



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**“PRODUCCIÓN MEDIANTE REDUCCIÓN QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS
MONO Y BIMETÁLICAS (Fe, Ag) Y SU IMPREGNACIÓN EN MATERIALES
POROSOS.”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN METALÚRGIA Y CIENCIAS
DE LOS MATERIALES PRESENTA:**

M.C. ALVARO DE JESÚS RUÍZ BALTAZAR.

ASESORES:

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO.

DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS.

MORELIA MICHOACÁN, AGOSTO 2013

Índice

INDICE DE TABLAS	iv
CAPITULO I. PRESENTACIÓN	2
1.1. Introducción.	2
1.2.- Objetivo general.....	3
1.2.1-Objetivos específicos	3
1.3.- Justificación.....	4
CAPÍTULO 2.	5
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1.- Nanopartículas.	5
2.1.1.-Definición.	5
2.2.- Síntesis química de nanopartículas.....	7
2.2.1.- Compuestos solubles:	8
2.2.2.- Compuestos en su mayoría solubles:.....	8
2.3. Compuestos en su mayoría insolubles:.....	8
2.4.- Síntesis química de nanopartículas de Ag.....	12
a) Método del cloruro.	21
b) Método del sulfuro.....	22
2.5.- Materiales porosos.	25
2.5.1- Silicatos	25
2.5.2. Arcillas:	26
2.6.- Zeolitas	28
2.6.1.- Estructura de la zeolita.	29
2.6.2.- Definición.	32
2.6.3- Características generales de las zeolitas.	33
2.6.4- Clasificación de las zeolitas.	35
2.6.5- Propiedades.	38
2.6.6. Intercambio iónico y selectividad.....	38
2.6.6.1- Capacidad de intercambio catiónico.....	42
2.7- Clinoptilolita	43
2.7.1.- Definición	43

2.7.2. Clinoptilolita en México:	45
2.8 Antecedentes en el uso para remediación.....	46
2.8.1 Montmorillonita:	46
2.8.2.- Clinoptilolita:	48
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	51
3.1 Diagrama de flujo experimental.....	51
3.2 Materiales y reactivos.	52
3.3.- Síntesis de nanopartículas mono y bimetálicas.	53
3.3.1. Nanopartículas de Ag.	53
3.3.2. Nanopartículas de Fe.....	55
3.3.3. Nanopartículas bimetálicas Fe-Ag.....	57
3.4.- Síntesis de los compósitos Ag ⁰ / ARCILLA y Ag ⁰ / zeolita.	58
3.4.1.- Preparación de los minerales.....	58
3.4.2.- Impregnación directa (nucleación homogénea).	58
3.4.3.- Nucleación heterogénea	59
3.5.- Caracterización de los materiales.	59
3.5.1.- Difracción de rayos X (DRX).....	59
3.5.2.-Microscopía electrónica de barrido (MEB)	61
3.5.3. Espectroscopía infrarroja.	61
3.5.4. Espectroscopía Uv-vis.....	62
3.5.5. Análisis por QELS.	62
3.5.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	62
3.5.7. Espectrofotometría de absorción atómica	63
3.5.8. Medición del área superficial mediante la técnica BET.	64
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
4.1- Caracterización de los materiales de partida.....	66
4.1.1- Zeolita.	66
a) Difracción de rayos X (DRX).....	66
b) Microscopía electrónica de barrido.	68
c) Microscopía electrónica de transmisión.	70
d) Espectroscopía FT-IR.	75

4.2. Caracterización de las tierras diatomeas	76
a) Difracción de rayos X (DRX).....	76
b) Espectroscopia FT-IR.	77
c) Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	78
d) Microscopía electrónica de transmisión (MET).	80
e) Medición del área superficial.....	81
4.3. Caracterización de las nanopartículas de Ag.....	82
4.3.1.-Espectroscopia Uv-vis.	83
b) Nanopartículas de Ag obtenidas por el método del poliol	83
c) Reducción de nanopartículas de Ag mediante NaBH ₄	87
4.3.2. Espectroscopia de infrarrojo (ATR-IR).....	91
4.3.3.- Análisis por QELS (ATP).	93
4.3.4.- Espectrofotometría de absorción atómica.	98
4.3.4.1. Medición de estándares de ag (1,2 y 4 ppm).	99
4.3.4.2. Medición de estándares de NPs de Ag y su comparación con la recta de calibración. ...	99
4.3.5.-Microscopía electrónica de transmisión.....	102
4.3.5.1. Microscopía electrónica de alta resolución.	106
4.3.5.-Análisis geométrico de fase.	109
4.3.6. Efecto de la concentración de pvp	111
4.4.-Nanopartículas de Fe.	116
4.5.-Partículas bimetálicas (Fe-Ag).....	121
4.6. Compósito nanopartículas- material poroso.	128
4.6.1. Tierras de diatomea- Ag	128
Conclusiones.	137
REFERENCIAS.....	140
REFERENCIAS.....	141

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Condiciones de solubilidad</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2 Reactivos usados en la síntesis de nanopartículas de Ag</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 2.3 Reactivos usados en la síntesis de NPs de Fe</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 2.4. Contaminantes ambientales comunes que pueden ser transformados por las NPs de Fe</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 2.5. Características generales de las zeolitas</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 2.6. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 2.7. Clasificación estructural de las zeolitas.</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 2.8 calores de hidratación de cationes.</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 2.9. Capacidad de intercambio iónico esperada para diferentes zeolitas naturales</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 2.10. Composición química de la clinoptilolita mexicana</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 2.11. Manifestaciones de diversas zeolitas en la República Mexicana.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 3.1 Reactivos usados en la síntesis química de NPs.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 3.2 Nanopartículas de Ag sintetizadas por reducción química y poliol</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 3.3 Concentraciones de reactivos en la síntesis de nanopartículas de Fe.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 3.4 Concentraciones de reactivos en la síntesis de nanopartículas de Fe-Ag.</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 3.5 Técnicas de caracterización de los distintos materiales utilizados en el proceso de impregnación de nanopartículas sobre materiales porosos.</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 3.6 Concentraciones de nanopartículas y estándares de Ag.</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 4.1 Fases cristalinas presentes en la zeolita</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 4.2 Composición química de las tierras de diatomeas.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 4.3 Valores de área superficial total y específica de la zeolita y arcilla.</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 4.4 Distancias interplanares de la estructura ffc de Ag</i>	<i>110</i>
<i>Tabla 4.5 Condiciones de síntesis de las NPs de Fe.....</i>	<i>117</i>

Resumen

En este trabajo, nanopartículas de Ag, Fe y Fe-ag fueron sintetizadas utilizando dos agentes de reducción química; etilenglicol y borohidruro de sodio. Diferentes distribuciones de tamaño de partícula fueron obtenidas y se caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión. Nanopartículas de Ag concentraciones de 1, 2 y 4 partes por millón (GML-1) se prepararon y se estudiaron mediante espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) y espectrofotometría de absorción atómica (AAS). En los resultados de UV-Vis se observó una banda característica a 420 nm. Sin embargo, cuando la concentración de plata disminuyó, se detectó un cambio en la intensidad de la banda. Mediciones de espectrofotometría de absorción atómica de diferentes soluciones de nanopartículas de Ag mostraron un comportamiento lineal similar al de la solución estándar de plata en el intervalo de concentración de 1 a 4 mg L⁻¹. Sin embargo, hasta 4 mg L⁻¹ concentraciones, la pendiente de la curva de calibración es aumenta cuando la concentración de nanopartículas de Ag se aumenta demasiado. Además, este trabajo, una caracterización espectroscópica y estructural de la tierra de diatomeas arcillas de montmorillonita-después impregnada con nanopartículas de plata se llevaron a cabo. Las nanopartículas de plata se sintetizaron por reducción química con borohidruro de sodio a partir de solución de nitrato de plata. Las nanopartículas obtenidas se estabilizaron con polivinil-pirrolidona como un agente de superficie. Con el fin de realizar el proceso de nucleación homogénea, nanopartículas de Ag soluciones a concentraciones de 1, 2 y 4 partes por millón fueron magnéticamente mezclado en el material poroso. Además, se evaluó el material poroso capacidad de adsorción de plata mediante espectroscopía de absorción atómica. Se han usado otras técnicas complementarias, tales como la difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojos y de transmisión y microscopía electrónica de barrido.

Abstract

In this work, Ag nanoparticles were synthesized using two chemical reduction agents; ethylene glycol and sodium borohydride. Different particle size distributions were obtained and characterized by transmission electron microscopy. Ag nanoparticles concentrations of 1, 2 and 4 parts per million (gmL^{-1}) were prepared and studied by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and atomic absorption spectrophotometry (AAS). In the UV-Vis results a characteristic band at 420 nm were observed. However, when the concentration of silver decreased, a change in band intensity was detected. Atomic absorption spectrophotometry measurements from different solutions of Ag nanoparticles showed a linear behavior similar to the silver standard solution in the concentration range 1 to 4 mgL^{-1} . However, up 4 mgL^{-1} concentrations, the slope of the calibration curve is increases when the concentration of Ag nanoparticles is increased too. Additionally, this work, a spectroscopic and structural characterization of diatomaceous earth-montmorillonite clays after impregnated with silver nanoparticles were carried out. The silver nanoparticles were synthesized by chemical reduction with sodium borohydride starting from silver nitrate solution. The obtained nanoparticles were stabilized with polyvinyl-pyrrolidone as a surface agent. In order to perform the homogeneous nucleation process, Ag nanoparticles solutions at concentrations of 1, 2 and 4 parts per million were magnetically mixed in the porous material. Additionally, we assessed the porous material adsorption ability of silver by atomic absorption spectroscopy. Other complementary techniques such as X-ray diffraction, infrared spectroscopy and transmission and scanning electron microscopy were used.

Agradecimientos

Al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, por su invaluable apoyo y guía para la realización de este trabajo, y por permitirme crecer en el ámbito profesional. Al Dr. Ramiro Pérez Campos por su incondicional apoyo, que con su ejemplo de perseverancia y éxito guió mis estudios.

Dedicatoria.

A mi hijo Santiago, a mi esposa Natali, a mis padres y hermanos por siempre ser mi motivación. Solo con esfuerzo y con el apoyo de estas personas invaluable, pudo ser posible realizar estos estudios.



CAPÍTULO I

PRESENTACIÓN





CAPITULO I. PRESENTACIÓN

1.1. Introducción.

La propiedad del intercambio iónico que presentan las zeolitas y las arcillas comunes como la clinoptilolita y la montmorillonita, impregnadas con algunas nanopartículas metálicas para dar una mayor selectividad, han sido utilizadas para la remoción de iones contaminantes existentes en agua industrial y para humanos. La capacidad de intercambio iónico de las arcillas depende de su composición química, pH, y de la temperatura de la solución, así como de las características del catión que se intercambia. Respecto al intercambio iónico presentado por las nanopartículas metálicas, se puede decir que este depende de la naturaleza de las partículas, pero principalmente de su tamaño; ya que a menor tamaño de partícula se presenta una mayor área superficial y como consecuencia una mayor reactividad. Las partículas metálicas en escala nanométrica, representan una nueva generación en las tecnologías de remediación, ya que ofrecen una solución efectiva a los problemas de contaminación.

Las partículas nanométricas de Fe presentan una gran área superficial y como consecuencia una alta reactividad. La síntesis de partículas nanométricas de Fe a partir de precursores como Fe (II) y Fe (III) ha sido reportada en la literatura [1]. Se ha demostrado que las nanopartículas (NPs) de Fe⁽⁰⁾ (Fierro cero valente), son excelentes donadores de electrones [2]. La ruta de síntesis más empleada para la obtención de nanopartículas de Fe es a través de una reacción de reducción química de sales férricas Fe (II) o Fe (III) empleando bromuro de sodio [3-5] como agente reductor. Una ventaja invaluable, en especial de la nanopartículas de Fe, es su bajo costo.

Se han investigado [6] algunas propiedades antibacteriales de las nanopartículas de plata de diferentes formas, encontrando que la eficacia





antibacterial depende directamente de la forma de las nanopartículas. En su síntesis, obtuvo nanopartículas con formas esféricas, triángulos truncados y de rodillos, las cuales fueron filtradas y centrifugadas, para posteriormente medir su efecto antibacterial con bacterias E. Coli. Así mismo, se han reportado [7] impregnaciones de fibras de alcohol polivinílico (PVA) con nanopartículas de plata, para su evaluación antibacteriana. Una consideración importante sobre el uso de las nanopartículas de plata, es la abundancia de este metal en México.

En el presente trabajo, se sintetizó mediante reducción química nanopartículas de Ag, Fe y Fe-Ag, para posteriormente impregnarlas por varios métodos sobre materiales porosos tales como: la arcilla montmorillonita y la zeolita clinoptilolita ambos materiales naturales de regiones ricas en México. La finalidad de este trabajo fue dirigida hacia la funcionalización de estos materiales en el tratamiento bacteriológico y de iones contaminantes en agua.

1.2.- Objetivo general

Preparar las nanopartículas de Ag, Fe y Fe/Ag mediante reducción química e impregnarlas en arcillas y zeolitas comunes porosas como la montmorillonita y clinoptilolita, para usos potenciales en remediación de sitios contaminados y aguas de deshecho.

1.2.1-Objetivos específicos

- Caracterizar el material de partida (Montmorillonita y Clinoptilolita), con la finalidad de conocer su estructura y composición, mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), transmisión (MET) medición de área superficial por BET.
- Preparar las nanopartículas mono o bimetálicas mediante reducción





química de composición Fierro y/o Plata para posteriormente ser impregnadas dentro del material poroso.

- Evaluar la estructura, forma y tamaño de las nanopartículas producidas mediante el analizador de tamaño de partícula (ATP), espectrofotometría de absorción atómica, espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).y MET.
- Realizar el compósito nanopartículas/material poroso mediante nucleación heterogénea o bien inmersión del material poroso en la solución coloidal, medir la capacidad de nucleación y adsorción mediante absorción atómica.
- Después de haber fabricado el compósito, analizar el comportamiento estructural mediante DRX y MET.

1.3.- Justificación.

El desarrollo industrial generado en las últimas décadas, ha traído consigo, una gran problemática en lo referente a generación de sustancias tóxicas al ambiente. Provocando así, diversos tipos de contaminación, entre los que se encuentra, la contaminación del agua mediante metales pesados, pesticidas, solventes, entre otros [8]. Evidentemente, esta problemática debe ser atendida y brindarle una atención de carácter prioritario. Actualmente se han realizado un gran número de investigaciones referentes a la remediación de agua y sitios contaminados, sin embargo, la optimización y la búsqueda de nuevas alternativas factibles técnica y económicamente justifica la investigación de nuevas metodologías y procesos. Los materiales porosos tales como las arcillas y zeolitas naturales mexicanas (clinoptilolita, montmorillonita) procedentes de diferentes estados de la república mexicana, presentan propiedades de intercambio iónico





que han sido explotadas para la remediación [9-11]. Recientes estudios [12-15] demuestran que estos materiales pueden ser favorecidos con la presencia de iones tales como plata o hierro, siendo estos usados como compósitos antibacteriales, catalíticos. Por lo tanto, en esta investigación, se realizó un estudio de la adsorción de nanopartículas de Fe y/o Ag mediante diferentes técnicas de nucleación (homogénea y heterogénea) y su funcionalización en materiales porosos como la montmorillonita y la zeolita natural, clinoptilolita.





CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA





CAPÍTULO 2.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1.- Nanopartículas.

2.1.1.-Definición.

Las nanopartículas se definen como estructuras sólidas que definen un estado nuevo de la materia, cuyas propiedades se derivan de su composición, tamaño y morfología de dimensión diametral existente entre el rango de 1 a 100 nm.

Hay dos estrategias generales en cuanto a la síntesis de nanopartículas: descendentes y ascendentes. La primera comienza con gran tamaño (es decir, en grano o en microescala) la generación de los nanomateriales se realiza por medios mecánicos y / o pasos químicos; la molienda, el grabado, y / o mecanizado (figura 2.1). El segundo enfoque implica el "crecimiento" de nanoestructuras átomo por átomo o de molécula por molécula por síntesis química, auto-ensamblaje, montaje, y así sucesivamente.

Los métodos descendentes son conocidos también como métodos físicos, y parten del material conformado en grandes cantidades (a granel), y a través de la incorporación de energía, se obtienen los materiales de orden nanométrico.

Los métodos físicos de síntesis son:

- Litografía
- Maquinado.
- Aleado mecánico



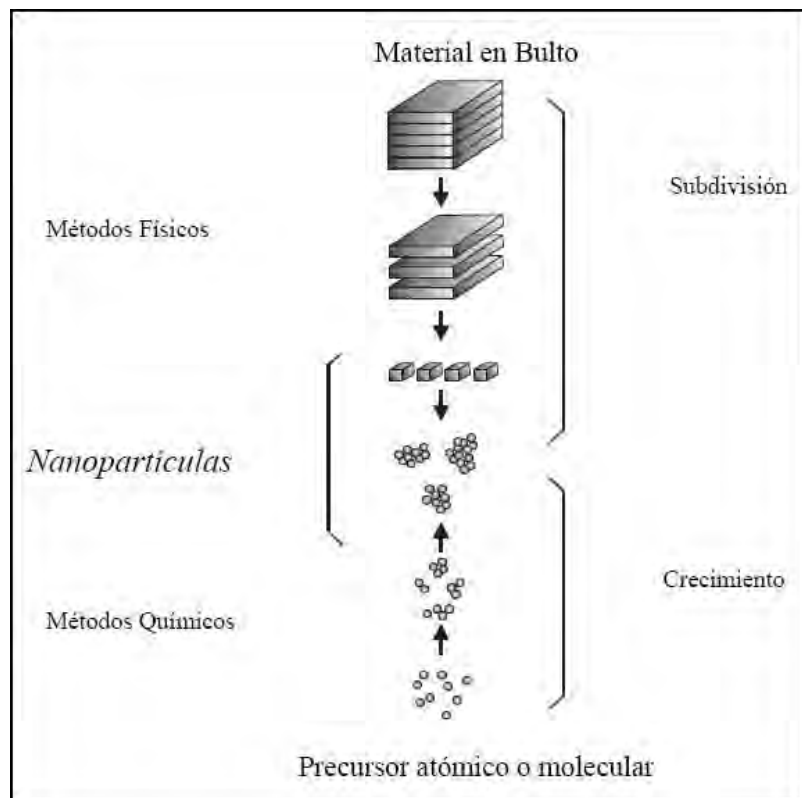


Figura 2.1. Descripción de los métodos de síntesis de nanopartículas (descendentes y ascendentes) [16].

Los métodos descendentes son conocidos también como métodos químicos, y se basan en la síntesis del material a partir de un precursor atómico o molecular, para la formación del material de escala nanométrica.

Los métodos químicos de síntesis son:

- Método de reducción.
- Deposición electroquímica.
- Condensación en fase gaseosa.
- Descomposición térmica.
- Método sol-gel.
- Radiación.





2.2.- Síntesis química de nanopartículas.

Existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas pero los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Los cuales son llevados a cabo mediante la disolución de los precursores químicos de las nanopartículas y un agente reductor que reaccionan en una solución acuosa o en presencia de algún solvente químico. Por lo general inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas, además estas características también dependen de la cantidad de agente reductor empleado. [17]

La síntesis química de nanopartículas es también conocido como método sol, en el cual se presenta un coloide que consiste en partículas sólidas (fase dispersa) dispersadas en un líquido (fase continua). El método se fundamenta en los principios llevados a cabo en una reacción de precipitación, a partir de la reducción de sales metálicas como precursor de las nanopartículas. Una reacción de precipitación tiene lugar cuando se combinan determinados aniones y cationes obteniéndose como producto un sólido iónico insoluble llamado precipitado.

