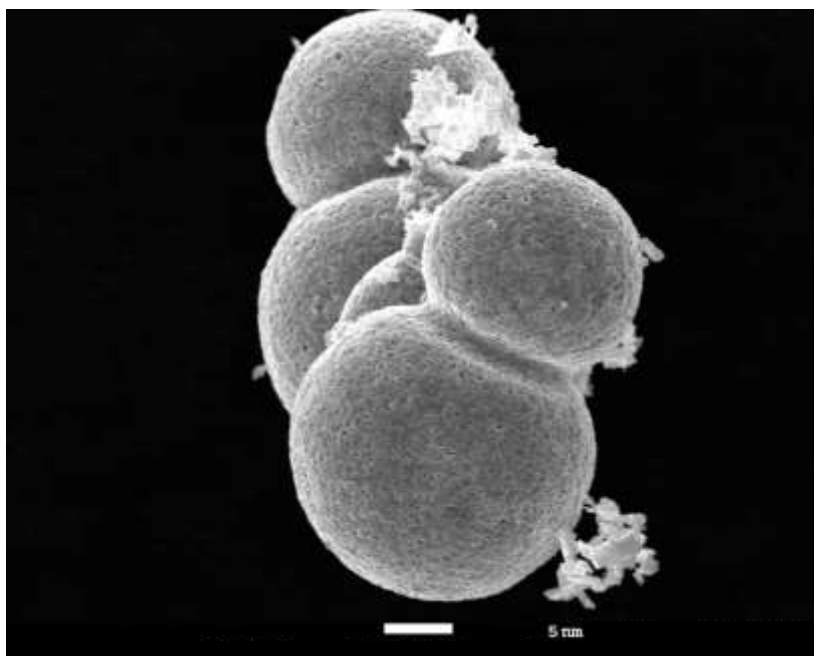


Figura 3.34 Micrografía de transmisión de campo claro de la muestra Ni:Fe-MNA_2.

En las figuras 3.35 y 3.36 se observa el efecto del tiempo de adición de la solución A a la solución B durante la síntesis de las nanopartículas y el nivel de agregación en los nanomateriales sintetizados:

El modelo A se observa en la figura 3.35 que corresponde a la muestra Ni:Fe-AA_2, en la cual se agregó la solución A a B con micropipeta manualmente con un tiempo mayor de agregación, de 1 gota/segundo, como se especificó anteriormente.

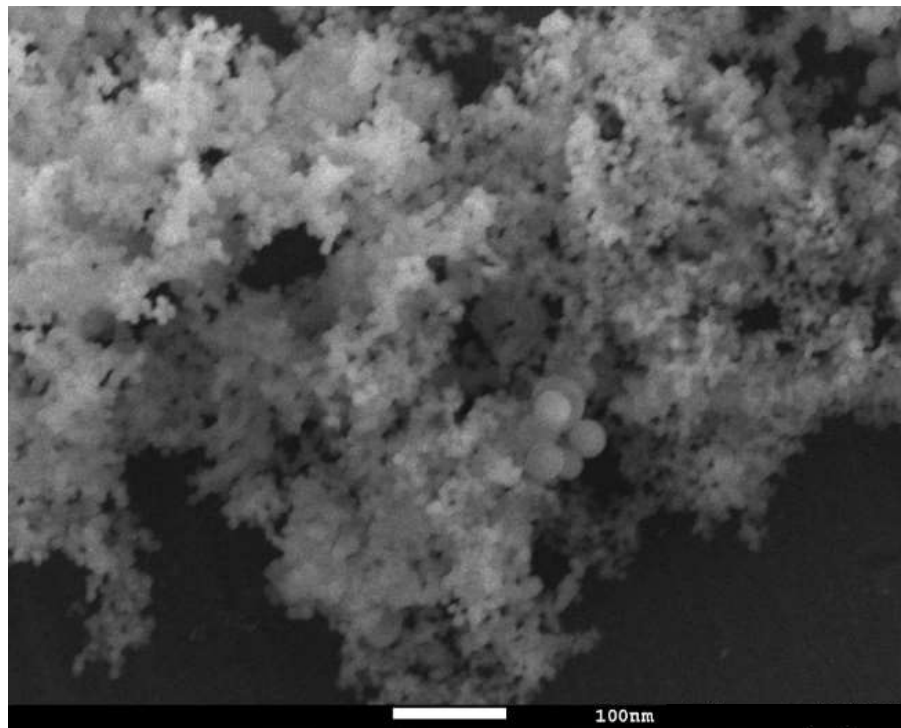
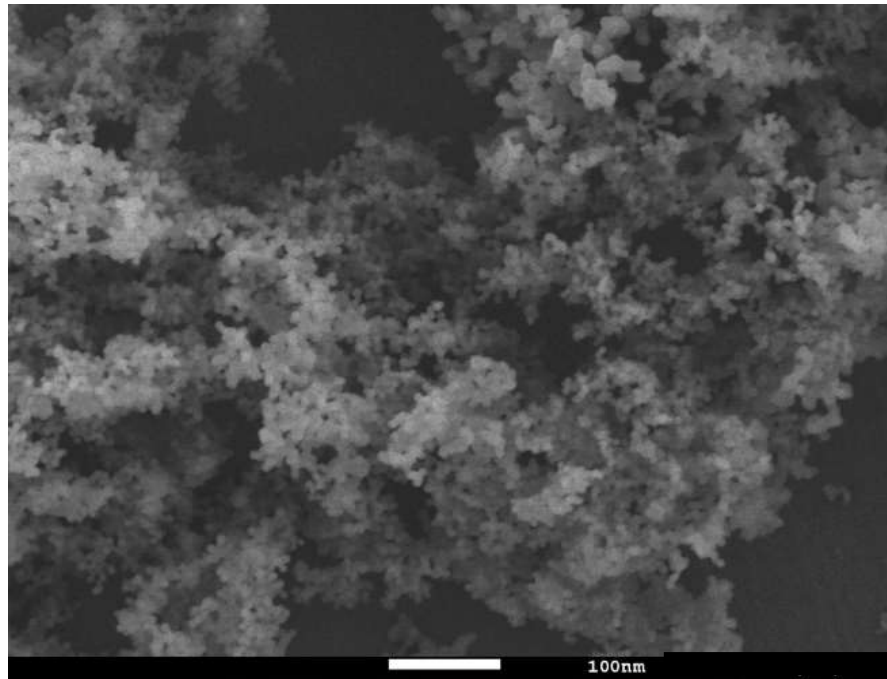


Figura 3.35 Micrografías por SEM de la muestra Ni:Fe-AA_2.

El modelo B cuyos resultados se observan en la figura 3.36 corresponde a un tiempo menor de agregación, en la síntesis de la muestra Ni:Fe-AB_1 la solución A se añadió con bureta a la solución B.

En las imágenes se observa como existen cúmulos de partículas de tamaños menores a 100 nm, pero con un mejor efecto dispersión utilizando el modelo A (figura 3.35) y grandes partículas utilizando el modelo B (figura 3.36).