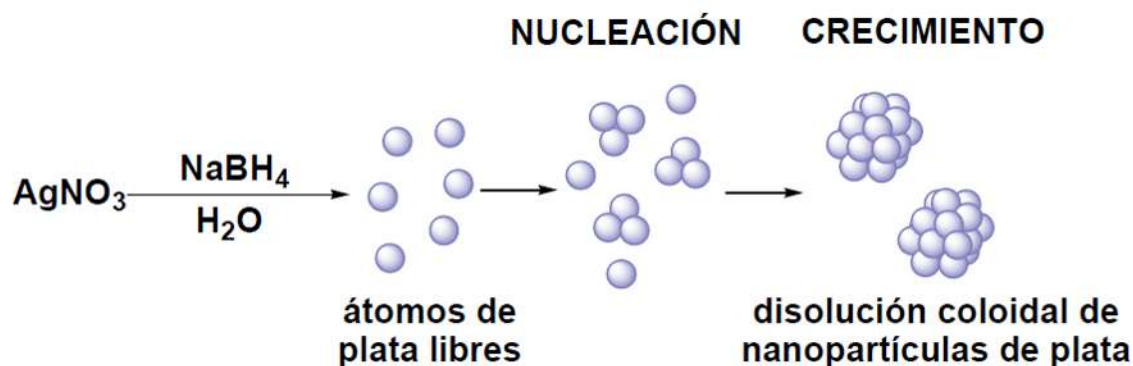


Figura 2.2. Método sol para síntesis de nanopartículas metálicas [18]





Para llevar a cabo una precipitación es necesaria una saturación de la solución y evidentemente contar con la solubilidad necesaria del precursor. Es importante considerar que existen variaciones en la propiedad de solubilidad de algunas sales metálicas para poder predecir si una reacción química de precipitación se llevará a cabo, es decir, se necesita saber si un compuesto iónico es soluble en agua o no lo es. Los compuestos insolubles (precipitados) se forman cuando se mezclan los iones adecuados en disolución. Para determinar si un compuesto es soluble o no existen reglas de solubilidad [19], las cuales son mencionadas a continuación.

2.2.1.- Compuestos solubles:

- Todos los metales alcalinos (Grupo 1) y el ion amonio (NH_4^+).
- Los nitratos, los percloratos y los acetatos.

2.2.2.- Compuestos en su mayoría solubles:

- Los cloruros, los bromuros y los hidruros, excepto los de Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , que son insolubles.
- Los sulfatos, excepto los de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} que son un poco insolubles (CaSO_4 es un poco insoluble).

2.3. Compuestos en su mayoría insolubles:

a) Los hidróxidos y los sulfuros.

- Los hidróxidos de los metales del grupo 1 y NH_4^+ son solubles. Los sulfuros de los metales del grupo 2 son solubles. Los hidróxidos de Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+} , son ligeramente solubles.





a) Los carbonatos y los fosfatos.

Los carbonatos y los fosfatos metales del grupo 1 y NH_4^+ son solubles. La solubilidad es función de algunos factores tales como:

- **La temperatura:**

En la mayoría de los casos la solubilidad de una sustancia sólida aumenta con la temperatura; en los gases la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura.

- **La adición de un ion común (efecto del ion común):**

Es el efecto que produce agregar determinada concentración de un ion que es común con uno de los iones de la sal cuando ambos se encuentran en la misma solución, dando como resultado la disminución de la solubilidad. El ion común desplaza el equilibrio.

- **Efecto salino:**

Es el efecto que produce agregar determinada concentración de un ion que no es común con uno de los iones de la sal cuando ambos se encuentran en la misma solución, dando por resultado el aumento de la solubilidad.

Un sólido siempre está en equilibrio con los iones que lo forman de acuerdo con:



Cuando la velocidad de disolución, se iguala a la velocidad de crecimiento del sólido, se dice que se alcanza el equilibrio, y es lo que se conoce como solución



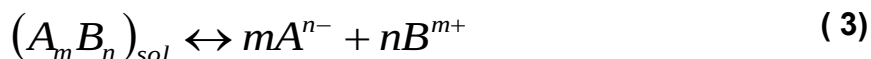


saturada. El equilibrio se expresa mediante la constante Kps:

$$Kps = [A][B] \quad (2)$$

Donde Kps representa la constante de producto de solubilidad.

Sea un compuesto iónico que se disuelve en agua (sol), se puede expresar de la siguiente manera (ecuación 3):



La constante de equilibrio del producto de la solubilidad está determinada por la ecuación 4:

$$Kps = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n \quad (4)$$

En la tabla 2.1 se muestran las condiciones de solubilidad como función de la constante de equilibrio Kps:

Tabla 2.1. Condiciones de solubilidad [20]

CASO	CONDICION
1) $[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n < Kps$	Condición de disolución. Las concentraciones permiten que todo el soluto este disuelto.
2) $[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n > Kps$	Condición de precipitación. Hay iones en exceso y formación del precipitado
3) $[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = Kps$	Condición de saturación. El sólido se encuentra en equilibrio con los iones disueltos.

La constante del producto de solubilidad puede expresarse en función de la solubilidad molar (concentración molar de sustancia disuelta en equilibrio de





saturación a determinada temperatura).



$$s = [A] = [B] \quad (6)$$

$$Kps = s^2 \quad (7)$$

(Para estequiometría 1:1)



$$s = \frac{An^{-}}{m} = \frac{Bm^{+}}{n} \quad (9)$$

$$Kps = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n \quad (10)$$

$$Kps = [ms]^m [ns]^n \quad (11)$$

$$Kps = m^m n^n s^{(m+n)} \quad (12)$$

El proceso de precipitación, puede ser descrito entonces, como un proceso de nucleación y crecimiento, del nuevo compuesto insoluble. Existen diferentes tipos de nucleación; homogénea, heterogénea, y secundaria. La nucleación homogénea solo depende de la solubilidad del compuesto que crece en la solución. Para llevar a cabo la nucleación heterogénea es necesario contar con sitios de nucleación; en el caso de la nucleación secundaria, se describe como una formación de aglomerados una vez llevada a cabo la nucleación y el crecimiento.





2.4.- Síntesis química de nanopartículas de Ag.

Entre los principales métodos de síntesis de nanopartículas de plata, se encuentra la reducción química de sales, ya que ofrece grandes ventajas sobre los demás métodos; se pueden producir grandes cantidades en periodos de tiempo relativamente cortos, por otra parte, las nanopartículas pueden ser preparadas controlando las condiciones de la reacción, con diversas características tales; como tamaño, control de tamaño, composición química, morfología y estructura. [21]

Así, la clave más importante en este método es evitar la aglomeración mediante la preservación de las nanopartículas de plata durante el proceso de síntesis. Los compuestos de naturaleza orgánica, tales como agentes tensoactivos, polímeros y cadenas estabilizadoras, se han utilizado para estabilizar las partículas y evitar la aglomeración. Se ha demostrado que los compuestos orgánicos pueden inhibir la fusión y permitir el aislamiento de las nanopartículas. Debido al uso de agentes surfactantes se puede manipular la forma y el tamaño de las nanopartículas de plata, dependiendo del agente surfactante elegido para algún uso específico.

Por supuesto, la reducción química también tiene desventajas obvias. Por ejemplo, en su mayoría, los reactivos usados en el sistema son agentes químicos tóxicos que tienen riesgos potenciales para el ambiente y la salud.

Como se planteó anteriormente, el agente protector en la superficie de las nanopartículas puede tener influencia en sus características morfológicas. Así, algunos compuestos naturales tales como citrato de sodio y azúcares, se han utilizado como reductores, aunque la actividad de la reducción sea generalmente baja y la reacción de reducción ocurra a una temperatura mayor y por un periodo de tiempo prolongado. Estos reductores son suaves, baratos, y no tóxicos. Algunos de ellos desempeñan simultáneamente papeles de un agente protector y reductor.





Por ejemplo, se ha realizado la reducción de iones de Ag^+ en presencia de N, N dimetil-formamida (DMF) a temperatura ambiente [22] y sin presencia de agentes contaminantes. La reducción de las iones de Ag, se observó en la paredes del recipiente, y con el uso de 3-aminopropyltrimethoxysilano (APS), como agente surfactante. Se observó además que la velocidad de la reducción y la morfología de las partículas coloidales dependen de la relación $[\text{Ag}]/[\text{APS}]$. La reducción se lleva a cabo mediante dos precursores; el nitrato de plata y el perclorato de plata, los cuales confirman que la DMF actúa como agente reductor.

Adicionalmente con un exceso de APS, una delgada y homogénea capa de sílice se presenta sobre la superficie de las nanopartículas de Ag.

Otro método consistió en utilizar la mezcla de AgNO_3 o AgClO_4 (generalmente volúmenes de micro-litros) y DMF en solución acuosa, llevándose así la reducción de los iones de Ag, manifestándose mediante una coloración amarilla de la solución, no obstante fue necesaria una agitación de la muestra para homogenizarla. Como se mencionó anteriormente, el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción, depende principalmente de la relación $[\text{Ag}]/[\text{APS}]$, y de la temperatura, para este caso el tiempo fue varias semanas. Las concentraciones de Ag y APS se encuentran entre 10^{-4} y 10^{-3} M.

Muchas rutas han sido propuestas para la oxidación del DMF [23], las cuales normalmente involucran la generación de H_2 o CO_2 en forma gaseosa. Sin embargo, a temperatura ambiente no se observó la generación de algún gas, la reducción se describe de la siguiente manera, las cadenas simples del EG ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$), se descomponen y a su vez, este proceso se genera H_2 , dando como resultado la formación de especies tales como el acetaldehído, comúnmente conocido como etanal (CH_3CHO), el cual es encargado de llevar a cabo la reducción de los iones de Ag^+ .

Otros reportes, indican que la reducción de iones de Ag, puede llevarse a





cabo mediante DMF como agente reductor a temperatura ambiente, sin embargo, este proceso es muy lento y puede llegar a tardar dos semanas para 0.5 mM de Ag^+ . Se han preparado [24] nanopartículas de plata mediante la reducción química del nitrato de plata en agua con borohidruro de sodio (NaBH_4) en presencia de dodecilsulfato de sodio (SDS). El espectro UV-vis mostró que el NaBH_4 servía no solo como agente reductor, sino además como estabilizador, el cual protege la agregación de nanopartículas de plata, además encontraron que las partículas fueron mejor dispersadas con una mayor concentración de NaBH_4 .

Respecto al uso de alcoholes, también se han obtenido [25] nanopartículas de Ag sintetizadas a partir de la reducción química de AgNO_3 por etanol con N-[3 (trimetoxisilil) propil-dietilentriamina] (ATS) como modificador superficial, así como la reducción química usando polietilenglicol (PEG) como reductor y modificador superficial. Se estudió la influencia de los diferentes parámetros de preparación en el tamaño y forma de las nanopartículas obtenidas: concentración, tiempos de tratamiento, agentes reductores diversos y estabilizantes. Se realizó la caracterización morfológica y estructural de las muestras a partir de espectroscopia UV-vis, AFM y DRX.

Los mejores resultados se obtuvieron usando AgNO_3 0.004 M y ATS 0.0125 M. Las nanopartículas obtenidas por este método en estas condiciones resultaron estables, lo que permite su almacenamiento y manipulación.

En este método el etanol actúa como solvente y reductor simultáneamente. El ATS actúa principalmente como modificador superficial, evitando la aglomeración de la Ag reducida; coordinándose con los iones Ag^+ adsorbidos en la superficie de las nanopartículas a través de sus grupos amino.

Por la técnica de reducción con PEG se obtuvo un precipitado gris. La observación con el microscopio de fuerza atómica (AFM) reveló la presencia de nanovarillas de 12-15 nm de diámetro y hasta 80 nm de largo además de la presencia de nanopartículas esféricas de menor tamaño.

Se ha desarrollado también la síntesis de nanopartículas de plata en





solución acuosa [26] del precursor nitrato de plata y tres sacáridos (dos monosacáridos, glucosa y fructuosa; y un disacárido como sacarosa) como agentes reductores.

El surfactante aniónico dodecil-sulfato de sodio (SDS) fue investigado para evaluar su dependencia sobre el tamaño de partícula y velocidad de crecimiento, mediante la técnica UV-vis. La evaluación por UV-vis sugirió que la velocidad de crecimiento y nucleación, varía en primer lugar por la concentración de AgNO_3 . Las diferencias en la capacidad de reducción de los sacáridos fueron discutidas con referencia a su estructura y comportamiento respecto a la adsorción sobre las partículas. Cambios en el Ultravioleta-visible (Uv-vis), durante la nucleación y el crecimiento de los nanopartículas fueron utilizados para establecer los mecanismos de adsorción del tensoactivador en la superficie de la partícula, para restringir el crecimiento.

La figura 2.3 muestra la distribución del tamaño de partícula de la serie de nanopartículas de plata sintetizadas mediante a) glucosa, b) fructosa y c) sacarosa como agentes reductores.

Las nanopartículas de plata bien dispersadas, fueron sintetizadas por el método de reducción química con polivinilpirolidona (PVP) como agente dispersante [27]. El mecanismo acción del PVP en el proceso de sinterización, fue discutido en esta investigación. Se indica que PVP aceleró la reacción entre los iones y la glucosa de plata, porque estabilizó al ión H^+ , el PVP reaccionó con la Ag protegiendo a las partículas del crecimiento y de la aglomeración. Las partículas de plata con diámetro menor de 50 nanómetros fueron protegidas por la coordinación entre la plata y el PVP.



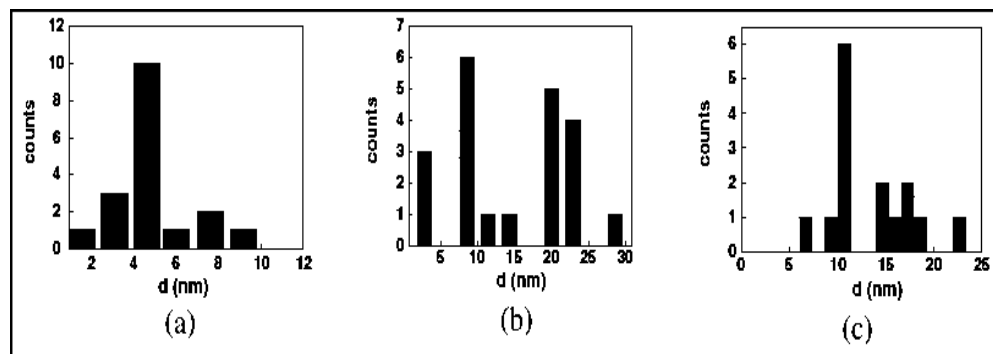


Fig.2.3.Distribución del tamaño de partícula de una serie de nanopartículas de plata sintetizadas mediante a) glucosa, b) fructosa, y c) sacarosa como agentes reductores.

Inicialmente el propósito de introducir PVP fue el de proteger las nanopartículas de plata del crecimiento y la aglomeración; a través del TEM se pudo observar que con diferentes relaciones en peso de PVP/ AgNO_3 . Se obtuvieron tamaños de partículas menores a 50 nm. Además se observó que con el incremento de PVP se obtuvieron partículas mejor dispersadas.

Una ruta de síntesis de NPs de Ag reportada también en la literatura, es llevada a cabo debido a la reducción química del nitrato de plata, mediante formaldehído como agente reductor usando una base orgánica, trietilamina, como catalizador [28]. En esta reacción se usó un compuesto orgánico de bajo peso molecular ácido tío salicílico (TSA), como agente estabilizador. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata sintetizadas por este método, fue menor a 10 nm.

Una evaluación en la literatura de los métodos de la síntesis de nanopartículas de plata en soluciones se resume en la tabla 2.2 [29]. Nanopartículas de plata pueden ser sintetizadas por los métodos siguientes. Un proceso de reducción química, el cual incluye la reducción de $\text{Ag}^{(+)}$ a $\text{Ag}^{(0)}$ por agentes reductores como el NaBH_4 y el formaldehído en solución [30-36], la reducción de Ag^{2+} por los iones del citrato [37], y reducción del nitrato de plata por el clorhidrato de hidroxilamina [38] y poliacrilamida [39].





Tabla 2 Reactivos usados en la síntesis de nanopartículas de Ag [20]

PRECURSOR	A. REDUCTOR	A. SURFACTANTE	SOLVENTE	REFERENCIAS
AgNO ₃	N,N dimetil-formamida DMF	3-aminopropyltrimethoxysilane (APS)		[22]
AgClO ₄	N,N dimetil-formamida DMF	3-aminopropyltrimethoxysilane (APS)		[22]
AgNO ₃	(NaBH ₄)	Dodecilsulfato de sodio (SDS).	Agua	[23]
AgNO ₃	Etanol	N-[3 (trimetoxisilil) propil]dietilentriamina (ATS)		[24]
AgNO ₃	PEG Polietilenglicol	PEG Polietilenglicol		[25]
AgNO ₃	Formaldehído/ Trietilamina	acidoTio-salicílico (TSA)	AGUA/ETANOL	[26]
AgNO ₃	fructosa, glucosa y sacarosa	Dodecir-sulfato de sódio (SDS).	AGUA	[27]
AgNO ₃	GLUCOSA	PVP	AGUA	[28]
AgNO ₃	(NaBH ₄) Formaldehído	Dodecilsulfato de sódio (SDS).	AGUA	[29-36]
AgNO ₃	Citrato de sodio	Citrato de sodio	AGUA	[37]
AgNO ₃	clorhidrato de hidroxilamina		Agua	[38]
AgNO ₃	Poliacrilamida		Agua	[39]
			sulfóxido dimetil	[40]
			Etanol	[41]
			glicol de etileno	[42]
			Tolueno	[43]
KAg(CN ₂)	Vitamina (VC)	C PVP	Agua	[43]

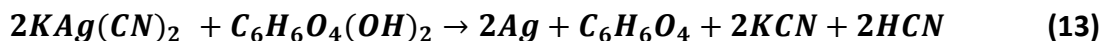




En el caso del proceso de la reducción del citrato, los iones del citrato sirven como agente reductor y estabilizador.

Los procesos de la reducción se han investigado en varios medios líquidos, incluyendo soluciones acuosas (con o sin la presencia de tensoactivadores, dispersores poliméricos, o moléculas estabilizadoras) [30-36]; solventes no acuosos tales como sulfóxido dimethyl [30], etanol [41], glicol de etileno [42], tolueno [43].

Se han presentado informes de la protección técnica novedosa para la reducción de la preparación de nanopartículas de Ag [44], nanorodillos y nanoestructuras supra moleculares a temperatura ambiente utilizando cianuro de potasio y plata $[KAg(CN)_2]$ como fuente de plata, vitamina C $C_6H_6O_4(OH)_2$ como agente reductor y PVP, como agente de protección. Una característica notable del método descrito aquí es que en primer lugar que los agentes reductor y protector se mezclaron, y en permite que las concentraciones locales de las especies de interés tengan una protección relativamente constante. La reacción propuesta es la #14:



2.3.1- Síntesis química de nanopartículas de Fe.

El hierro cero-valente, (ZVI) por sus siglas en inglés (Fe^0) ha sido ampliamente reconocido como un excelente donador de electrones [45]. El hierro cero-valente ha mostrado una fuerte tendencia a donar electrones compatibles.



El ZVI metálico puede formar parejas de electrones, reduciendo algunos electrones aceptores incluyendo electrones de hidrógeno.





Se ha presentado [45] la caracterización sistemática de nanopartículas de hierro por el método de reducción del hierro férrico mediante NaBH_4 . El tamaño de partícula, la distribución del tamaño y la composición de la superficie fueron caracterizadas por microscopia electrónica de transmisión y DRX. Espectroscopía fotoelectrónica de alta resolución (HR-XPS).

Las NPs de hierro se pueden preparar en soluciones acuosas a través de la reducción del hierro férrico (Fe (III)) o de el hierro ferroso (II) con borohidruro de sodio [46], o por medio de la descomposición de pentacarbonilo de hierro (Fe (CO)_5) en solventes orgánicos o en atmósfera de argón [47-49]. Las partículas de hierro cero valente pueden también ser preparadas mediante la reducción de hidrógeno de los óxidos de hierro. En este de trabajo, la síntesis de partículas de hierro se realizó con el uso del borohidruro de sodio (NaBH_4). Una ventaja clave de este método de es su simplicidad. Pueden ser hechas de forma segura en el laboratorio de química con la mayoría de los reactivos químicos simples.