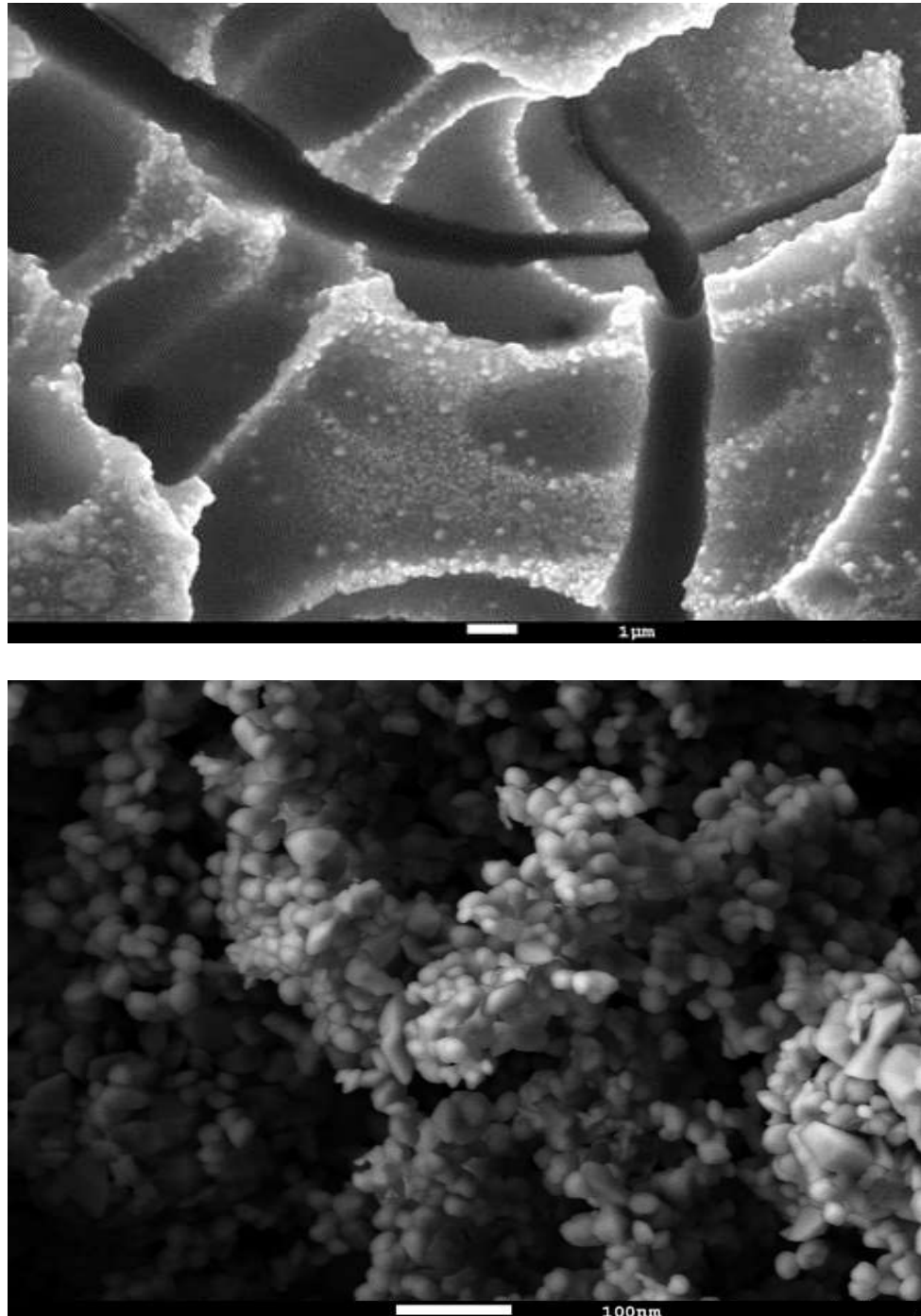


Figura 3.36 Micrografías por SEM de la muestra Ni:Fe-AB_1

Conclusiones

Para el caso de las nanopartículas sintetizadas con NaBH_4 el tamaño de partícula fue analizado por las técnicas de dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS) y por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), en las cuales los resultados van desde los 15.28 hasta los 29.60 nm.

Para el tamaño de partícula no se encuentra diferencia significativa entre agregar la solución A a la solución B con bureta o micropipeta, la diferencia que se encontró fue la aglomeración de las nanopartículas, a mayor tiempo de agregación mayor formación de cúmulos, a menor tiempo de adición las nanopartículas tienden a ser ligeramente más grandes y muestran menor formación de cúmulos. La morfología de las nanopartículas fue esférica.

Las nanopartículas sintetizadas con mucílago de nopal como agente reductor fueron igualmente analizadas por las técnicas de DLS, SEM, TEM y SAXS, mostraron tamaños de partícula desde los 23.66 hasta 45.5 nm, la morfología según la técnica de SAXS fue la llamada “rod-like”, en español forma de bastón.

En las muestras en las que se utilizó mucílago de nopal se observó una menor aglomeración de nanopartículas, lo que sugiere que además de actuar como agente reductor, el mucílago de nopal interactúa como estabilizante, lo que se observa en la distribución del tamaño de partícula, la cual fue más estrecha respecto a la media.

El menor tamaño de partícula se encontró en la muestra Ni:Fe-AB_2 con una media de 21 nm por TEM y 17.46 nm por SAXS, el agente reductor usado fue NaBH_4 . En la síntesis con mucílago de nopal el menor tamaño se encontró en la muestra Ni:Fe-MNA de 23.66 nm y 37.98 nm por SAXS.

La ventaja de utilizar el mucílago de nopal como agente reductor natural en la síntesis de nanopartículas bimetálicas Ni:Fe es la sustitución del NaBH_4 , el cual es un reactivo que además de costoso es peligroso para el medio ambiente y para el personal que lo manipula. De igual manera, la cantidad de desechos de cultivo de nopal que se da en México puede disminuir al aprovecharse ahora en la síntesis de nanopartículas.

Bibliografía

- [1] M. P. Pileni, “Reverse micelles as microreactors,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 27, pp. 6961–6973, 1993, doi: 10.1021/j100129a008.
- [2] G. Pandey and P. Jain, “Assessing the nanotechnology on the grounds of costs, benefits, and risks,” *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 9, no. 1, 2020, doi: 10.1186/s43088-020-00085-5.
- [3] I. T. de C. M. Mayda Lam Maldonado, “Síntesis de nanopartículas metálicas obtenidas mediante el método de microemulsión inversa aplicadas al hidropesamiento de crudo pesado,” 2018.
- [4] A. Al-Marshed, A. Hart, G. Leeke, M. Greaves, and J. Wood, “Effectiveness of Different Transition Metal Dispersed Catalysts for In Situ Heavy Oil Upgrading,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 43, pp. 10645–10655, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02953.
- [5] J. A. Reyes-Agüero and J. R. Aguirre Rivera, “Agrobiodiversity of Cactus Pear (*Opuntia*, Cactaceae) in the Meridional Highlands Plateau of Mexico,” *J. Nat. Resour. Dev.*, pp. 1–9, 2011, doi: 10.5027/jnrd.v1i0.01.
- [6] “Datos Abiertos | Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera | gob.mx.” <http://infosiap.siap.gob.mx/gobmx/datosAbiertos.php> (accessed Apr. 18, 2022).
- [7] I. Reyes-Ocampo, M. S. Córdova-Aguilar, G. Guzmán, A. Blancas-Cabrera, and G. Ascanio, “Solvent-free mechanical extraction of *Opuntia ficus-indica* mucilage,” *J. Food Process Eng.*, vol. 42, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1111/jfpe.12954.
- [8] J. C. Miller, M. Serrato, R.-C. J. Miguel, and G. Kundahl, *The Handbook of Nanotechnology Business Policy and Intellectual Property Law*, vol. 1. New Jersey: John Wiley and Sons Inc., 2019.
- [9] NNI, “What Is Nanotechnology? National Nanotechnology Initiative,” *United States National Nanotechnology Initiative*, 2021. <https://www.nano.gov/about-nanotechnology/what-is-nanotechnology> (accessed Mar. 30, 2022).
- [10] J. Martínez-González, A. Flores Gil, D. Reyes-Contreras, E. Vigueras Santiago, and I.