El exceso de borohidruro (0.2 M) se aplicó para acelerar la de reacción de síntesis. Parámetros experimentales tales como el pH, concentraciones de reactivos, velocidad de agitación, y la temperatura exterior ($23 \pm 0,5^\circ \text{C}$) pueden, en cierta medida, influir en la producción, composición y propiedades de la superficie de partículas de hierro y por lo tanto es necesario mantener constantes estas variables en los experimentos.

El tamaño medio de las partículas es de aproximadamente 60 nm 90% en el nano-dominio (1-100). Las nanopartículas tienen gran tendencia a formar agregados, probablemente debido a las cargas superficiales. Las nanopartículas de hierro de cero-valente tienen un núcleo de hierro y una coraza, principalmente de óxidos de hierro (FeO). Las propiedades de las nanopartículas de hierro pueden ser utilizadas para de la separación y transformación de muchos contaminantes y vale la pena ser estudiadas más sistemáticamente.

Las nanopartículas (<100nm.) de hierro con valencia cero (ZVI), muestran una estructura núcleo-coraza, el núcleo está formado principalmente por hierro





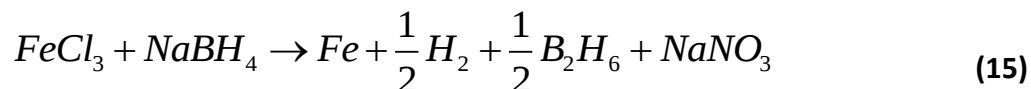
cero-valente mientras que la coraza se presenta en forma de óxidos [Fe (II) y Fe(III)], el hierro existe en la naturaleza en forma de Fe (II), y Fe (III), en forma de óxidos.

Hasta ahora las aplicaciones de ZVI se han centrado principalmente en sus propiedades de donación de electrones: bajo condiciones ambientales, el hierro cero valente es bastante reactivo con el agua. Por lo que se convierte en un material versátil para la remediación.

Métodos robustos para la producción a gran escala y de manera rentable de los nanomateriales son esenciales para el crecimiento de la nanotecnología. Aplicaciones medioambientales a menudo requieren el uso de grandes cantidades de reactivos, para la remediación de grandes volúmenes de agua contaminada.

A continuación se presentan algunos métodos usados para la síntesis de nanopartículas mediante métodos ascendentes, el cual comienza con el material en grano o a microescala, específicamente, el método de reducción química, es el más empleado, debido a su eficacia en la obtención de nanopartículas metálicas, a partir de precursores metálicos.

Ambos enfoques se han aplicado con éxito en la preparación de las nanopartículas de hierro. Por ejemplo, han sido fabricadas por pulverización al vacío [38], sintetizadas a partir de la reducción de las partículas de goethita y hematitas con hidrógeno a temperaturas elevadas (por ejemplo, 200-600°C), por descomposición del pentacarbonilo de hierro (Fe (CO)₅) en disolventes orgánicos o en argón, y por electrodeposición de sales ferrosas. La generación de Fe por el proceso "ascendente" de reducción de sales de hierro (Fe (III)) o ferrosas (Fe (II)) con borohidruro sódico se ha utilizado por muchos grupos de investigación. Las partículas ZVI se prepararon mezclando NaBH₄ y FeCl₃, según la siguiente reacción (ecuación 16):





La solución de borohidruro se añadió lentamente en el cloruro de hierro y se agitó vigorosamente la mezcla. Las nanopartículas fueron recolectadas utilizando filtración al vacío a través de papeles de filtro 0.2 μm . Las partículas sintetizadas fueron lavadas varias veces con agua desionizada y etanol al 5% y almacenadas en esta solución.

Las partículas de hierro (sin PV3A) tenían un tamaño medio de 105.7 nm, mientras que con el uso de PV3A, las partículas de hierro tenían un tamaño medio de 15.5 nm. Se observó que sin el uso de PV3A, la mayoría de las partículas se forman en cadena, como los agregados. En contraste, las partículas de hierro estabilizadas con PV3A fueron uniformemente dispersas. Además se observó una disminución en el potencial z en la superficie de la muestra.

Se ha reportado un estudio [50] referente al uso del poli (metacrilato de metilo) (PMMA) como estabilizador, en el proceso de reducción química de nanopartículas de hierro, se observó que las nanopartículas de hierro se mantienen estables en presencia del tetrahidrofurano (THF), y que el tamaño de las partículas aumenta con la disminución de la concentración inicial de PMMA. Las propiedades magnéticas dependieron también de la concentración inicial de PMMA.

El agente reductor fue añadido a una mezcla de FeCl_2 y PMMA en 50 ml de THF gota a gota y se dejó reaccionar durante una hora. Las nanopartículas de hierro fueron precipitadas mediante la adición de etanol.

Se han estudiado [51] dos métodos de síntesis de nanopartículas de hierro cero-valente; el método del cloruro y el método del sulfuro.

a) Método del cloruro.

La síntesis mediante el método del cloruro es uno de los métodos originales para producir NZI en la universidad de Lehigh [50,51]. Y este método es designado





también como de primera generación en la nanoescala del hierro.

En este método se mezclaron borohidruro de sodio con hexahidrato de cloruro de hierro en una solución acuosa y bajo condiciones estrictas de mezclado hasta que los volúmenes de ambos (el borohidruro y la sal férrica) fueran aproximadamente iguales el tiempo de mezclado fue de aproximadamente una hora. La tabla 2.3 muestra los reactivos usados comúnmente en la síntesis de NPs de Fe.

Tabla 2.3 Reactivos usados en la síntesis de NPs de Fe

<i>PRECURSOR</i>	<i>A. REDUCTOR</i>	<i>A. SURFACTANTE</i>	<i>SOLVENTE</i>	<i>REFERENCIAS</i>
FeCl ₃	NaBH ₄	NaBH ₄	Agua	[33]
Sal férrica (Fe (III))	NaBH ₄		Agua	[34, 39]
sal ferrosa (II)	NaBH ₄		Agua	[35,39]
(Fe (CO) ₅)	NaBH ₄		Solvente orgánico/ argón	[36, 37, 38]
FeCl ₃	NaBH ₄	Alcohol polivinílico-co-vinilo acetato de co- ácido itacónico (PV3A)	Agua	[39]
FeCl ₂	Tetrahidrofurano (THF)	Polimetacrilato de metilo PMMA	Agua	[40]
sulfato ferroso	NaBH ₄		Agua	[41]
Hexahidrato de cloruro de hierro	NaBH ₄		Agua	[41]

b) Método del sulfuro.

El NZVI por el método del sulfuro fue preparado mezclando borohidruro de sodio y sulfato ferroso. En esta síntesis el proceso se extendió a 2h para controlar el tamaño de partícula





2.4. Remediación y nanopartículas

La nanotecnología ha ofertado una solución a la tecnología de remediación del agua en diversas formas de nanopartículas. Estas nanopartículas son de 10 a 100 veces más reactivas que los polvos de fierro usados comúnmente. Ellas tienen una gran área superficial para reaccionar con los contaminantes orgánicos.

Las nanopartículas pueden ser inyectadas en los sitios contaminados y estas no pierden sus propiedades debido a la acidez, a la temperatura o el nivel de los nutrientes del medio, sino que conservan sus propiedades y pueden permanecer en suspensión por largos periodos de tiempo para establecer un tratamiento in situ de la zona.

La figura 2.3 muestra un procedimiento de remediación in situ realizado en aguas de deshecho, con la finalidad de atacar específicamente especies de pesticidas, colorantes orgánicos y metales pesados entre otro (tabla 2.4).

Gracias a su estabilidad, las nanopartículas de fierro permanecen activas por espacio de seis a ocho semanas, después estas empiezan a dispersarse completamente en el medio. [50].

Recientes investigaciones [51] muestran que la remediación con nanopartículas de hierro ofrecen muchas ventajas entre las que figuran las siguientes:

- Son muy efectivas para la transformación de una amplia variedad de contaminantes ambientales.
- Es una tecnología poco costosa respecto a los procedimientos tradicionales de remediación de agua y sitios contaminados, los cuales requieren de procedimientos industriales más elaborados.
- No es tóxica.





Tabla 2.4. Contaminantes ambientales comunes que pueden ser transformados por las NPs de Fe [50]

CONTAMINANTES	
METANOS	TRATADOS CON TRIHALOMETHANES
CLORO	
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	Bromoformo (CHBr_3)
Cloroformo (CHCl_3)	Dibromochlorometano (CHBr_2Cl)
Diclorometano ($\text{Cl}_2 \text{CH}_2$)	Dichlorobromometano (CHBrCl_2)
Clorometano (CH_3Cl)	Etanos tratados con cloro
Bencenos tratados con cloro	Tetrachlorometano (C_2Cl_4)
Hexaclorobencina ($\text{C}_6 \text{Cl}_6$)	Trichlorometano (C_2HCl_3)
Pentaclorobenceno (C_6HCl_5)	cis-Dichlorometano ($\text{C}_2 \text{H}_2\text{Cl}_2$)
Tetrachlorobenzenes ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$)	Transporte-Dichloroetano($\text{C}_2 \text{H}_2\text{Cl}_2$)
Trichlorobenzenes ($\text{C}_6\text{H}_3 \text{Cl}_3$)	1,1-Dichloroethene ($\text{Cl}_2 \text{C}_2\text{H}_2$)
Diclorobencenos ($\text{Cl}_2 \text{C}_6\text{H}_4$)	Cloruro de vinilo ($\text{C}_2 \text{H}_3\text{Cl}$)
Clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)	OTROS HIDROCARBUROS
	POLICLORADOS
	PCBs
	Dioxinas
	Pentaclorofenol ($\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$)
PESTICIDAS	OTROS CONTAMINANTES
DDT ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$)	ORGÁNICOS
Lindane ($\text{C}_6\text{H}_6 \text{Cl}_6$)	N-nitroxidimetilamina (NDMA)
TINTES ORGÁNICOS	($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$)
Naranja II ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$)	TNT ($\text{C}_7\text{H}_5 \text{N}_3\text{O}_6$)
Chrysoidine ($\text{C}_{12} \text{H}_{13}\text{ClN}_4$)	ANIONES INORGÁNICOS
Tropaeolin O ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2 \text{NaO}_5\text{S}$)	Dicromata (Cr_2O_2^- 7)
Naranja ácida	Arsénico (AsO_3^{-4})
Rojo ácido	Perclorato (ClO^{-4})
IONES DE METALES PESADOS	Nitrato (NO^{-3})
Mercurio (Hg^{2+})	
Níquel (Ni^{2+})	
Plata (Ag^+)	



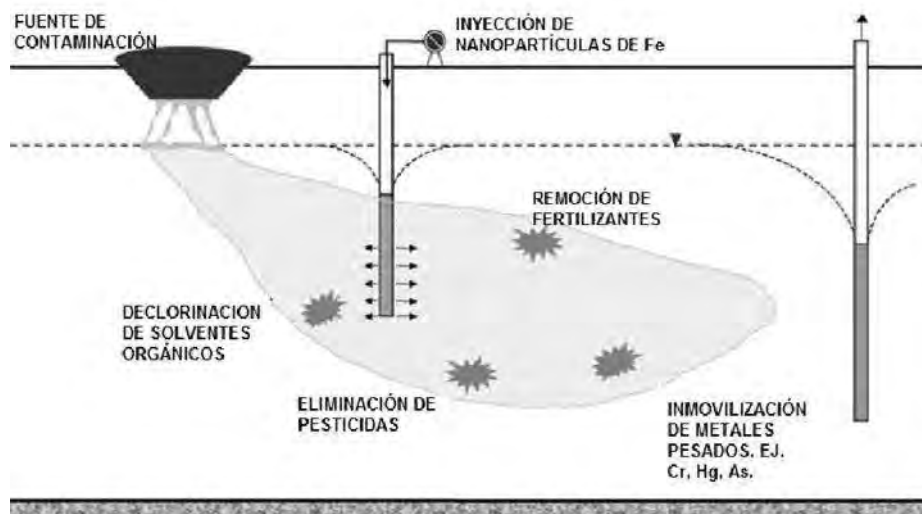


Figura. 2.3 Nanopartículas de hierro usada para la remediación in situ [51].

2.5.- Materiales porosos.

2.5.1- Silicatos

Los silicatos son el grupo de minerales de mayor abundancia, pues constituyen más del 95% de la corteza terrestre, además del grupo de más importancia geológica por ser petrogénicos, es decir, los minerales que forman las rocas. Todos los silicatos están compuestos por silicio y oxígeno. Estos elementos pueden estar acompañados de otros entre los que destacan aluminio, hierro, magnesio o calcio. Químicamente los silicatos son sales del ácido silícico. Los silicatos, así como los aluminosilicatos, son la base de numerosos minerales que tienen al tetraedro de silicio-oxígeno (un átomo de silicio coordinado tetraédricamente a átomos de oxígeno) como su estructura básica: feldespatos, micas, arcillas.

Los silicatos forman materiales basados en la repetición de la unidad tetraédrica SiO_4 . La unidad SiO_4 tiene cargas negativas que generalmente son compensadas por la presencia de iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como de otros metales como el aluminio.





La composición química de un mineral está determinada por los tipos y proporciones de iones que contiene, los minerales más importantes están constituidos principalmente por iones oxígeno en combinación con siete cationes (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} y K^{+}).

Por su abundancia y gran tamaño, los óxidos determinan la estructura de estos minerales, denominados arcillas silicatadas.

2.5.2. Arcillas:

Las partículas minerales según su tamaño se agrupan en: arenas (se sienten al tacto), limos (no se perciben al tacto) y arcillas (partículas submicroscópicas, $<2\mu$). Según composición química las arcillas están compuestas por:

- Silicatos
- Óxidos hidratados
- Materiales amorfos

Óxidos hidratados. Son compuestos de Fe y Al, abundan donde la meteorización ha sido intensa, corresponden a hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Pueden ser cristalinos o amorfos. Según su estructura (propiedades cristalinas) se distinguen tres tipos de arcillas silicatadas:

- Grupo de las caolinitas
- Grupo de las montmorillonitas
- Grupo de las micas hidratadas
- Grupo de las caolinitas. Unidades cristalinas planas con una capa de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina. Se denominan arcillas tipo 1:1.





2.5.4. Montmorillonita.

La montmorillonita es un mineral perteneciente al grupo de los silicatos, los cuales presentan en su composición átomos de silicio y oxígeno principalmente.

Los cristales de las montmorillonitas son de tipo laminar y las unidades consisten de dos capas tetraédricas de sílice y una octaédrica de alúmina, unidas por oxígenos compartidos. Se denominan arcillas tipo 2:1 La montmorillonita a su vez pertenece al grupo de las arcillas; la unidades de la montmorillonita están débilmente unidas por átomos de oxígeno- oxígeno, por lo tanto pueden expandirse permitiendo el ingreso de cationes y moléculas de agua. La montmorillonita presenta alta superficie interna negativamente cargada.

2.5.5. Tierras de diatomeas

Las tierras de diatomeas, también conocidas como diatomitas, son esqueletos de algas unicelulares microscópicas, de composición silícea, depositadas en lechos acuíferos que al secarse se fosilizaron y se comprimieron formando roca. Las figuras 2.4 y 2.5 muestran micrografías típicas de las tierras de diatomeas, en la que valvas de diferentes tamaños y morfologías, son observadas [53].

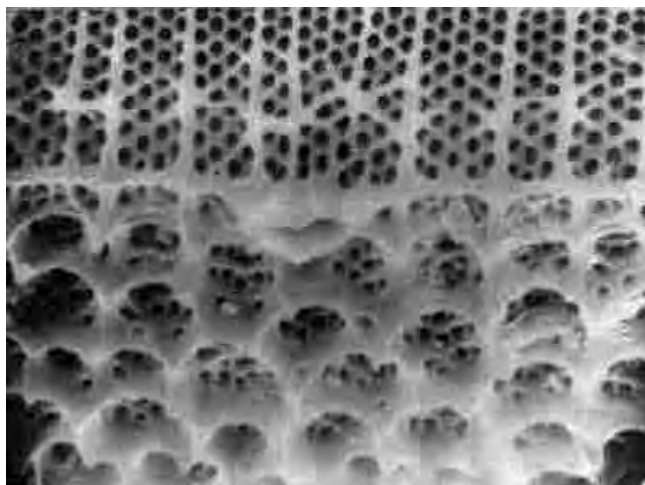


Figura 2.4 Estructura porosa de tierras de Diatomeas [53].



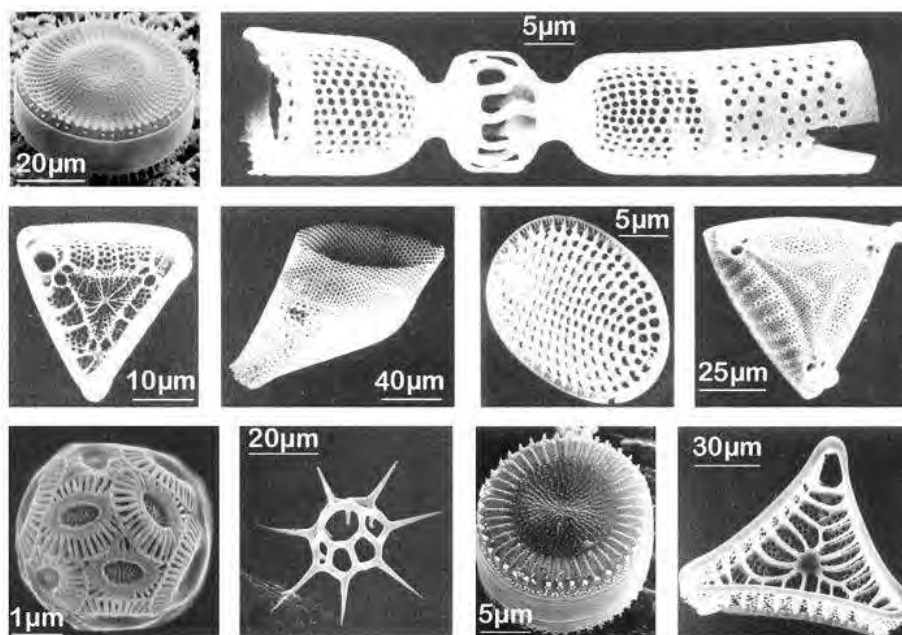


Figura 2.5 Micrografías MEB de tierras de diatomeas con diferentes morfologías [53].

2.6.- Zeolitas

Las zeolitas pertenecen al grupo de los minerales más abundantes sobre la tierra y cuyas propiedades físicas y químicas cobran particular interés en el campo de la investigación científica; siendo éstas motivo de numerosas publicaciones realizadas anualmente (artículos, patentes y libros).

Dentro de las aplicaciones más importantes de las zeolitas destacan, la utilización como suavizantes de agua, en detergentes, como catalizadores, como adsorbentes, para mejorar las características de suelos al controlar el PH, la humedad y el mal olor de los abonos, engorda de animales, los desodorantes, los bactericidas y la transformación de petróleo a gasolina y hasta la fabricación de detergentes no contaminantes, entre otras aplicaciones.

Hasta el momento se conocen alrededor de 40 especies de zeolitas; la síntesis de la zeolita se conoce desde 1862 [54] sin embargo el desarrollo sintético e identificación de esta estructura se consolidó hasta los años 40 con la utilización



de la técnica de difracción de rayos X.

2.6.1.- Estructura de la zeolita.