- García-Orozco, “Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica,” *Mater. Av. y Nanomater. Aprovech. fuentes Nat. y sus Benef. al medio Ambient.*, pp. 201–238, 2022, doi: 10.3926/oms.409.08.
- [11] Y. Universidad Central de Venezuela., V. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería., M. Flores Limpio, A. Fernández Cuervo, and J. Castillo, *Revista de la Facultad de Ingeniería*, vol. 29, no. 4. La Universidad, 2014.
- [12] G. Nute Castañeda, S. Hernández López, O. Sánchez Dena, and E. Viguera Santiago, “Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica,” *Mater. Av. y Nanomater. Aprovech. fuentes Nat. y sus Benef. al medio Ambient.*, no. April, pp. 141–168, 2022, doi: 10.3926/oms.409.06.
- [13] R. Zanella and R. Zanella, “Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño,” *Mundo nano. Rev. Interdiscip. en nanociencias y nanotecnología*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012, Accessed: May 11, 2022. [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912012000100069&lng=es&nrm=iso&tlng=es.
- [14] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*. Elsevier Ltd., 2018.
- [15] M. A. López-Quintela, J. Rivas, M. C. Blanco, and C. Tojo, “Synthesis of Nanoparticles in Microemulsions,” *Nanoscale Mater.*, pp. 135–155, 2006, doi: 10.1007/0-306-48108-1_6.
- [16] P. D. I. Fletcher, A. M. Howe, and B. H. Robinson, “The kinetics of solubilisate exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 83, no. 4, pp. 985–1006, 1987, doi: 10.1039/F19878300985.
- [17] J. F. Rivadulla, M. C. Vergara, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela, and J. Rivas, “Optical properties of platinum particles synthesized in microemulsions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 44, pp. 8997–9004, 1997, doi: 10.1021/jp970528z.
- [18] R. Bali, N. Razak, A. Lumb, and A. T. Harris, “The synthesis of metallic nanoparticles inside live plants,” *Proc. 2006 Int. Conf. Nanosci. Nanotechnology, ICONN*, pp. 224–227,

- 2006, doi: 10.1109/ICONN.2006.340592.
- [19] U. of W. Guozhong Cao, *Nanostructures and nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications*. 1384.
- [20] P. B. Vandana *et al.*, “A Review of Reducing Agents in Chemical and Natural Synthesis of Metallic Nanoparticles,” *Nanosci. Nanotechnology-Asia*, vol. 11, no. 4, Sep. 2020, doi: 10.2174/2210681210999200831100212.
- [21] I. Aiad, M. I. Marzouk, S. A. Shaker, N. E. Ebrahim, A. A. Abd-Elaal, and S. M. Tawfik, “Antipyrine cationic surfactants capping silver nanoparticles as potent antimicrobial agents against pathogenic bacteria and fungi,” *J. Mol. Liq.*, vol. 243, pp. 572–583, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.08.072.
- [22] L. Pérez, A. Pinazo, R. Pons, and M. Infante, “Gemini surfactants from natural amino acids,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 205, pp. 134–155, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.CIS.2013.10.020.
- [23] and S. L. W. Poovathinthodiyil Raveendran, Jie Fu, “Completely ‘Green’ Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles Poovathinthodiyil,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125 (46), pp. 13940–13941, 2003, doi: 10.7149/OPA.46.2.111.
- [24] R. Javed, M. Zia, S. Naz, S. O. Aisida, N. ul Ain, and Q. Ao, “Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects,” *J. Nanobiotechnology 2020 181*, vol. 18, no. 1, pp. 1–15, Nov. 2020, doi: 10.1186/S12951-020-00704-4.
- [25] S. O. Aisida *et al.*, “Biogenic synthesis and antibacterial activity of controlled silver nanoparticles using an extract of Gongronema Latifolium,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 237, p. 121859, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121859.
- [26] and E. R. Protima Rauwel, Siim Küünal, Stanislav Ferdov, “a Review on Green Synthesis of Silver,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, no. March, pp. 1–9, 2014.
- [27] C. V. Restrepo and C. C. Villa, “Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 15, no. September 2020, p. 100428, 2021, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100428.

- [28] S. Raja, V. Ramesh, and V. Thivaharan, “Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Calliandra haematocephala* leaf extract, their antibacterial activity and hydrogen peroxide sensing capability,” *Arab. J. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 253–261, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.ARABJC.2015.06.023.
- [29] M. Del Socorro Santos Díaz, A. P. Barba De La Rosa, C. Héliès-Toussaint, F. Guéraud, and A. Nègre-Salvayre, “*Opuntia* spp.: Characterization and Benefits in Chronic Diseases,” *Oxid. Med. Cell. Longev.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/8634249.
- [30] M. G. Astello-García *et al.*, “Chemical composition and phenolic compounds profile of cladodes from *Opuntia* spp. cultivars with different domestication gradient,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 43, pp. 119–130, 2015, doi: 10.1016/j.jfca.2015.04.016.
- [31] H. Il Jun, M. N. Cha, E. I. Yang, D. G. Choi, and Y. S. Kim, “Physicochemical properties and antioxidant activity of Korean cactus (*Opuntia humifusa*) cladodes,” *Hortic. Environ. Biotechnol.*, vol. 54, no. 3, pp. 288–295, 2013, doi: 10.1007/s13580-013-0145-4.
- [32] J. Dai and R. J. Mumper, “Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties,” *Molecules*, vol. 15, no. 10, pp. 7313–7352, 2010, doi: 10.3390/molecules15107313.
- [33] “Quercetin 3-rhamnosyl-(1->2)-rhamnosyl-(1->6)-glucoside | C33H40O20 - PubChem.” <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/44259157> (accessed Apr. 02, 2022).
- [34] B. N. Ames, M. K. Shigenaga, and T. M. Hagen, “Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 90, no. 17, pp. 7915–7922, 1993, doi: 10.1073/pnas.90.17.7915.
- [35] S. Z. Dziedzic and B. J. F. Hudson, “Polyhydroxy chalcones and flavanones as antioxidants for edible oils,” *Food Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 205–212, 1983, doi: 10.1016/0308-8146(83)90007-9.
- [36] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, and G. Paganga, “Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids,” *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 20, no. 7, pp. 933–956, 1996, doi: 10.1016/0891-5849(95)02227-9.
- [37] W. Bors and C. Michel, “Chemistry of the antioxidant effect of polyphenols,” *Ann. N. Y.*

- Acad. Sci.*, vol. 957, pp. 57–69, 2002, doi: 10.1111/j.1749-6632.2002.tb02905.x.
- [38] M. Yoshino and K. Murakami, “Interaction of iron with polyphenolic compounds: Application to antioxidant characterization,” *Anal. Biochem.*, vol. 257, no. 1, pp. 40–44, 1998, doi: 10.1006/abio.1997.2522.
- [39] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, and G. Paganga, “Antioxidant properties of phenolic compounds,” *Trends Plant Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 152–159, 1997, doi: 10.1016/S1360-1385(97)01018-2.
- [40] S. Khokhar and R. K. Owusu Apenten, “Iron binding characteristics of phenolic compounds: Some tentative structure-activity relations,” *Food Chem.*, vol. 81, no. 1, pp. 133–140, 2003, doi: 10.1016/S0308-8146(02)00394-1.
- [41] I. T. de C. M. Morelos Santos, Oscar, “Síntesis y caracterización de Nanopartículas de Ni-Fe a partir de surfactantes poliméricos,” 2015.
- [42] O. R. Alara, N. H. Abdurahman, and C. I. Ukaegbu, “Soxhlet extraction of phenolic compounds from Vernonia cinerea leaves and its antioxidant activity,” *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants*, vol. 11, no. July, pp. 12–17, 2018, doi: 10.1016/j.jarmap.2018.07.003.
- [43] T. Guevara-Figueroa *et al.*, “Proximate composition, phenolic acids, and flavonoids characterization of commercial and wild nopal (*Opuntia* spp.),” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 23, no. 6, pp. 525–532, 2010, doi: 10.1016/j.jfca.2009.12.003.
- [44] M. Farré and D. Barceló, *Introduction to the analysis and risk of nanomaterials in environmental and food samples*, vol. 59. 2012.
- [45] E. Brglez Mojzer, M. Knez Hrnčič, M. Škerget, Ž. Knez, and U. Bren, “Polyphenols: Extraction Methods, Antioxidative Action, Bioavailability and Anticarcinogenic Effects,” *Molecules*, vol. 21, no. 7, 2016, doi: 10.3390/molecules21070901.
- [46] E. Kockrick, C. Schrage, A. Grigas, D. Geiger, and S. Kaskel, “Synthesis and catalytic properties of microemulsion-derived cerium oxide nanoparticles,” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 7, pp. 1614–1620, 2008, doi: 10.1016/j.jssc.2008.04.036.
- [47] M. Lam-Maldonado *et al.*, “Transition metal nanocatalysts by modified inverse

microemulsion for the heavy crude oil upgrading at reservoir,” *Catal. Today*, vol. 349, no. May, pp. 81–87, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.052.