La existencia de compuestos de silicio (silicatos) sobre la tierra es extremadamente abundante, lo que coloca al Si como el segundo elemento en abundancia sobre la tierra. Casi todas las arcillas, rocas y suelos de la tierra están compuestos por silicatos de aluminio, hierro o magnesio. Básicamente están formados por una unidad estructural tetraédrica integrada por un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno que constituyen el "ion ortosilicato", el cual es mostrado en la figura 2.5 [55]

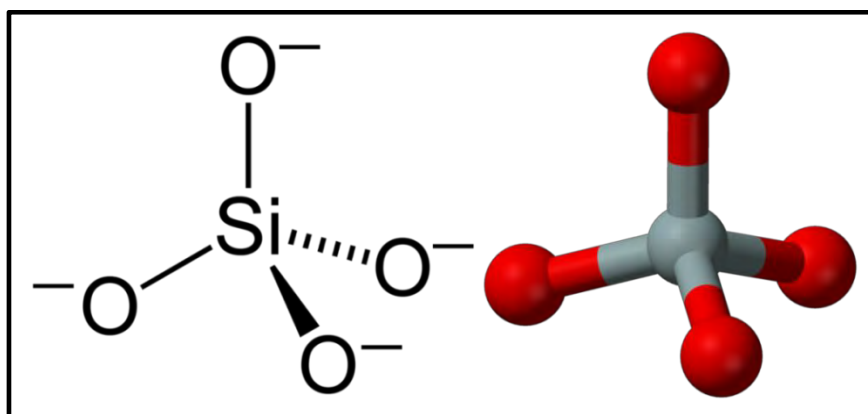


Figura 2.5. Ion ortosilicato [55].

La complejidad de las estructuras de los silicatos se debe a las muy variadas formas en que se enlazan los grupos tetraedrales compartiendo iones oxígeno. Dependiendo de los tipos de estructura (o grupos) de silicatos, se distinguen:



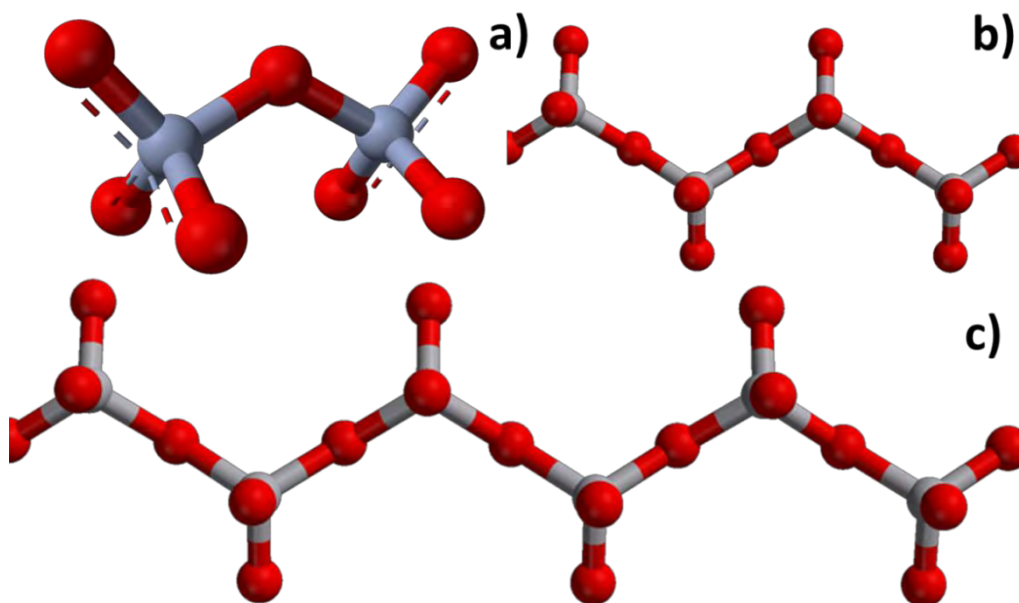


Figura 2.6. Nesosilicato constituido por la unión de (a) dos tetraedros, (b) cuatro tetraedros y (c) seis tetraedros [55].

1) Los ortosilicatos: tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ independientes entre sí y unidos por cationes.

2) Los nesosilicatos: dos, tres o cuatro o seis tetraedros unidos entre sí (Fig. 2.6).

3) Las redes en cadena: los tetraedros se disponen en serie, uno tras otro, o bien enlazados cada uno al siguiente formando una cadena abierta (infinita). En la red del cristal estas cadenas se unen entre sí, en forma paralela, mediante cationes. Así se forman cadenas (SiO_3) presentes en minerales como la jadeíta o la tremolina (Figura 2.7) [56].



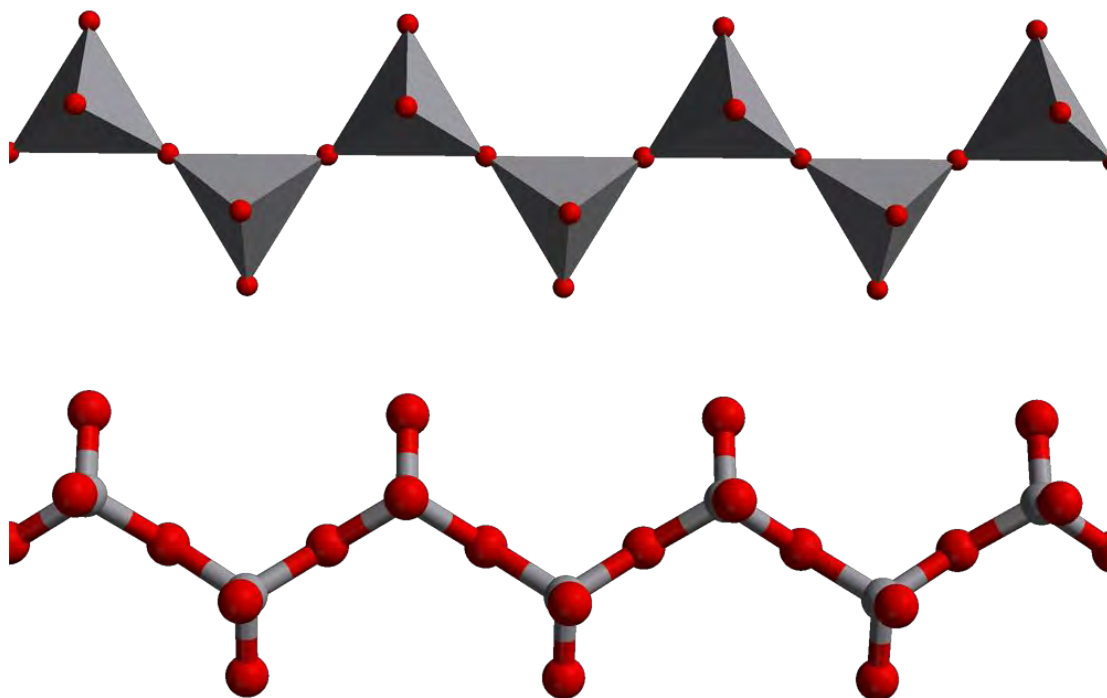


Figura 2.7. Red en cadenas (SiO_3). En la red cristalina muchas de estas cadenas se unen a discreción entre sí, en forma paralela, mediante cationes [56].

4) Las redes en cinta (inosilicatos): se forman cintas por unión simétrica de dos cadenas que se disponen como un objeto y su imagen reflejada.

5) Las redes estratificadas: estas estructuras en hojas (o filosilicatos) se caracterizan por anillos séxtuples de tetraedros unidos en el plano, unos a continuación de otros (Fig. 2.8).

6) Las redes en andamiaje: en este tipo de estructura de silicatos (tectosilicatos), todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros; los tetraedros SiO_4 forman redes unidas tridimensionalmente.



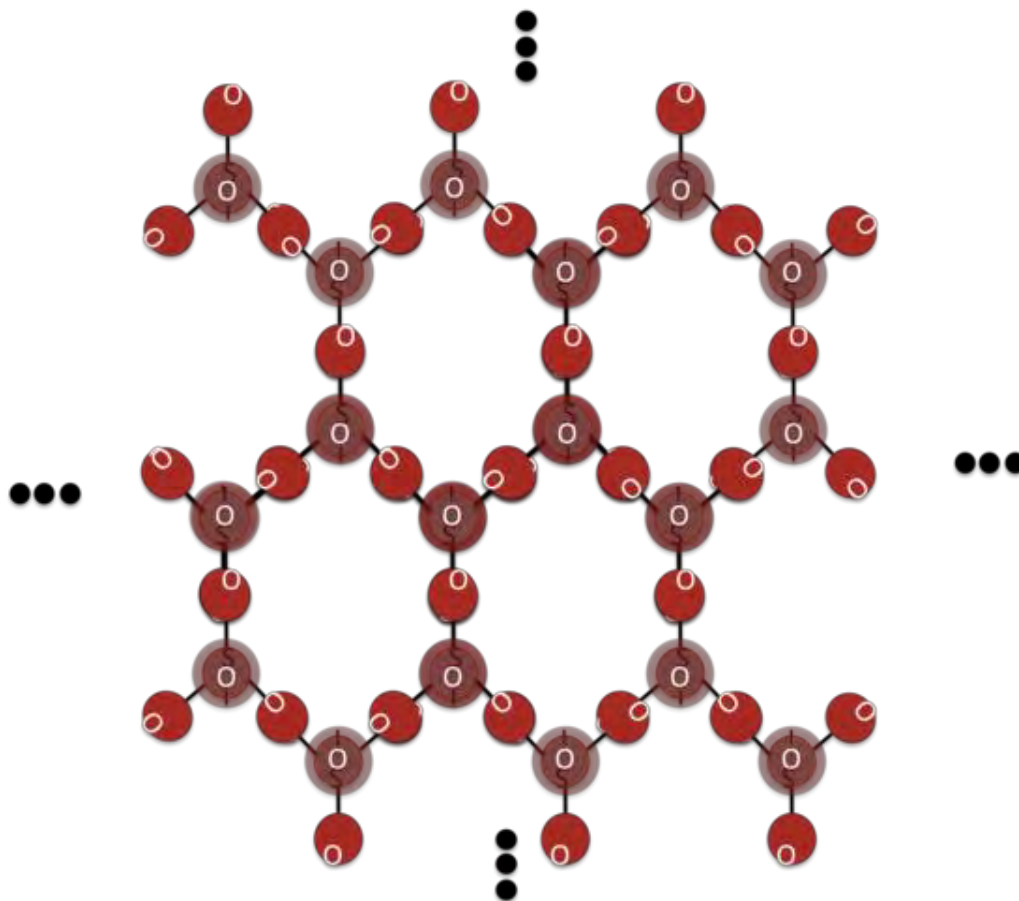


Figura 2.8. Red estratificada, anillos séxtuples de tetraedros unidos en el plano [57].

2.6.2.- Definición.

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son aluminosilicatos (constituidos por Al, Si, Na y O hidratado y altamente cristalinos), con elementos de los grupos I y II como cationes. Consisten en un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno (Figura 2.9) [58].

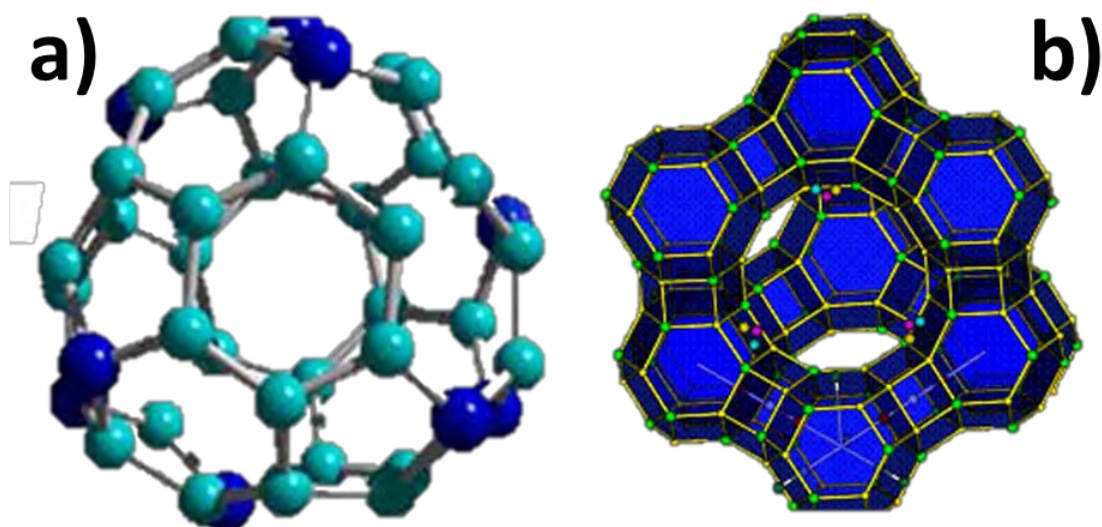


Figura. 2.9. Estructura típica de las zeolitas a) atómica. B) cristalina [58].

2.6.3- Características generales de las zeolitas.

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales [59].

Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m²/g, con relación a su superficie externa. Sin embargo esta superficie es poco accesible para los contaminantes de tipo macromolecular.

La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. La figura 2.10 muestra el arreglo estructural de las zeolitas, en el que se muestran los espacios intersticiales donde es llevado a cabo el intercambio iónico [60].

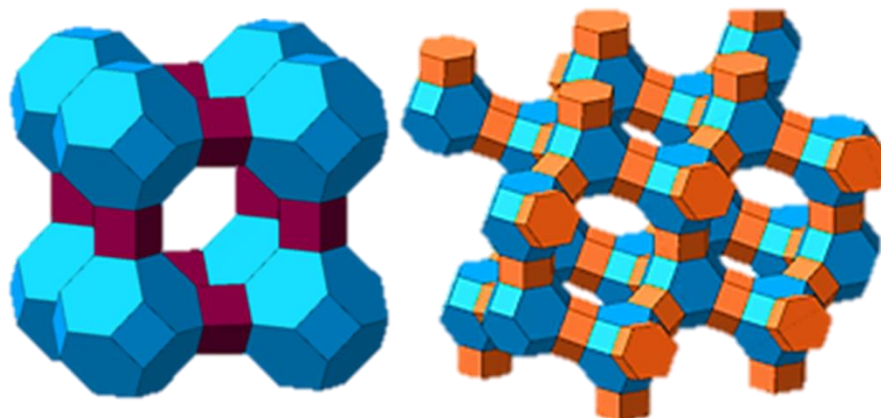


Figura 2.10. Estructura de una zeolita [60].

Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra. En la Tabla 2.5 se muestran algunas propiedades importantes de las zeolitas y su capacidad de intercambio catiónico expresada en miliequivalentes químicos (meq) [61]

Tabla 2.5. Características generales de las zeolitas [61].

PROPIEDAD	VALOR
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500- 1000 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 100 meq/100g
Capacidad de adsorción	<3.5 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde los 200°C hasta más de 1000°C



2.6.4- Clasificación de las zeolitas.

Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino, las zeolitas se clasifican de la manera como se muestra en la Tabla 2.6 [62]

Tabla 2.6. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros [62].

Zeolita	Átomos de O que forman la abertura	Diámetro de poro θ (Å)	Ejemplos
Poros extragrandes	18	$\theta > 9$	MCM-9, VPI-5
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poros medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequeños	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

Los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos. La fórmula química por celda unitaria puede escribirse como:

$$M_{X/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)]_m \text{H}_2\text{O} \quad (16)$$

Donde M es un catión de valencia n [(Na, K, Li) y/o (Ca, Mg, Ba, Sr)], m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

En 1968, se propuso [63] una clasificación estructural de las zeolitas (Tabla 2.7) basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, las





cuales se muestran en la Figura 2.11.

Tabla 2.7. Clasificación estructural de las zeolitas [63].

GRUPO C4 (GRUPO DE LA FILIPSITA)			GRUPO C8- T1 (GRUPO DE LA MORDENITA)			GRUPO C6-C6 (GRUPO DE LA FAUJASITA)		
ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaíta	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
GRUPO C4-C4 (GRUPO DE LA ANALCITA)			GRUPO C6 (GRUPO DE LA CHABAZITA)			GRUPO C4-C4-T1 (GRUPO DE LA HEULANDITA)		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5- 5.0
Wairakita	48		Ofrerita	18		Stilbita	72	
A	48		Losod	24	2.5- 4.0	Stellerita	72	
Grupo C4-T1 (GRUPO DE LA NATROLITA)	192		Gmelinita	24		Barretita	72	
Edingtonita	10		Liotita	36		GRUPO C8 (GRUPO DE LA LAUMONTITA)		

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si o Al. A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diversos aluminosilicatos susceptibles de





formarse, las diversas zeolitas se obtienen de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja a través de su existencia, en el gel de síntesis, a través de unidades estructurales comunes o "unidad secundaria de construcción" originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas.

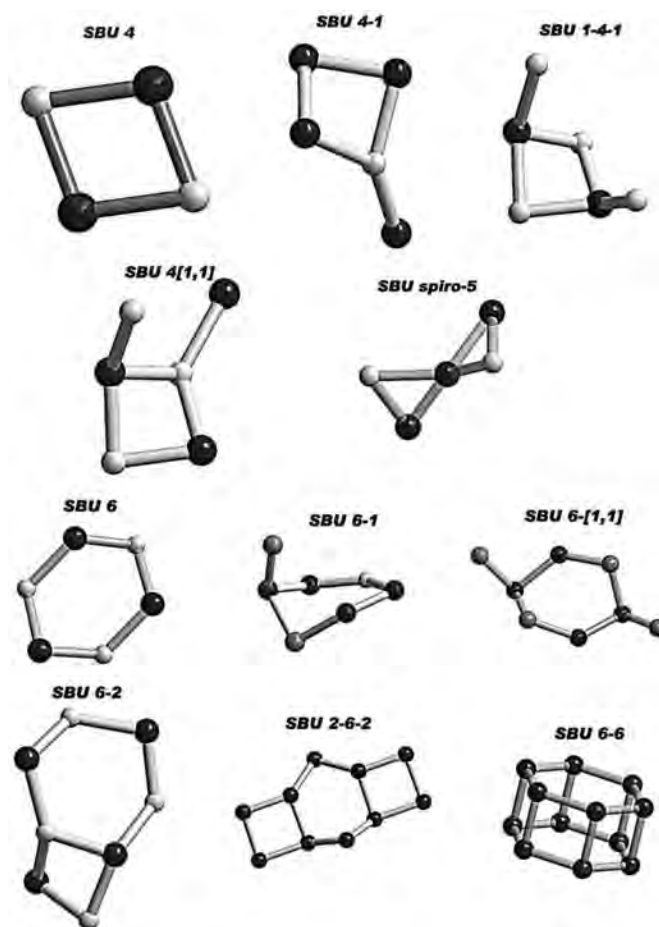


Figura 2.11. Unidades secundarias de construcción [63].





2.6.5- Propiedades.

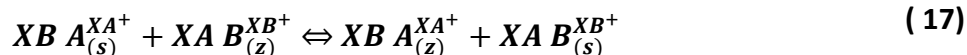
2.6.6. Intercambio iónico y selectividad

El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes de las zeolitas debido a que por un lado se pueden llevar a cabo modificaciones de las zeolitas, para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos) y por otro lado, esta propiedad de intercambio iónico es útil en más de un proceso industrial, en la agricultura, en la acuicultura y en usos ambientales.

El comportamiento del intercambio iónico en una zeolita depende de:

- a) La topología de la red
- b) El tamaño del ion y su carga
- c) La densidad de carga de la zeolita
- d) La concentración del electrolito en solución

Para un intercambio iónico binario en el que se involucran los iones A^{XA+} y B^{XB+} , la reacción química se puede expresar de la siguiente forma:



En donde, XA y XB son las cargas de los cationes de intercambio A y B, z y s corresponden a los cationes en el material sólido (zeolita) y en solución, respectivamente. [64]

Los aniones también están presentes en la solución acuosa y mantienen la electroneutralidad en dicha fase.

El equilibrio de intercambio binario se describe mediante isothermas de intercambio, las cuales se construyen al graficar la concentración en el equilibrio del ion que se intercambia y que se encuentra en solución como una función de la





concentración en el equilibrio de este mismo ion en la zeolita, para una temperatura constante y a una determinada concentración del ion en solución. Para elaborar una isoterma comúnmente se grafica la fracción equivalente del ion de intercambio en solución como una función de la fracción equivalente del mismo en la zeolita. Las fracciones equivalentes de cationes que se intercambian en la solución y en el sólido, A_s y A_z se definen de acuerdo con las siguientes ecuaciones [65]:

$$A_s = \frac{xAm_s A}{xAm_s + xBm_s B} \quad (18)$$

$$A_s = \frac{equiv A}{xequiv\ totales} \quad (19)$$

En donde m es la molaridad de los iones A y B de la solución en el equilibrio. La abreviatura “equiv”, se refiere al número de equivalentes intercambiados del ion A en la zeolita con respecto a los equivalentes totales que posee dicha zeolita

El parámetro α_{AB} indica la preferencia que tiene la zeolita por el catión que originalmente está en ella.