- [48] “The principles of dynamic light scattering :: Anton Paar Wiki.” <https://wiki.anton-paar.com/en/the-principles-of-dynamic-light-scattering/> (accessed Mar. 31, 2022).
- [49] S. K. Sharma, D. S. Verma, L. U. Khan, S. Kumar, and S. B. Khan, *Handbook of Materials Characterization*, no. September. 2018.

Anexo A. Técnicas de caracterización

A1. Dispersión dinámica de luz (DLS)

El método de dispersión dinámica de la luz (DLS) es la técnica de medición más común para el análisis del tamaño de las partículas en el rango nanométrico.

La dispersión dinámica de la luz (DLS) se basa en el movimiento browniano de las partículas dispersas. Cuando las partículas se dispersan en un líquido, se mueven aleatoriamente en todas las direcciones. El principio del movimiento browniano es que las partículas chocan constantemente con las moléculas del disolvente. Estas colisiones hacen que se transfiera una cierta cantidad de energía, lo que induce el movimiento de las partículas. La transferencia de energía es más o menos constante y, por tanto, tiene un mayor efecto en las partículas más pequeñas. Como resultado, las partículas más pequeñas se mueven a mayor velocidad que las partículas más grandes. Si se conocen todos los demás parámetros que influyen en el movimiento de las partículas, se puede determinar el diámetro hidrodinámico midiendo la velocidad de las partículas [48].

La relación entre la velocidad de las partículas y su tamaño viene dada por la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación 2.4). La velocidad de las partículas viene dada por el coeficiente de difusión traslacional D . Además, la ecuación incluye la viscosidad del dispersante y la temperatura porque ambos parámetros influyen directamente en el movimiento de las partículas.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (\text{A.1})$$

Donde:

D : Coeficiente de difusión traslacional [m^2/s], "velocidad de las partículas"

k_B : Constante de Boltzmann [$\text{m}^2\text{kg}/\text{Ks}^2$]

T : Temperatura [K]

η : Viscosidad [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

R_H : Radio hidrodinámico [m]

A2. Dispersión de rayos X en ángulos bajos (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)

La dispersión de rayos X en ángulos pequeños (es un método analítico para determinar la estructura de partículas en términos de formas o tamaños promedio).

A partir de la ley de Bragg, se entiende que, con la disminución del ángulo de dispersión, se analizan características estructurales cada vez más grandes. Una señal de SAXS es observada cuando un material contiene características estructurales en la escala de longitud de nm, generalmente, en el rango de entre 1 y 100 nm.

La configuración experimental de mediciones de SAXS utiliza una geometría de transmisión. La óptica de rayos X que crea un haz de rayos X muy estrecho, pero de incidencia muy intensa es esencial. Esto se debe a que la señal de dispersión comparativamente débil de la muestra se debe medir en las inmediaciones del haz directo. También es indispensable utilizar un detector que tenga una alta linealidad, un alto rango dinámico y ruido intrínseco insignificante. Una alta resolución espacial del detector es beneficiosa para el instrumento de SAXS de gama alta porque permite que se alcance una buena resolución de ángulo bajo, incluso con una configuración experimental compacta.

La SAXS es una de las técnicas más versátiles para la caracterización estructural de los nanomateriales. Las muestras pueden ser objetos sólidos, polvos, geles o dispersiones líquidas, y pueden ser amorfas, cristalinas o semicristalinas. Las mediciones solo necesitan una preparación mínima de la muestra y se pueden realizar in situ. Como una técnica conjunta, la SAXS analiza las características estructurales promediadas sobre un volumen de muestra grande.

Los datos obtenidos en el SAXS son evaluados usando la aproximación de Guinier como se muestra en la ecuación A.2, donde se observa el radio de giro (R_G) el cual se obtiene de la parte más interna de las curvas de dispersión.

$$I(q) = q^2 V^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right) \quad (\text{A.2})$$

Donde q es el vector de dispersión, V el volumen dispersado y R_G el radio de giro.