Este factor puede variar con la temperatura y la concentración. Tratándose de un intercambio iónico ideal la gráfica de A_z vs. A_s es una línea recta diagonal, sin embargo a menudo se presentan comportamientos como los de la Figura 2.12, en donde cada uno de ellos implica lo siguiente [66]:

- a) Si el factor de separación $\alpha_{AB} > 1$, la zeolita tiene preferencia por el catión que está originalmente en solución.
- b) La selectividad varía con el grado de intercambio resultando una isoterma de tipo sigmoideal.
- c) Si el factor de separación $\alpha_{AB} < 1$, la zeolita no tiene preferencia por





el catión que está originalmente en solución.

- d) La zeolita no ha alcanzado un intercambio completo por efecto de tamizado de los iones.
- e) Este comportamiento es poco común, debido a que durante el proceso de intercambio iónico se forman dos fases de zeolita produciéndose un efecto de histéresis.
- f) La línea punteada representa el comportamiento de un intercambio ideal.

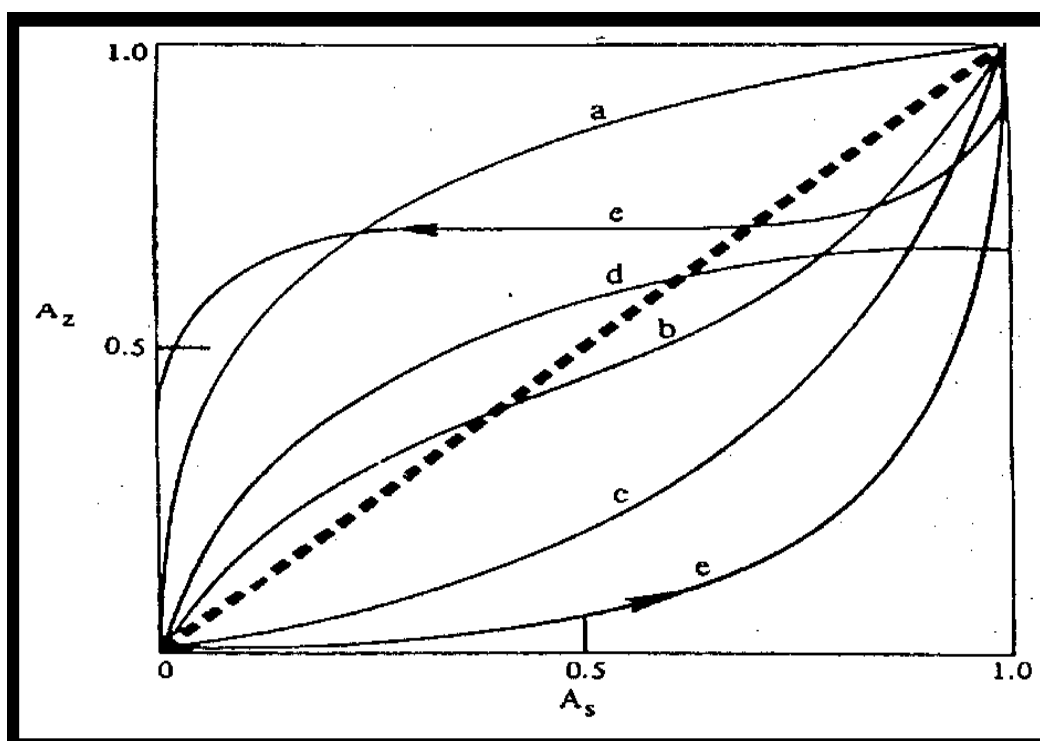


Figura 2.12. Isotermas de intercambio iónico [66].

Desde otro punto de vista, la selectividad de la zeolita por determinados iones se basa en los calores de hidratación de los cationes involucrados en el proceso de intercambio iónico. La chabacita, la clinoptilolita y la mordenita, que tienen una alta





relación Si/Al, pueden intercambiar sus cationes selectivamente por cationes grandes como el Cs^+ , el Rb^+ , el K^+ , el NH_4^+ , el Na^+ , el Ba^{2+} o el Sr^{2+} . Este fenómeno se debe a los calores de hidratación de los cationes mostrados en la tabla 2.8:

Tabla 2.8 calores de hidratación de cationes [66].

CATIONES	CALORES DE HIDRATACION (KJ/mol)
Cs^+	-280
Rb^+	-312
NH_4^+	-326
K^+	-339
Na^+	-423
Ba_2^+	-1339
Sr_2^+	-1477

El calor del intercambio iónico se puede calcular de la siguiente manera:

$$Q = \Delta H - DH \quad (20)$$

En donde el término ΔH es el calor desarrollado en la zeolita durante el proceso de intercambio catiónico y DH es la diferencia entre los calores de hidratación de los cationes intercambiados. Por ende, en las zeolitas con una alta relación Si/Al el calor es menor que el calor desarrollado en la solución y, por lo tanto, la zeolita intercambia selectivamente los cationes de bajos calores de hidratación.

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan la selectividad, siendo algunos de ellos:

- a) Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- b) Temperatura





- c) Concentración de los cationes en solución.
- d) Aniones asociados con los cationes en solución.
- e) Estructura de la zeolita-topología de la red, densidad de carga de la red.

2.6.6.1- Capacidad de intercambio catiónico.

El cociente Si/Al determina la capacidad total de intercambio expresada en miliequivalentes químicos por gramo (meq/g) en una zeolita y se determina fácilmente contando el número de átomos de aluminio en la celda unidad (NAI) según la ecuación siguiente:

$$C = (N^{Al}/N_{av})/\rho V_c \quad (21)$$

En donde N_{Av} es el número de Avogadro, ρ es la densidad de la zeolita y V_c es el volumen de la celda unitaria. La relación se basa en el hecho de que N^{Al}/N_{Av} es el número total de equivalentes de cationes intercambiables por celda unidad y ρV_c es la masa de la celda unidad. Por lo tanto la capacidad de intercambio iónico esperada para las zeolitas naturales (CIIE) está en función de la densidad de carga de la estructura aniónica de la zeolita, es decir del grado de sustitución del Al^{3+} por el Si^{4+} en la red cristalina. Entre mayor sea dicha sustitución mayor será la cantidad de cationes necesaria para mantener la electroneutralidad y por lo tanto se tendrá una alta CIIE.

La Tabla 2.9 muestra la CIIE para varias zeolitas naturales con base en la sustitución isomórfica que posean. Como puede apreciarse en esta tabla, dentro de las zeolitas que poseen la mayor capacidad de intercambio iónico se encuentra la natrolita [67].

Para fines de investigación sobre zeolitas naturales, es importante determinar la capacidad de intercambio iónica efectiva además de la capacidad de intercambio





iónica externa e interna.

Tabla 2.9. Capacidad de intercambio iónico esperada para diferentes zeolitas naturales [67].

ZEOLITA NATURAL	CIE (meq/g)
Analcima	4,5
Chabacita	3,9
Clinoptilolita	2,2
Erionita	2,8
Faujasita	3,6
Ferrerita	2,3
Heulandita	3,2
Laumontita	4,3
Mordenita	2,2
Natrolita	5,3
Filipsita	4,5
Wairakita	4,6

2.7- Clinoptilolita

2.7.1.- Definición

La clinoptilolita que es un aluminosilicato de sodio, potasio y calcio hidratado. Es una zeolita que pertenece a la familia de la heulandita, junto con la laumontita y la mordenita. La figura 2.13 muestra una simulación estructural de la zeolita tipo clinoptilolita, en la que se observa el arreglo de los átomos de Si (amarillo), O (rojo) y Al (verde), que constituyen a la zeolita tipo clinoptilolita [68].



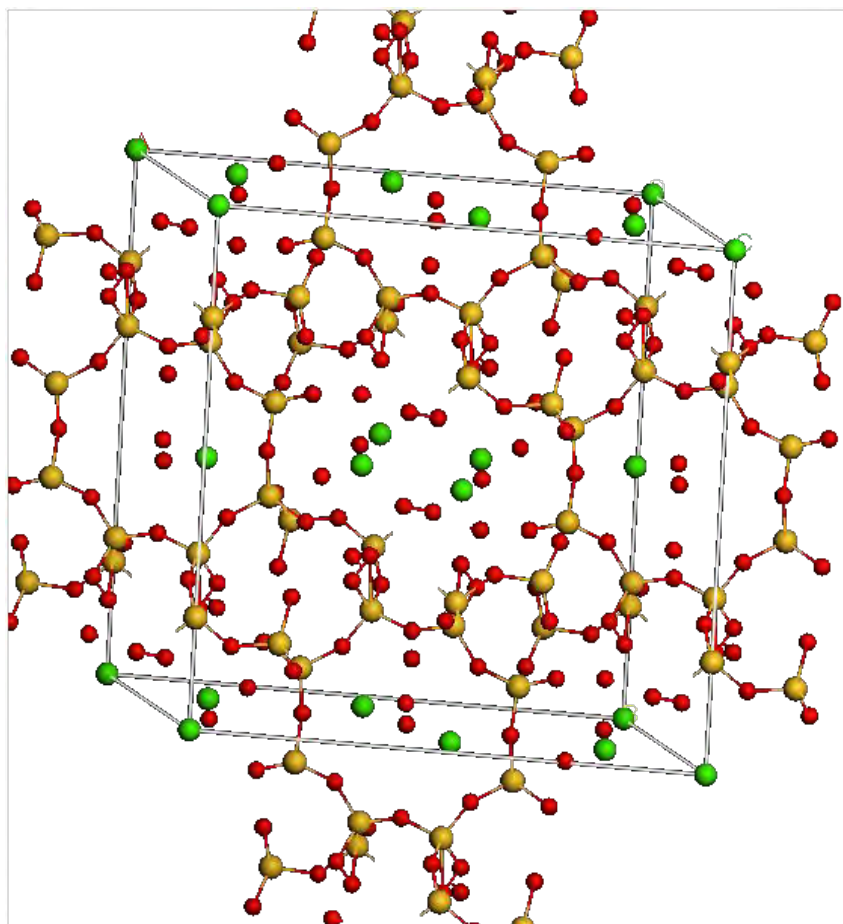


Fig.2.13. Simulación del modelo estructural de la clinoptilolita- heulandita [68].

La composición química de las series heulandita-clinoptilolita (heu-clino) se caracterizan por cambios marcados en la relación Si/Al, así como en la composición de cationes intercambiables. Los miembros de estas series se distinguen de acuerdo a su contenido de sílica (alta sílica vs. baja sílica). Las zeolitas de baja sílica son ricas en calcio y a menudo contienen Ba y Sr, mientras que las zeolitas con alta sílica son ricas en potasio, sodio y magnesio. De los cationes de metales alcalinos, el potasio es el más común de la clinoptilolita, aunque hay clinoptilolitas que existen en la naturaleza con alto contenido de sodio.



De acuerdo a Boles [68], existen cuatro variedades en la serie heu-clino: heu, heu-alta silica, clino de baja silica y clino de alta silica. Esta última se conoce simplemente como clinoptilolita, mientras que las variedades de baja silica se conocen como Clinoptilolita-Ca.

2.7.2. Clinoptilolita en México:

Se realizó el primer descubrimiento [69] en México de un depósito de zeolitas sedimentarias (clinoptilolita y mordenita) en el Valle del río Atoyac, a 15 Km del noroeste de la ciudad de Oaxaca, 3 Km al norte del poblado de Etlá. Posteriormente a este descubrimiento, se conoce que existen diferentes depósitos de clinoptilolita en una gran parte del país. La composición química de esta zeolita mexicana se muestra en la tabla 2.11, cuya composición muestra principalmente SiO_2 y Al_2O_3 .

Tabla 2.10. Composición química de la clinoptilolita mexicana [69]

COMPUESTO	(%)
SiO_2	66.2
Al_2O_3	9.7
Fe_2O_3	1.5
MgO	4.5
CaO	2.9
Na_2O	0.5
K_2O	3.7
H_2O	11.0

La distribución de algunas especies de zeolitas presentes en la república mexicana, son mostradas en la tabla 2.11, donde cabe señalar que la zeolita tipo clinoptilolita se encuentra presente en los estados de Oaxaca y Michoacán.





Tabla 2.11. Manifestaciones de diversas zeolitas en la República Mexicana [69].

ZEOLITA	ESTADOS DONDE EXISTEN MANIFESTACIONES
Analcima	Baja California Norte, Hidalgo, Jalisco
Clinoptilolita	Chihuahua, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tlaxcala, Veracruz
Chabasita	Baja California Norte, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Oaxaca.
Escolecita	Baja California Norte, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Zacatecas.
Estilbita	Chihuahua, Edo. de México, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Zacatecas.
Erionita	Sonora.
Heulandita	Baja California Sur, Guerrero, Jalisco, Oaxaca.
Modernita	Chihuahua, Guanajuato, Michoacán Oaxaca, Puebla, SanLuis Potosí, Sonora.

2.8 Antecedentes en el uso para remediación

2.8.1 Montmorillonita:

Estudios recientes sobre montmorillonita rica en Na (MMT), preparada intercalando cationes de plata y posteriormente reducidos haciendo uso de formaldehído y borohidruro de sodio como agentes reductores, fueron reportados [70]. Se estudió la influencia de los diferentes agentes reductores en la dispersión y tamaño de la Ag depositada en la superficie de la montmorillonita.

La reducción con NaBH_4 dio nanopartículas de Ag uniformemente dispersadas, con escasa distribución de tamaño entre 3 y 13 nm. La reducción con formaldehído disperso las partículas con una muy amplia distribución de tamaño, en el rango de 3 a 100 nm. Se encontraron algunas partículas de AgO_2 . Con el





uso de borohidruro de sodio como agente reductor, se obtuvieron nanopartículas de Ag uniformemente dispersadas; con una distribución de tamaño de partícula reducida entre 3 y 13 nm. Con el uso de formaldehído como agente reductor, se observó una amplia distribución de tamaño de partícula en el rango de 3 a 100nm.

La reducción con formaldehído está descrita por la siguiente reacción (24):

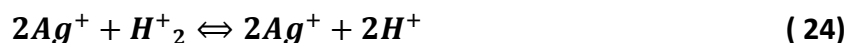
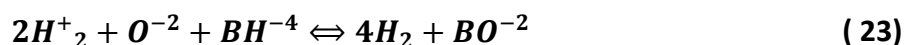


Las condiciones alcalinas fueron previstas mediante la adición de: NaOH, NaHCO₂ y TEA.

La reducción con borohidruro consiste en dos pasos principales, descritos por las ecuaciones (25 y 26):

La generación in situ del hidrógeno por la descomposición del NaBH₄

La reacción de hidrogeno con los iones de plata.



Para esta reacción ningún aditivo es necesario, el compósito fue separado de la dispersión a través del filtrado.

La eficiencia de la reducción fue determinada por un análisis electroquímico de cationes residuales de Ag en el nitrato con un electrodo de plata. El límite de cuantificación (LOQ) fue de 1×10^{-6} mol L⁻¹ de Ag, lo cual corresponde al 0.02% del peso de la plata en el compósito Ag-MMT. La concentración de Ag⁺ residual fue menor que el (LOQ) en todos los filtros; esto corresponde a una eficiencia de reducción mayor o igual al 99.98 %. El contenido de plata en el compósito de Ag-MMT fue determinado por AAS, y después disuelta en una mezcla de HF, HNO₃, y HClO₄ (5:4:4). La reproducibilidad de la preparación de Ag-MMT fue del 2.6%. El





contenido de Ag depende significativamente del agente reductor usado.

Algunos autores [71] reportaron el mecanismo de adsorción de Ag en montmorillonita rica en Na Wyoming, con capacidad de intercambio catiónico de 0.7 meq g^{-1} , determinada por saturación de NH_4^+ y análisis de metales liberados (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). La fórmula estructural de la MMT se calculó a partir de los resultados de los análisis químicos.



Una parte de MMT (alrededor de 0,1 g) se añadió en AgNO_3 y esta suspensión se agitó vigorosamente durante 24 horas. Entonces, la suspensión fue centrifugada por 20 minutos, se filtró y se secó suavemente a 50°C durante 24 horas. La solución fue analizada por espectrometría de absorción atómica (AAS), utilizando el método estandarizado. La temperatura ambiente varía entre 20 y 24°C para todos los experimentos. Se utilizaron diferentes concentraciones de Ag^+ ; de 1 mMol L^{-1} , 3 mMol L^{-1} , 10 mMol L^{-1} , y 50 mMol L^{-1} , denotando las muestras como MMT-Ag1, MMT-Ag3, MMT-AG10 y MMT - AG50, respectivamente. El contenido de Ag en la MMT fue determinado por AAS, y disuelto en una mezcla de HF, HNO_3 .

Se observó que a mayores concentraciones de Ag se pudo obtener una mayor capacidad de intercambio catiónico en la MMT; se detectó la existencia de Ag₀ debido a la presencia del pico de 111 en los patrones de difracción de rayos X y por las bandas de absorción alrededor de 400 nm en el espectro UV-VIS. El tamaño del cristal de Ag₀ fue de 8.5 nm.

2.8.2.- Clinoptilolita:

La clinoptilolita y la heulandita son definidas como una serie de los minerales zeolítico, distinguiéndose entre sí por la relación Si/Al, que para el caso





de la heulandita, dicha relación es menor de 4, mientras que para el caso de la clinoptilolita, esta relación presenta valores mayores a 4. [72]

Se han desarrollado [73] estudios de absorción de Ba, por intercambio de iónico de Ca de la clinoptilolita y Montmorillonita, evaluaron la adsorción mezclando 1g de mineral con 100 mL al 0.1N de BaCl₂ por 200h, quedando descrita la cinética de adsorción de Ba en Ca-Clinoptilolita por una razón constante de 8.232×10^{-2} g/mgh.

La clinoptilolita, adicionalmente ha sido evaluada en la remoción de Cd en soluciones acuosas para pre tratamiento y remediación de agua [74], así como fenol y 4-clorofenol [75].

La clinoptilolita, ha sido un material intercambiador iónico por excelencia, sus propiedades excepcionales ofrecen una excelente opción para la remediación de metales pesados e infinidad de agentes contaminante. Un modelo matemático de adsorción de metales pesados con el uso de clinoptilolita ha sido reportado por algunos autores [76], este modelo fue desarrollado por simulación del perfil de concentración en una columna de intercambio iónico. Donde las ecuaciones de balance de masa fueron acopladas a los modelos termodinámicos de equilibrio.

El efecto antibacterial de la plata soportada en clinoptilolita de Taxco Guerrero, recientemente ha sido reportado [77]. Las bacterias *Escherichia coli* and *Streptococcus faecalis*, fueron escogidas como indicadores de contaminación fecal en el agua, para llevar a cabo el efecto antibacterial. La incorporación de la plata sobre la zeolita natural se llevó a cabo poniendo en contacto a la clinoptilolita con 5 ml de AgNO₃ en solución por 48 hrs. Después del contacto se encontró que el mineral clinoptilolita/heulandita con plata adicionada, eliminó los organismos patógenos *E. coli* and *S. faecalis* del agua con las muestras con las mayores concentraciones de plata soportadas sobre el mineral después de dos horas de contacto. Las zeolitas naturales han sido utilizadas ampliamente como agente antibacterial. Recientes estudios de NPs de Ag soportadas en diversas matrices, son reportados y evaluados en materia de efecto antibacterial [78-82].





Pese a los reportes existentes [83] referentes al uso de NPs de Ag como agentes antibacteriales sobre montmorillonita y zeolitas sintéticas, el mecanismo de adsorción de plata sobre materiales porosos presentado en este trabajo, ofrece una alternativa factible para la producción de los compósitos de NPs- material poroso. La metodología empleada en la adsorción de NPs sobre tierras de diatomeas y clinoptilolita, no ha sido reportada en la literatura. Un mecanismo de impregnación directa y un proceso de nucleación heterogénea de partículas sobre las matrices porosas, es desarrollado en este trabajo. Los resultados obtenidos por diversos autores [84-86], muestran una pobre distribución de NPs sobre montmorillonita y zeolitas naturales, a diferencia de los resultados obtenidos en la metodología experimental en esta tesis, los cuales, indican, primeramente una abundante distribución de partículas sobre material poroso y segundo, tamaños homogéneos de partículas, derivados de la síntesis química.



CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Diagrama de flujo experimental

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo experimental en el que se muestran los pasos principales en la realización del compuesto nanopartículas-material poroso. En el que primeramente, se realizó una caracterización de los materiales de partida (zeolita y arcillas). Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de las nanopartículas metálicas (Ag, Fe y Fe-Ag) y finalmente se realizaron los experimentos de impregnación de las partículas metálicas sobre el material poroso, mediante un proceso de nucleación homogénea y heterogénea.

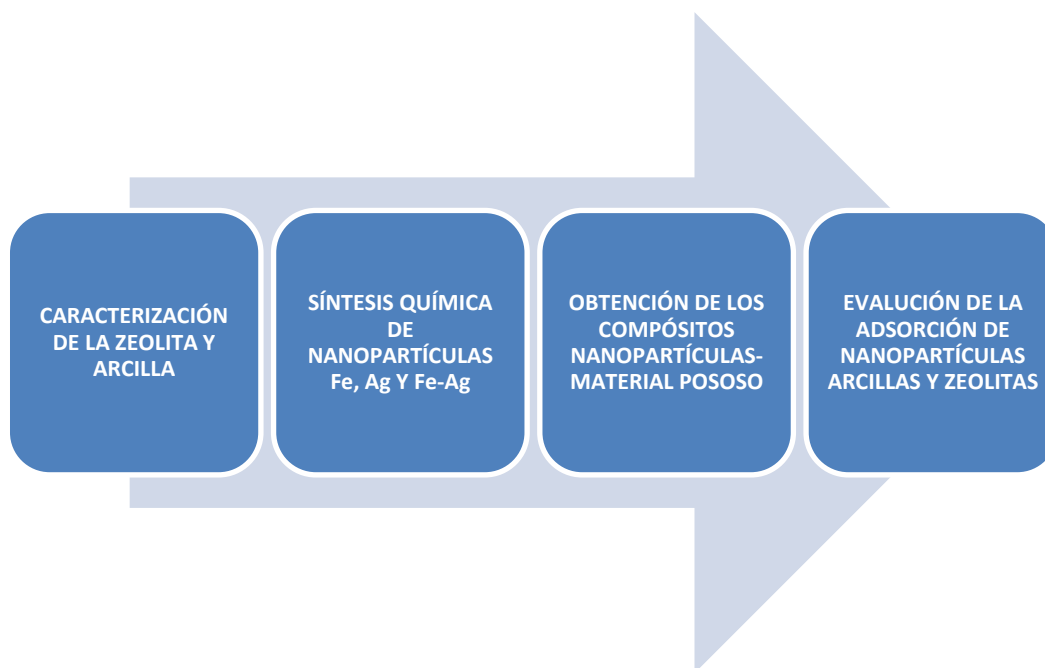


Fig. 3.1 Diagrama de flujo experimental.





3.2 Materiales y reactivos.

Los materiales empleados en este trabajo fueron:

- Vasos de precipitados (50mL)
- Parrilla con agitación magnética
- Agitadores magnéticos
- Pipetas (1mL, 5mL, 10mL)
- Viales de vidrio (14mL)
- Buretas
- Goteros
- Balanza analítica
- Espátulas
- Matraces volumétricos (100mL)
- Guantes de neopreno
- Cubre bocas
- Perilla de pipeta

Todos los reactivos empleados fueron de la marca sigma Aldrich 99+ A.C.S. grado reactivo y 99.98 % de pureza. La tabla 3.1 muestra los reactivos empleados y sus características fisicoquímicas.

Tabla 3.1 Reactivos usados en la síntesis química de NPs

REACTIVO	FORMULA	DENSIDAD	PESO MOLECULAR
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	1.11 gr/cm ³	62.07 gr/mol
Poli vinil-pirrolidona	PVP (C_6H_9NO) _n	1.20 gr/cm ³	2.5 gr/mol
Borohidruro de sodio	NaBH ₄ .	1.07 gr/cm ³	37.83 g/mol
Nitrato de plata	AgNO ₃	4.35 gr/cm ³	169.87 gr/mol
Dicloruro de hierro tetrahidratado	FeCl ₂ *4H ₂ O	1.39 gr/cm ³	198.81 gr/mol
Tricloruro de hierro hexahidratado	FeCl ₂ *6H ₂ O	1.82 gr/cm ³	198.10 gr/mol
Aceite de silicon	(CH ₃) ₃ SiO	0.970 gr/cm ³	2.89 g/mol
Clinoptilolita	KNa ₂ Ca ₂ (Si ₂₉ Al ₇)O ₇₂ * 24H ₂ O	2.15 gr/cm ³	2752.9 g/mol
Tierra de diatomeas	SiO ₂	2.30 gr/cm ³	60.08 gr/mol



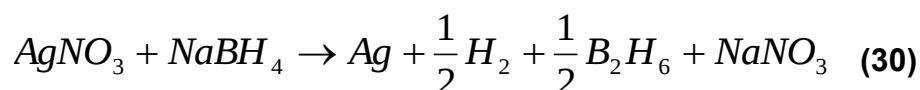


3.3.- Síntesis de nanopartículas mono y bimetalicas.

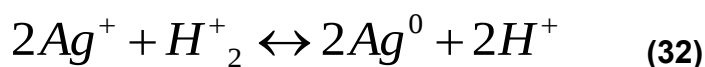
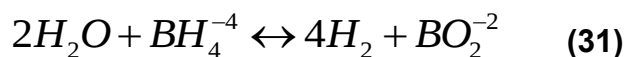
3.3.1. Nanopartículas de Ag.

En la tabla 3.1 se muestran los experimentos realizados (16) para la obtención de nanopartículas de Ag. La reducción química de las nanopartículas de plata se efectuó siguiendo dos rutas: método del poliol basado en la síntesis con alcoholes, que consistió en el uso de etilenglicol como agente reductor y polivinilpirrolidona (PVP) como agente surfactante y el método de reducción química utilizando la reducción con borohidruro de sodio (NaBH_4) y la estabilización con PVP. Cabe mencionar que en los 16 experimentos de síntesis, se obtuvieron nanopartículas de Ag.

Para el caso de la reducción de los iones de plata con borohidruro la reacción 30 se llevó a cabo un $\Delta g = 725 \text{ kcal/mol}$ [83]:



El proceso de reducción química mediante NaBH_4 consiste en dos etapas las cuales se presentan en las ecuaciones 31 y 32; (i) la generación de H_2 producto de la descomposición del NaBH_4 , que actúa como agente reductor y (ii) la reducción de iones de Ag con el H_2 , en la que se presentan Δg de 22.64 y 263 kcal/mol para cada etapa, respectivamente [83].



En los tres primeros experimentos (método del poliol), se colocó un cristizador con aceite de silicón sobre una parrilla de agitación magnética a 50°C





y 150 rpm (ver figura 3.1), posteriormente, se colocaron dentro, viales conteniendo una solución acuosa de AgNO_3 a las concentraciones indicadas en la tabla 3.2. Finalmente, una solución acuosa de 0.05 M de etilenglicol (EG) fue vertida a la preparada previamente de AgNO_3 . La reducción de los iones de Ag, se lleva a cabo debido a que las cadenas de EG se descomponen, generando radicales libres de acetaldehído (CH_3CHO) también conocido como etanal, los cuales son los encargados de realizar la reducción de los iones de Ag^{+2} de acuerdo a las reacciones 33 y 34 [84].

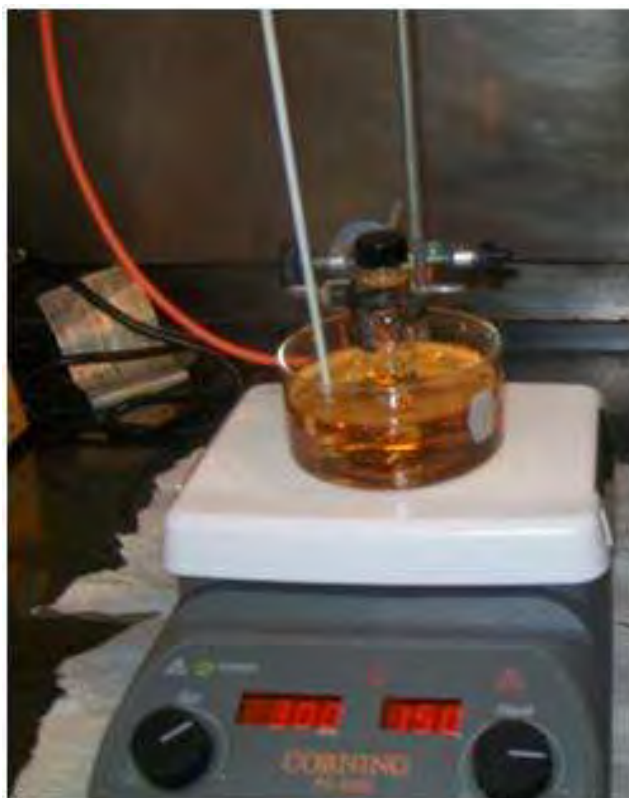
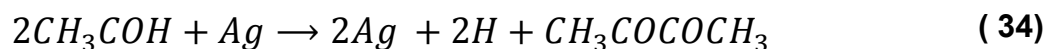
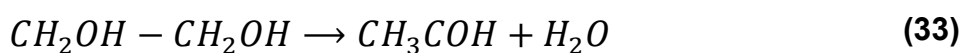


Figura 3.1. Configuración de los instrumentos para la síntesis de nanopartículas de





Ag mediante etilenglicol.

Tabla 3.2 Nanopartículas de Ag sintetizadas por reducción química y poliol

NO.	SOLVENTE	REDUCTOR	SURFACTANTE	CONCENTRACIÓN [mol L ⁻¹] PVP	RELACIÓN EG/AgNO ₃ NaBH ₄ /AgNO ₃
1	Etilenglicol	Etilenglicol	PVP	0.2	0.05
2	Etilenglicol	Etilenglicol	PVP	0.1	0.05
3	Etilenglicol	Etilenglicol	PVP	0.05	0.05
4	Agua	NaBH ₄	PVP	0.2	0.05
5	Agua	NaBH ₄	PVP	0.1	0.025
6	Agua	NaBH ₄	PVP	0.05	0.025
7	Agua	NaBH ₄	PVP	2.0	0.025
8	Agua	NaBH ₄	PVP	2.0	0.025
9	Agua	NaBH ₄	PVP	2.0	0.025
10	Agua	NaBH ₄		0.010	0.1
11	Agua	NaBH ₄		0.010	0.1
12	Agua	NaBH ₄		0.010	0.1
13	Agua	NaBH ₄		0.010	0.1
14	Agua	NaBH ₄	PVP	2.0	0.2
15	Agua	NaBH ₄	PVP	1.0	0.2
16	Agua	NaBH ₄	PVP	0.5	0.2

3.3.2. Nanopartículas de Fe.

La tabla 3.3, muestra las concentraciones empleadas de cada reactivo en la reducción química de Fe. Para el caso de la obtención de las partículas de Fe, únicamente se empleó el método de reducción química mediante NaBH₄. En los experimentos realizados para la obtención de nanopartículas de Fe, precursores metálicos como el dicloruro de Hierro tetrahidratado FeCl₂*4H₂O y el tricloruro de Hierro Hexahidratado FeCl₃*6H₂O fueron empleados. Así mismo, se utilizó NaBH₄





como agente reductor y PVP como estabilizador. La reducción química de Fe, se llevó cabo de acuerdo a diversos métodos reportados en la literatura [85-87]. En este caso, se variaron las condiciones de agitación magnética a 600 rpm y 25 °C, como una simplificación en el empleo de instrumental y disminución de incorporación energética.

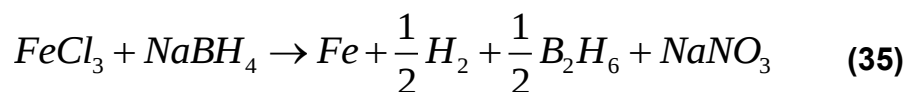
Tabla 3.3 Concentraciones de reactivos en la síntesis de nanopartículas de Fe

REACTIVO	PRECURSOR [mol L ⁻¹]	PVP [mol L ⁻¹]	NaBH ₄ [mol L ⁻¹]
FeCl₂*4H₂O Cloruro de Fierro tetrahidratado	0.01	1.0	0.02
	0.04	1.0	0.08
	0.16	1.0	0.32
FeCl₃*6H₂O Cloruro de fierro hexahidratado	0.01	1.0	0.02
	0.04	1.0	0.08
	0.16	1.0	0.32

Se colocaron tres viales de vidrio de 6 mL con agua desionizada, la cual fue empleada como medio coloidal, posteriormente, soluciones de la sal precursora de hierro al 0.01 M, 0.04 M y 0.16 M fueron incorporadas. Separadamente, una mezcla de soluciones de PVP (1.0 M) y NaBH₄ (0.02 M, 0.08 M y 0.32 M) fueron preparadas, la primera de ellas fue vertida directamente sobre la solución de iones de hierro y posteriormente el agente reductor fue incorporado paulatinamente hasta completar la reacción.

La reducción de iones de Fe, se llevó cabo bajo empleando el mecanismo indicado en la reacción 35 con un $\Delta G=452.3$ kcal/mol [88]:





En la cual se observa una descomposición del $NaBH_4$, generando H_2 , el cual posteriormente reduce los iones de Fe, generando de esta manera nanopartículas de hierro [89].

3.3.3. Nanopartículas bimetálicas Fe-Ag.

Para la síntesis de nanopartículas bimetálicas de composición Fe- Ag, se siguió un procedimiento de síntesis análogo al empleado en la reducción química del $FeCl_3$ y $FeCl_2$, sin embargo, la adición de una solución de $AgNO_3$ fue realizada durante el procedimiento de síntesis de las partículas de Fe, buscando así, llevar a cabo, una reacción de cementación de Ag en Fe y de esta manera, obtener partículas bimetálicas de composición Fe-Ag del tipo núcleo-coraza (core-shell). Las concentraciones usadas en la síntesis de las nanopartículas bimetálicas son mostradas en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Concentraciones de reactivos en la síntesis de nanopartículas de Fe-Ag.

REACTIVO	PRECURSOR [mol L ⁻¹]	AgNO ₃ [mol L ⁻¹]
FeCl ₂ *4H ₂ O Cloruro de Fierro tetrahidratado	0.01	0.01
		0.02
FeCl ₃ *6H ₂ O Cloruro de fierro hexahidratado	0.01	0.01
		0.02





3.4.- Síntesis de los compósitos Ag^0 / ARCILLA y Ag^0 / zeolita.

3.4.1.- Preparación de los minerales.

Para la preparación del compuesto, se tamizaron los minerales siguiendo la secuencia presentada a continuación:

- Se molieron los minerales en un mortero de ágata.
- Se tamizaron los polvos en una malla del # 35.
- Los polvos tamizados fueron a su vez filtrados en una malla del # 60.
- Finalmente se filtraron los polvos restantes en una malla del # 120.

Se obtuvieron polvos de ambos materiales en tamaños de acuerdo a las siguientes mallas: -35, +35 -60 y +60 -120; finalmente las muestras fueron secadas por 24 h a 60 °C en un horno de secado.

3.4.2.- Impregnación directa (nucleación homogénea).

Para la fabricación de los compósitos: Ag^0 / arcilla y Ag^0 / zeolita, se colocaron 3 g de arcilla o zeolita en viales de plástico, posteriormente se adicionaron 7 mL de solución de nanopartículas de Ag preparadas a 0.2 M de AgNO_3 y reducidas con NaBH_4 . En ambos casos, se sometieron a una agitación magnética y ultrasónica por un periodo de 5 y 8 h respectivamente, las muestras fueron secadas a 70°C durante 24 h.





3.4.3.- Nucleación heterogénea

En la síntesis de los nanocompuestos de Ag^0 / arcilla y Ag^0 / zeolita Ag preparados por nucleación heterogénea, se utilizaron 3 g de arcilla o zeolita en sus respectivos viales, posteriormente fueron adicionados 3 mL de AgNO_3 (0.1 M) en un medio acuoso y 3ml de PVP (1.0 M) a cada vial de material poroso. Estas mezclas fueron agitadas magnéticamente por 30 min. Finalmente, se adicionaron 3 ml de NaBH_4 (0.2 M) disuelto en agua desionizada.

3.5.- Caracterización de los materiales.

La caracterización de los materiales, se llevó a cabo mediante diversas técnicas. La tabla 3.5, muestra las técnicas empleadas los materiales porosos, los compósitos y las nanopartículas.

A continuación se describen las condiciones de operación de cada equipo y la preparación de las muestras para su caracterización.

3.5.1.- Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X fue empleada en la caracterización de los materiales porosos y los compósitos Ag^0 / ARCILLA y Ag^0 / ZEOLITA. La identificación de las fases cristalinas y la determinación de la cristalinidad de las muestras, se realizaron utilizando un difractómetro para polvos policristalinos SIEMENS, modelo D5000, provisto de un contador de centelleo con una radiación $\text{CuK}\alpha$ y monocromador. La potencia utilizada fué de 20mA y 30kV. El tratamiento de datos se realizó mediante el programa EVA del Diffract AT de SIEMENS. Las condiciones para obtener los espectros de difracción fueron:





Tabla 3.5 Técnicas de caracterización de los distintos materiales utilizados en el proceso de impregnación de nanopartículas sobre materiales porosos.

TÉCNICA DE CARACTERIZACION	MATERIALES POROSO		COMPOSITOS		NANOPARTÍCULAS		
	zeolita	arcilla	Ag ⁰ / arcilla	Ag ⁰ / zeolita	Ag	Fe	Fe-Ag
1.-Difracción de Rayos X (DRX)	x	x	x	x			
2.-Microscopía electrónica de transmisión (MET)	x	x	x	x	x	x	x
3.-Microscopía electrónica de barrido (MEB)	x	x	x	x			
4.-Espectroscopía infrarrojo (por transformada de Fourier) FT-IR	x	x	x	x	x		
5.-Espectroscopía ultravioleta visible (Uv-Vis)					x	x	x
6.-Dispersión cuasielástica de la luz (QESL)					x	x	x
7.-Espectrofotometría de absorción atómica (EAA)			x	x	x	x	x
8.-Adsorción (BET)	x	x					

- Tamaño de paso: 0.02°
- Tiempo de conteo por paso: 8 s
- Intervalo de barrido: 5°-70°
- Duración del análisis: 7.2 hrs.

A la hora de interpretar los espectros se consideró que en las zeolitas, al disminuir la relación molar silicio/aluminio, la intensidad de los picos del difractograma aumenta mientras que la presencia del potasio la acentúa [89]. Aunque todos los patrones de DRX, son típicos en la difracción de la zeolita clinoptilolita y diatomeas, el análisis de los difractogramas permite determinar: las





fases cristalinas presentes e impurezas, ya que estos materiales son naturales, el grado de cristalinidad, parámetros de red, y desarrollo de planos preferenciales.

3.5.2.-Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los materiales porosos y los compósitos Ag⁰/ Arcilla y Ag⁰/ Zeolita, también fueron caracterizados en un microscopio de barrido JEOL, modelo JSM-6400. Las micrografías fueron obtenidas mediante un detector de electrones secundarios y con una corriente de emisión de 250 mA producidos por filamentos de tungsteno y un potencial de aceleración de 20 kV. Las muestras se prepararon dispersando una pequeña porción del material poroso en acetona, situándose en un baño de ultrasonido durante 15 minutos. Posteriormente, se dispersaron unas gotas de la mezcla sobre un portamuestras de latón y se secaron durante 10 minutos. Debido a la baja conductividad eléctrica de las muestras, se sometieron a un proceso de metalización con baño de oro, utilizándose un metalizador (marca Edwards modelo 150).