Cuando se asumen partículas esféricas, el radio de las partículas esféricas o micelas (rEsfera) se representan con la ecuación A.3

$$r_{esfera} = \sqrt{\frac{5}{3}} R_G \quad (A.3)$$

La información sobre la forma de las partículas se obtiene usando métodos de transformación de Fourier, los cuales proporcionan resultados de curvas llamadas funciones de distribución de distancias pares (PDDFs) "pair-distance distribution functions". Esta transformación se representa en la ecuación A.4 y puede llevarse a cabo a través de un software especializado llamado GIFT ®.

$$P(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q)(qr) \sin(qr) dq \quad (A.4)$$

Se ha reportado que la PDDF para partículas esféricas presenta un pico formado simétricamente[46], mientras que la PDDF es asimétrica para partículas cilíndricas y laminares. En el caso de las nanopartículas núcleo-coraza (Core-Shell), la PDDF varía de acuerdo al contraste de valores de densidades electrónicas.

Los parámetros de interés de SAXS son el flujo y la posición de los fotones incidentes. El sistema de detección emplea un mecanismo que absorbe la energía de un fotón de rayos X y la transforma en una señal eléctrica [49].

A.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El SEM proporciona la morfología de la NP y estima la composición de la muestra mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS). El tamaño de las partículas puede realizarse mediante mediciones manuales de partículas individuales. El microscopio electrónico de barrido crea una imagen de la muestra escaneando su superficie con un haz de electrones de baja energía (normalmente de 1 a 30 keV), logrando resoluciones en el rango de los nm [44].

Cuando los electrones interactúan con la muestra, producen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. Estas señales son recogidas por uno o varios detectores para formar imágenes que luego se muestran en la pantalla del ordenador. Cuando el haz de electrones choca con la superficie de la muestra, penetra en ella hasta una profundidad de unas pocas micras, dependiendo del voltaje de aceleración y de la densidad de la muestra. Como resultado de esta interacción en el interior de la muestra se producen numerosas señales, como electrones secundarios y rayos X.

La resolución máxima obtenida en un microscopio electrónico de barrido depende de múltiples factores, como el tamaño del punto de electrones y el volumen de interacción del haz de electrones con la muestra. Aunque no puede proporcionar una resolución atómica, algunos microscopios pueden alcanzar una resolución inferior a 1 nm. Normalmente, los microscopios electrónicos de tamaño completo modernos ofrecen una resolución de entre 1 y 20 nm, mientras que los sistemas de sobremesa pueden ofrecer una resolución de 20 nm o más.

A.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se considera la técnica más popular para caracterizar los nanomateriales en la microscopía electrónica. Con la TEM se obtiene información química e imágenes de los nanomateriales con una resolución espacial equivalente al nivel de las dimensiones atómicas.

El haz de electrones a través del cual se transmite la luz incidente a través de una fina lámina de muestra se transforma en electrones dispersados elástica o inelásticamente cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. La relación de la distancia entre la lente del objetivo, el espécimen y el plano de la imagen se consideran aumentados por la lente. muestra el tamaño, el grado de agregación y la dispersión, así como la heterogeneidad del no material. La TEM tiene más ventajas al proporcionar una resolución espacial de buena calidad y mediciones analíticas. La TEM proporciona imágenes precisas del tamaño de las partículas en campo claro y en campo oscuro, y proporciona detalles sobre las nanopartículas, ya que utiliza electrones energéticos para proporcionar información sobre la morfología, la composición y la cristalografía. Las técnicas de imagen, espectroscopia y difracción son las tres técnicas principales que se observan en las técnicas de TEM.

La TEM funciona bajo el principio de la microscopía óptica. Los electrones se sustituyen por fotones, las lentes de cristal se sustituyen por lentes electromagnéticas y las imágenes se ven en una pantalla en lugar de un ocular. Las ventajas de la TEM son, entre otras, un potente aumento y la obtención de información sobre las estructuras de los compuestos y los elementos.