3.5.3. Espectroscopía infrarroja.

Los siguientes materiales: la zeolita de Oaxaca, la arcilla michoacana, los compósitos de Ag⁰/ Arcilla, Ag⁰/ Zeolita y las nanopartículas monometálicas (Ag y Fe), fueron caracterizadas mediante la técnica de espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) con un espectrómetro marca Bruker un rango de operación de 4000 a 400 cm⁻¹. La técnica de espectroscopía infrarroja se empleó con la finalidad de caracterizar la estructura e identificar la presencia de los grupos funcionales presentes en los materiales porosos y en las nanopartículas. Las muestras de zeolita, arcilla y los compósitos Ag⁰/ arcilla, Ag⁰/ zeolita se prepararon mezclando 1% en peso de la muestra en bromuro de potasio (KBr) para formar una pastilla compacta y transparente. Todas las muestras de nanopartículas fueron colocadas sobre el equipo en estado líquido.





3.5.4. Espectroscopía Uv-vis.

Con la finalidad de caracterizar a las nanopartículas mediante una técnica rápida y confiable, se utilizó la espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis). El espectro de absorción UV-Vis correspondiente a las nanopartículas de composiciones (Ag, Fe y Fe-Ag) fue medido con un espectrómetro de fibra óptica modelo USB4F01962 marca Ocean Optics, USA. Todas las muestras se realizaron empleando celdas rectangulares de 4.5 mL. En un rango de 200 a 900 nm, con un tiempo de integración de 17 milisegundos y un número de exploraciones de 10.

3.5.5. Análisis por QELS.

Esta técnica se empleó para determinar el tamaño de las partículas (Ag, Fe y Fe-Ag) obtenido de la síntesis química, empleando el método de dispersión cuasielástica de la luz (QESL), mediante el uso de un analizador de tamaño de partícula (ATP) modelo 90 PLUS marca Brookhaven. Las muestras fueron colocadas en celdas de poliuretano de 4.5 mL, realizando 6 cuentas de 1 minuto por muestra.

3.5.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La microscopía electrónica de transmisión fue empleada en la caracterización de todos los elementos obtenidos en la metodología experimental (materiales porosos, compósitos y nanopartículas). Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión marca Phillips operado a 200 kV, con una resolución entre puntos de 0.21 nm con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX). Las imágenes fueron grabadas en una cámara OCD con una resolución de 1024 pixeles usando el software Digital Micrograph. Las muestras de nanopartículas fueron preparadas colocando una gota de la solución coloidal de nanopartículas, sobre una rejilla de cobre con un recubrimiento de carbono y se dejaron secar a temperatura ambiente. En el caso de las muestras de arcilla,





zeolita y los compósitos de nanopartículas-materiales porosos, la preparación de las muestras consistió en una dispersión de los polvos en etanol, agitación en baño de ultrasonido y depósito sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón. Tras un periodo de secado, se introdujeron directamente en el microscopio. Las técnicas empleadas fueron difracción de electrones, campo claro, campo oscuro, análisis químico por EDS, contraste por número atómico (HAADF) y análisis por alta resolución.

3.5.7. Espectrofotometría de absorción atómica

Con la finalidad de evaluar el comportamiento de las nanopartículas de Ag respecto a las propiedades de la plata ionizada, se midieron las concentraciones y valores de absorbancia en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3100. La tabla 3.6 muestra las diferentes concentraciones de nanopartículas de Ag utilizadas en el análisis y las concentraciones de los estándares de calibración de los iones de Ag.

Tabla 3.6 Concentraciones de nanopartículas y estándares de Ag.

Muestra	Concentración 1	Concentración 2	Concentración 3	Concentración 4	Concentración 5
STD	1 ppm	2 ppm	4 ppm		
A1	1 ppm	2 ppm	4 ppm	7 ppm	17 ppm
A2	1 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	
A3	1 ppm	2 ppm	4 ppm	7 ppm	
B1	1 ppm	2 ppm	4 ppm	17 ppm	36 ppm
B2	1 ppm	2 ppm	4 ppm		
B3	1 ppm	2 ppm	4 ppm		





Todas las muestras e incluyendo estándares se diluyeron en agua desionizada a diferentes concentraciones.

3.5.8. Medición del área superficial mediante la técnica BET.

La medición del área superficial se realizó mediante la técnica BET (método de Brunauer, Emmett and Teller) en un medidor marca quantum-chrome modelo quantum adsorption Jr. La idea central del método de BET es que al conocer la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.



CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1- Caracterización de los materiales de partida.

4.1.1- Zeolita.

a) Difracción de rayos X (DRX).

La figura 4.1, ilustra el difractograma correspondiente a la estructura de la zeolita, en el cual se observa que los picos de difracción de mayor intensidad corresponden a los picos característicos de la clinoptilolita, indexados mediante la tarjeta (00-039-1383).

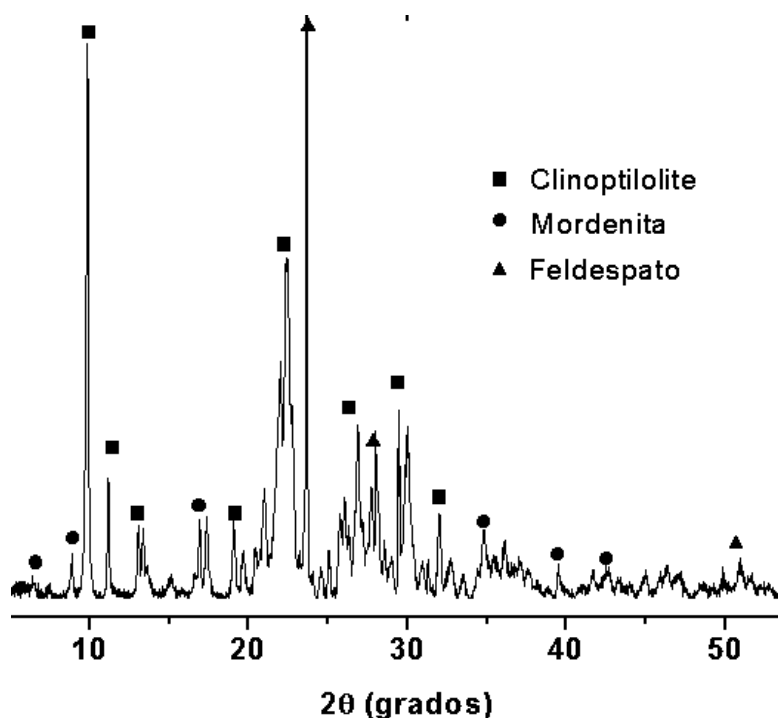


Figura 4.1. Difractograma de la zeolita con las principales reflexiones correspondientes a la clinoptilolita (tarjeta 00-039-1383) y sus fases secundarias.

En este patrón, se observa además de la fase monoclinica clinoptilolita, otras



fases tales como; el feldespato con habito cristalino monoclinico correspondiente al grupo espacial C2/m (12), parámetros de red $a=8.544$, $b=12.998$, $c=7.181$ $\beta=116.16$ y $Z=4$ (01-089-8572) y finalmente mordenita con estructura ortorrómbica y parámetros de red $a=18.16$, $b=20.45$ y $c=7.54$ Å, cuyo volumen de celda es 2800.15 Å^3 y factor de empaquetamiento 4 (00-029-1257). Los datos cristalográficos se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Fases cristalinas presentes en la zeolita

FASE CRISTALINA	ESTRUCTURA	GRUPO ESPACIAL	PDF#
Clinoptilolita	Monoclínica $a=17.65 \text{ Å}$, $b=17.92 \text{ Å}$ and $c=7.403 \text{ Å}$, $\beta=116.39^\circ$	$C2/m (12)$	89-7539
Mordenita	Ortorrómbica $a=18.16 \text{ Å}$, $b=20.45 \text{ Å}$, $c=7.54 \text{ Å}$	$Cmc21 (36)$	29-1257
Feldespato	Monoclínica $a=8.544 \text{ Å}$, $b=12.99 \text{ Å}$, $c=7.181 \text{ Å}$, $\beta=116.16^\circ$	$C2/m (12)$	89-8572

En la figura 4.2 se presenta una simulación estructural obtenida mediante un programa computacional comercial. Una estructura del tipo monoclinica es observada con un grupo espacial C2/m (12) y parámetros de red: $a=17.646$, $b=17.898$, $c=7.39 \text{ Å}$ y $\beta=116.3^\circ$, cuyo factor de empaquetamiento es $Z=1$.



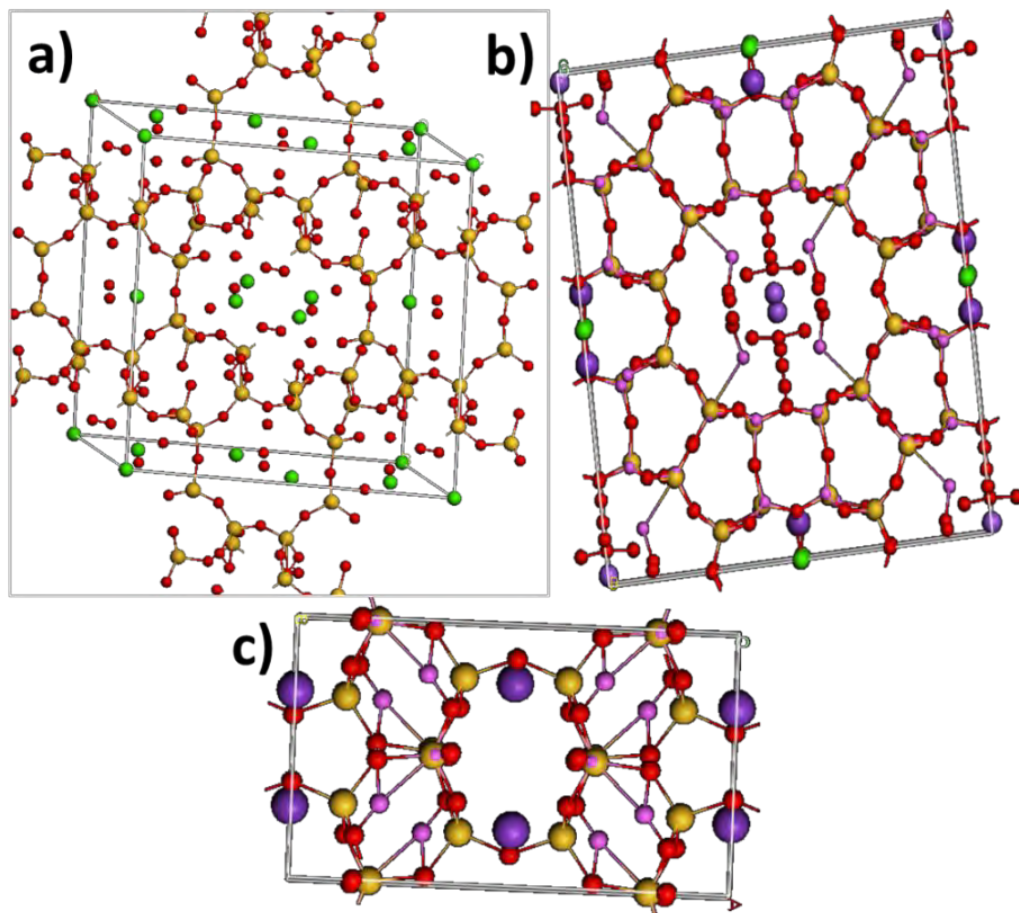


Figura 4.2. a) Estructura monoclinica simulada para la a) clinoptilolita, b) mordenita y c) feldespato.

b) Microscopía electrónica de barrido.

En la figura 4.3 se ilustran dos imágenes de microscopía electrónica de barrido a 5000 y 6500 magnificaciones respectivamente, en las que se aprecia una mayor abundancia de cristales alargados, característicos del sistema monoclinico de la clinoptilolita [90-93] y partículas facetadas y semiesféricas con arreglos aglomerados correspondientes a fases secundarias presentes en menor proporción.

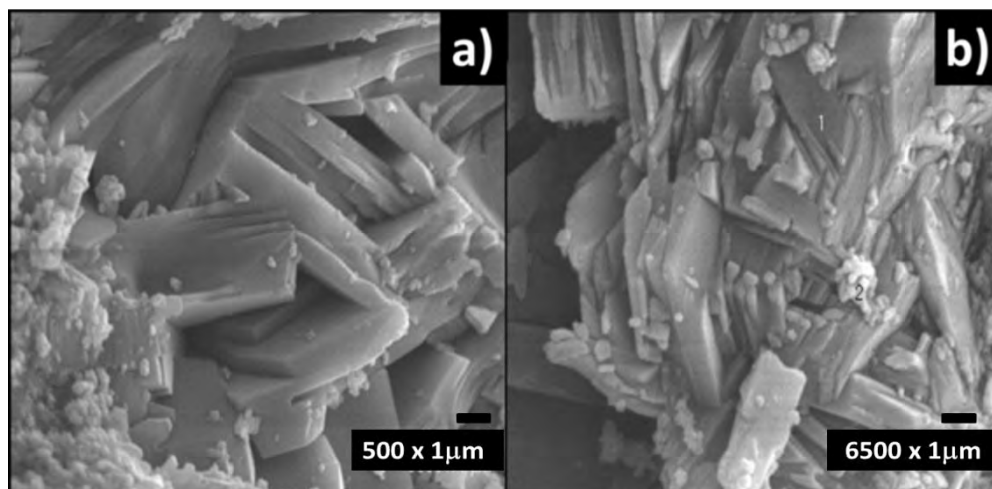


Figura 4.3. Imagen de microscopía electrónica de barrido a) 500X y b) 6500 X magnificaciones correspondiente a la estructura monoclinica típica de la clinoptilolita.

La figura 4.4 corresponde a un análisis químico por la técnica de mapeo realizado a la clinoptilolita en el que se aprecia que todas las partículas presentan los elementos de Si, O y Al típicos en una zeolita.

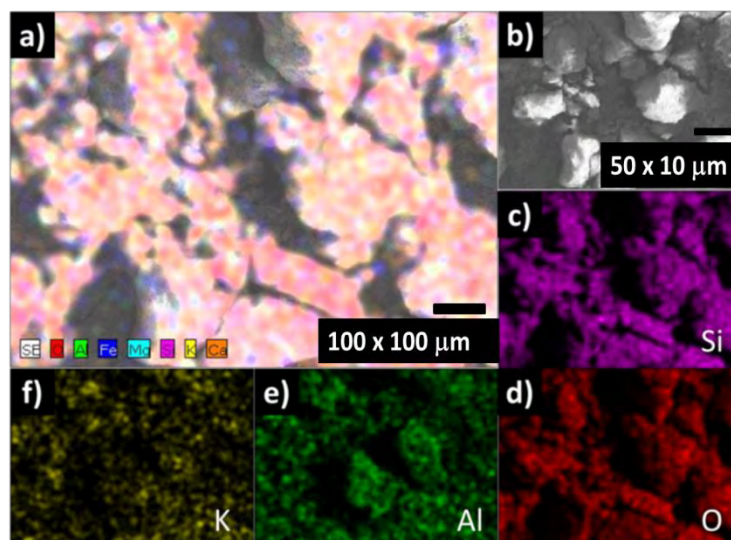


Figura 4.4. a) mapeo químico, b) micrografía y c-f) elementos constitutivos de la clinoptilolita (Si, O, Al y K)

El análisis químico realizado en el microscopio electrónico de barrido (figura 4.5) indica la presencia de siete elementos, O, Si, Al, K, Ca, Fe y Mg encontrándose una relación Si/Al de 5.733 lo cual indica un valor aceptable para llevar a cabo el intercambio iónico ya que cuando se presenta un valor superior a 5.0, la zeolita posee esta propiedad [94].

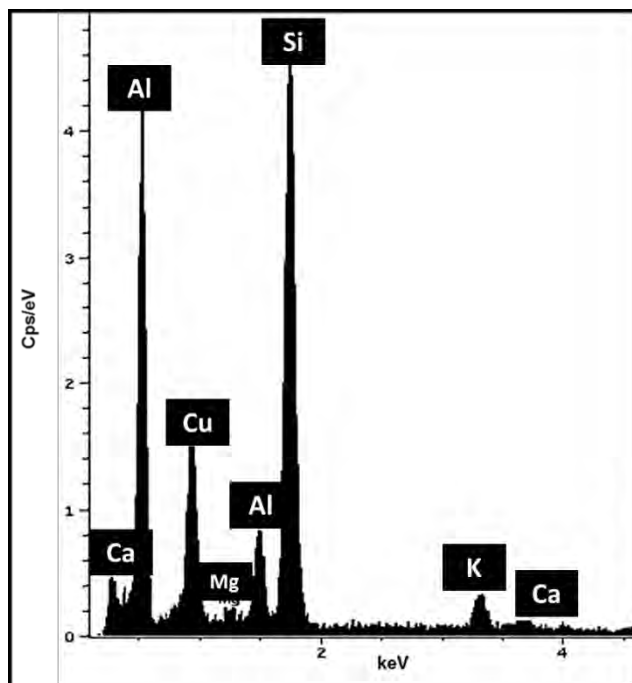


Figura 4.5. Análisis químico obtenido mediante microscopía electrónica de barrido en el que se observa la presencia de elementos como O, Si, Al, K, Ca, y Mg típicos en la composición de la zeolita.

c) Microscopía electrónica de transmisión.

Con la finalidad de observar y caracterizar estructuralmente de manera individual las diferentes morfologías presentadas en la zeolita, un estudio por microscopía electrónica de transmisión fue realizado. La figura 4.5 muestra una imagen de campo claro de la zeolita, en la cual se pueden distinguir cuatro morfologías

principales, placas facetadas hexagonales, partículas semiesféricas, partículas aglomeradas y una fase alargada, en la cual se observan láminas apiladas.

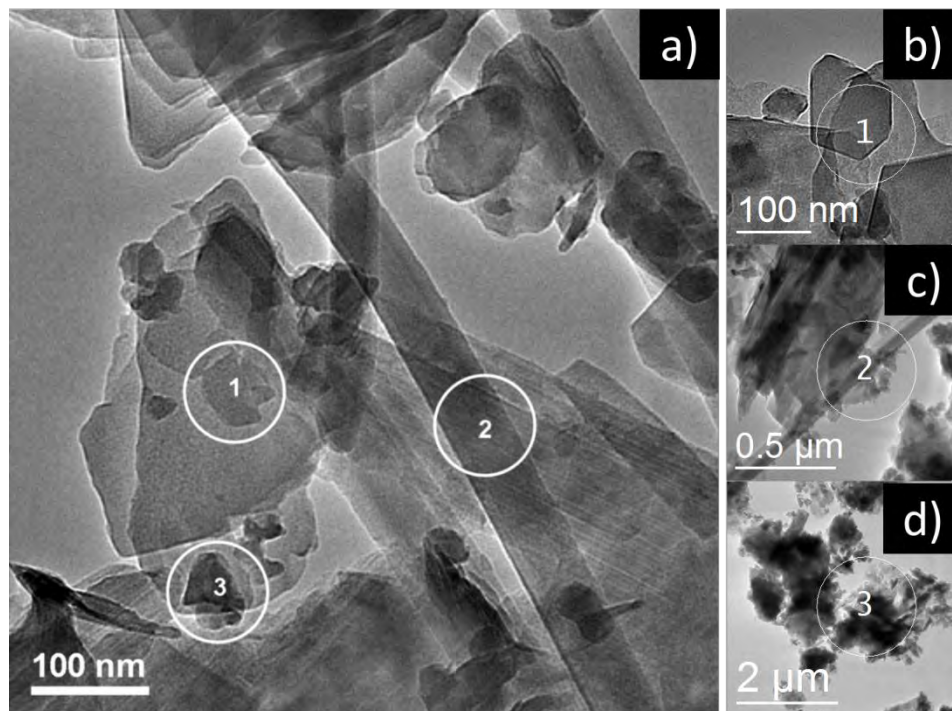


Figura 4.5. Figuras de campo claro de las diferentes morfologías de la zeolita obtenida por (MET); a) Micrografía general, b) clinoptilolita, c) mordenita y d) feldespato.

La figura 4.6 muestra un análisis químico realizado a la clinoptilolita obtenido mediante la técnica de EDS, en el que se observa la presencia de Si, O, Al, Mg, Ca, K y Fe; elementos correspondientes a los establecidos en la fórmula de la clinoptilolita $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (00-039-1383), a excepción del Na que no fue encontrado. Para el caso de las partículas facetadas, Si y O fueron detectados únicamente, resultado que sugiere la presencia de cuarzo con estructura hexagonal, de acuerdo a su fórmula asignada SiO_2 mediante la tarjeta (01-089-8934). Adicionalmente, el análisis químico realizado a las partículas aglomeradas,

reportan tres elementos constitutivos, el Si, O y el K. cuya composición es relacionada con la fórmula química establecida para el feldespato $K(AlSi_3O_8)$ en la referencia (00-089-8572).

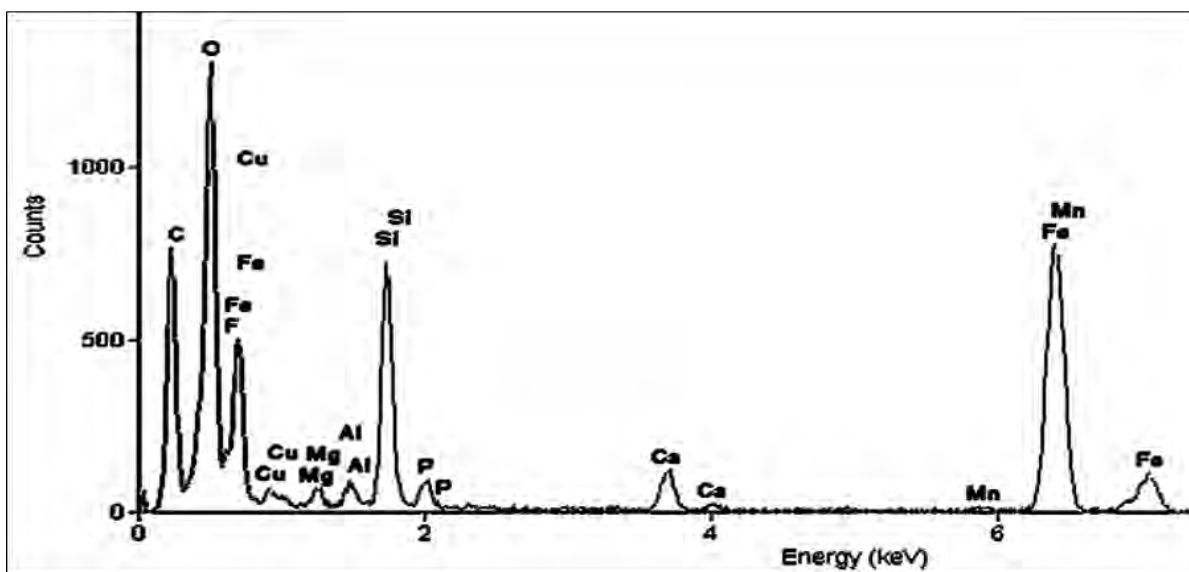


Figura 4.6. Análisis químico de la clinoptilolita en el que se observan a los elementos: Si, O, Al, Mg, Ca, K y Fe como principales componentes.

En la figura 4.7 a-d se pueden apreciar diferentes imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión correspondientes a la fase de feldespato, en las cuales, algunos aglomerados están presentes, donde una estructura monoclinica es apreciada con parámetros de red: $a=8.544$, $b=12.99$, $c=7.181$ Å y $\beta=116.16^\circ$.

La figura 4.7 a), presenta una imagen de campo claro correspondiente al feldespato y b) su correspondiente patrón de difracción de electrones, en donde los planos (132) y $(\bar{3}12)$ correspondientes al eje de zona $[2\bar{4}5]$ de esta estructura cristalina son apreciados. La figura 4.7c) muestra una imagen de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) de la

fase feldespato. De acuerdo a la distancia interplanar obtenida a través de esta imagen, la estructura monoclinica del feldespato fue apreciada, resultado que concuerda con el análisis de DRX, en el cual también se observa la presencia de feldespato. La figura 4.7e ilustra un patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED), en donde planos $(4\bar{2}1)$ y $(20\bar{2})$ son asignados a la fase ortorrómbica de la mordenita. Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) mostradas en las figuras 4.7 f y g respectivamente, corresponden a la especie mineralógica mordenita y correspondiente transformada de Fourier.

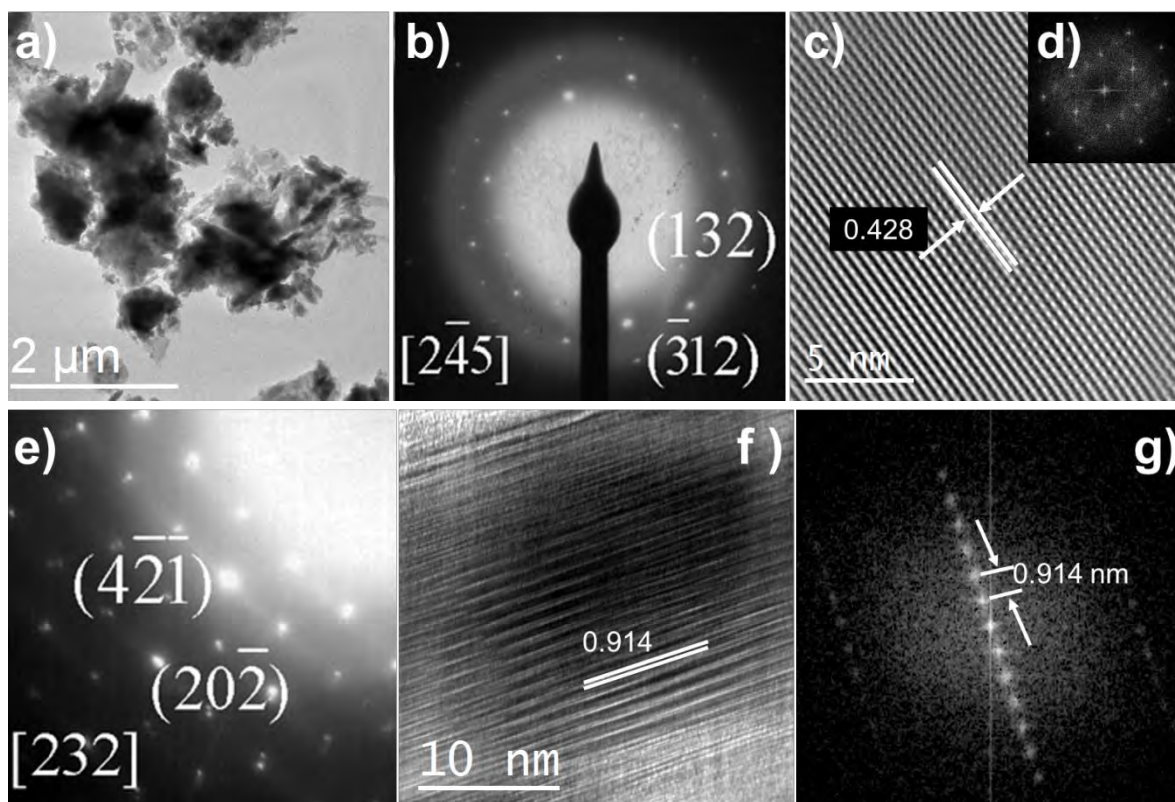
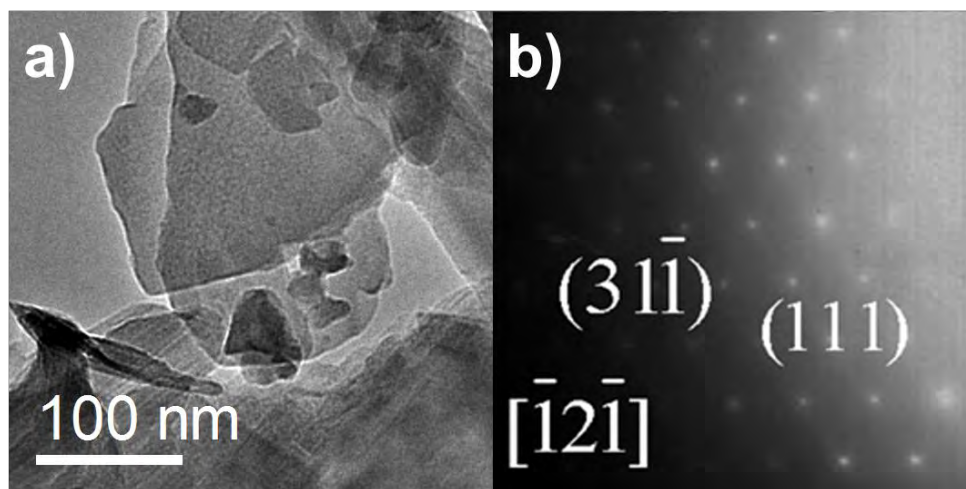


Figura 4.7 Incisos a) y b) Imagen de campo claro y patrón de difracción correspondientes a la zeolita, incisos c y d) imagen de HRTEM del feldespato con su correspondiente FFT (d), e) patrón de difracción, f) imagen de alta resolución de la mordenita y su correspondiente FFT (g).

Es importante señalar la evidente correspondencia existente entre los resultados obtenidos por las técnicas TEM y DRX. En los cuales, la morfología y los hábitos cristalinos de las tres fases presentes (feldespato, mordenita y clinoptilolita) son ilustrados y correlacionados entre sí.

Finalmente y como parte de la caracterización microscópica del mineral zeolítico, las figuras 4.8 a y b presentan la morfología típica de la clinoptilolita y su correspondiente patrón de difracción de electrones obtenido del eje de zona $[\bar{1}2\bar{1}]$. La composición química correspondiente a la clinoptilolita presenta como elementos principales al Si y O, los cuales se encuentran presentes como una fase alotrópica de sílice amorfa. Cabe señalar que la baja cristalinidad de esta fase impide la obtención de imágenes de alta resolución por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM).



Figuras 4.8 a) Morfología típica de la clinoptilolita y b) patrón de difracción de electrones obtenido del eje de zona $[\bar{1}2\bar{1}]$.



d) Espectroscopía FT-IR.

La figura 4.9 muestra el espectro IR de la Zeolita. Las bandas con intensidades débiles presentes en la región de 600 a 750 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de tetraedros externos. La banda correspondiente a 798.223 cm^{-1} es atribuida a la presencia de Sílice (SiO_2) en alguna de sus formas alotrópicas; en este caso, se indica la presencia de feldespato (SiO_2), también identificada mediante DRX. Las bandas de fuerte intensidad (1000-1100 cm^{-1}) corresponden a vibraciones que producen alargamientos en los enlaces de Si-O(Al) y Si-O (Si). Estas bandas estuvieron presentes en 1046.112 cm^{-1} , de acuerdo con algunos reportes [95], que identifica esta banda en 1018 cm^{-1} , mientras que las bandas de los tetraedros asimétricos internos aparecieron en forma de hombros en 1210 cm^{-1}

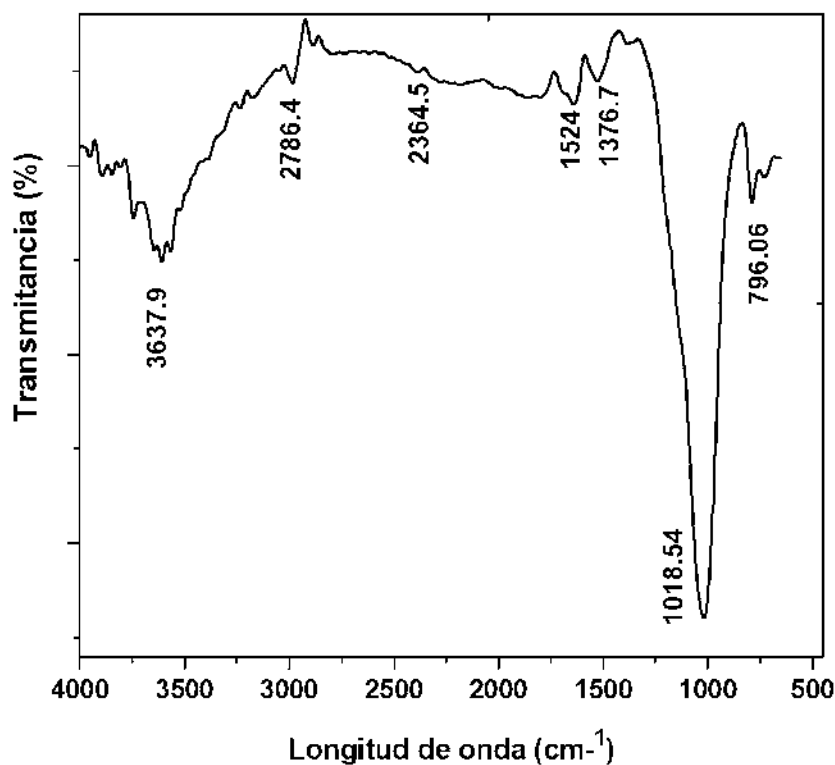


Figura 4.9.-Espectro FT-IR de la zeolita.





Bandas características situadas en 798.2, 1046.1, 1210.0, 1383.7 y 1637.5 cm^{-1} , correspondientes a los grupos funcionales (SiO), Si-O(Al), Si-O(Si), KO y O-H, asignados a la composición del cuarzo, el feldespato y la clinoptilolita.

La zeolita natural presentó una banda en 1383.778 cm^{-1} correspondiente al grupo funcional KO presente en la fase de feldespato observada en el patrón de difracción de Rayos X (Figura 4.1). En 1637.553 cm^{-1} se observó una banda de deformación de intensidad media asociada al grupo funcional O-H; finalmente, las intensidades ubicadas en el rango de (3580-3670 cm^{-1}) pertenecen a los alargamientos de OH [96].

4.2. Caracterización de las tierras diatomeas

a) Difracción de rayos X (DRX).

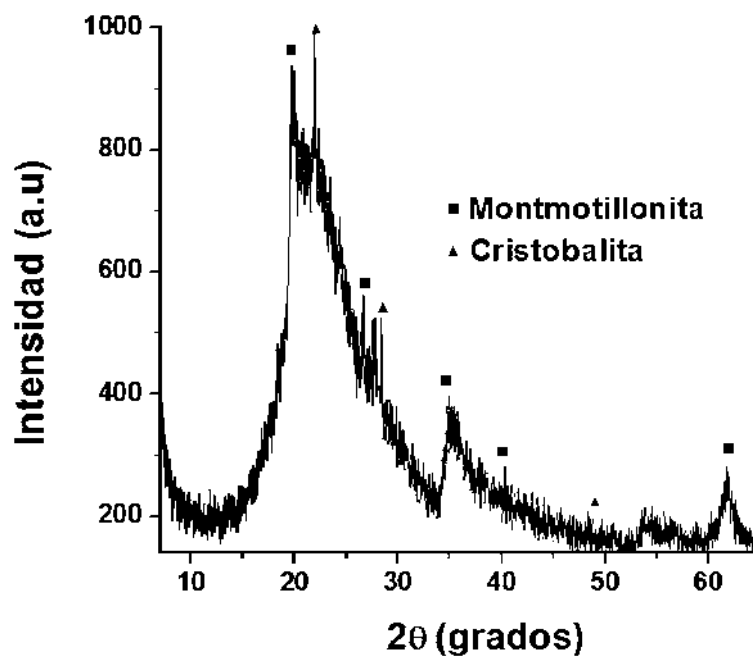


Figura 4.9.- Patrón de difracción de rayos X de la arcilla (Montmorillonita).





En el patrón de difracción de rayos X (figura 4.9), obtenido para los polvos de la arcilla, se observa la presencia de la fase Montmorillonita (JCPDS 012-0219), así como también la presencia de una cantidad menor de cristobalita como impureza, la arcilla presenta típicamente baja cristalinidad, denotada por el semiancho de los picos ubicados en el rango de 10 a 20°, y la baja intensidad del haz difractado en los picos ubicados entre los ángulos de 45 y 65 °

b) Espectroscopia FT-IR.

La arcilla fue caracterizada mediante la técnica de FT-IR (Figura 4.10), para lo cual se fabricó una pastilla para su análisis en un espectrómetro marca Bruker, operando en un rango de longitud de onda de 4000-400 cm^{-1} .

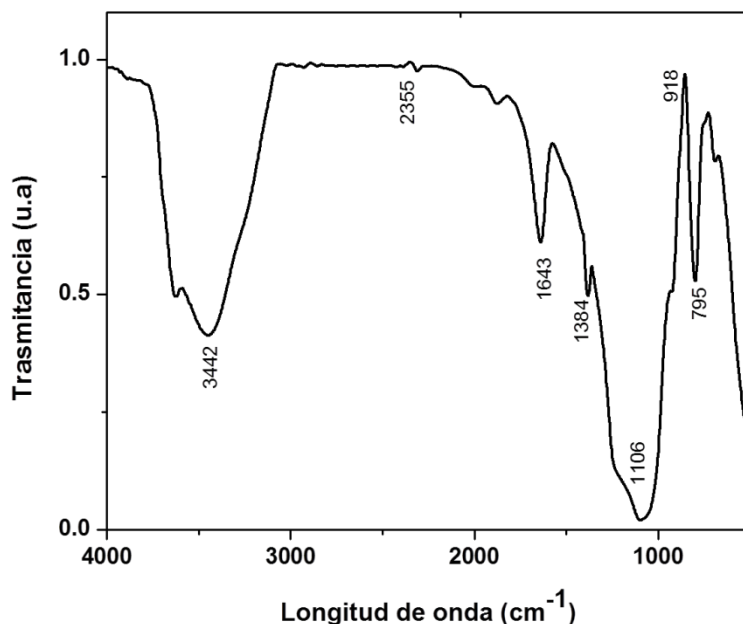


Figura 4.10. Espectro IR de la Arcilla.

Las principales bandas mostradas en el espectro de IR fueron las siguientes: la banda presente en la región de 532.98 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones débiles de los enlaces de Si-O-Al; la forma alotrópica de la sílice (SiO_2), que es





característica de los Silicatos [97], se presentó en la banda ubicada en 797.63 cm^{-1} , algunas vibraciones de flexión son atribuidas a los grupos funcionales hidroxilo (OH) que se encuentran coordinados a los cationes de Al (Al-Al-OH), en 1095.85 cm^{-1} [98], la muestra presentó alargamientos de los enlaces de SiO_2 producidos por las vibraciones externas.

c) Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la figura 4.11 a-e se muestra morfologías de fósiles de microorganismos unicelulares, típicas de las tierras de diatomeas [96]. Se muestra la estructura típica porosa de este material, lo que le permite contar con área de intercambio iónico. Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó el análisis químico usando la técnica de EDS (figura 4.12). Como se puede notar los elementos encontrados en orden de importancia fueron O, Si, Cu, Al, Mg y Fe. La tabla 4.3 describe mediante la regresión de ZAF, indicar el porcentaje de cada uno de estos elementos.

Tabla 12 Composición química de las tierras de diatomeas

Elemento	% Peso	% Error
Oxígeno	81.00823	0.804722
Aluminio	1.503929	0.094507
Silicio	16.13054	0.69365
Magnesio	0.085854	0.029525
Fierro	1.27045	0.06204
99.999		

Con el objeto de conocer más información acerca de la cantidad y presencia de



los elementos componentes de la arcilla, se efectuó un mapeo químico elemental el cual es mostrado en la figura 17, encontrándose principalmente los elementos característicos de los silicatos ya determinados mediante EDS tales como; Si, O y algunas trazas de Fe, Mg, y Al. Lo que coincide muy bien con los análisis químicos puntuales salvo por el caso del Cu.

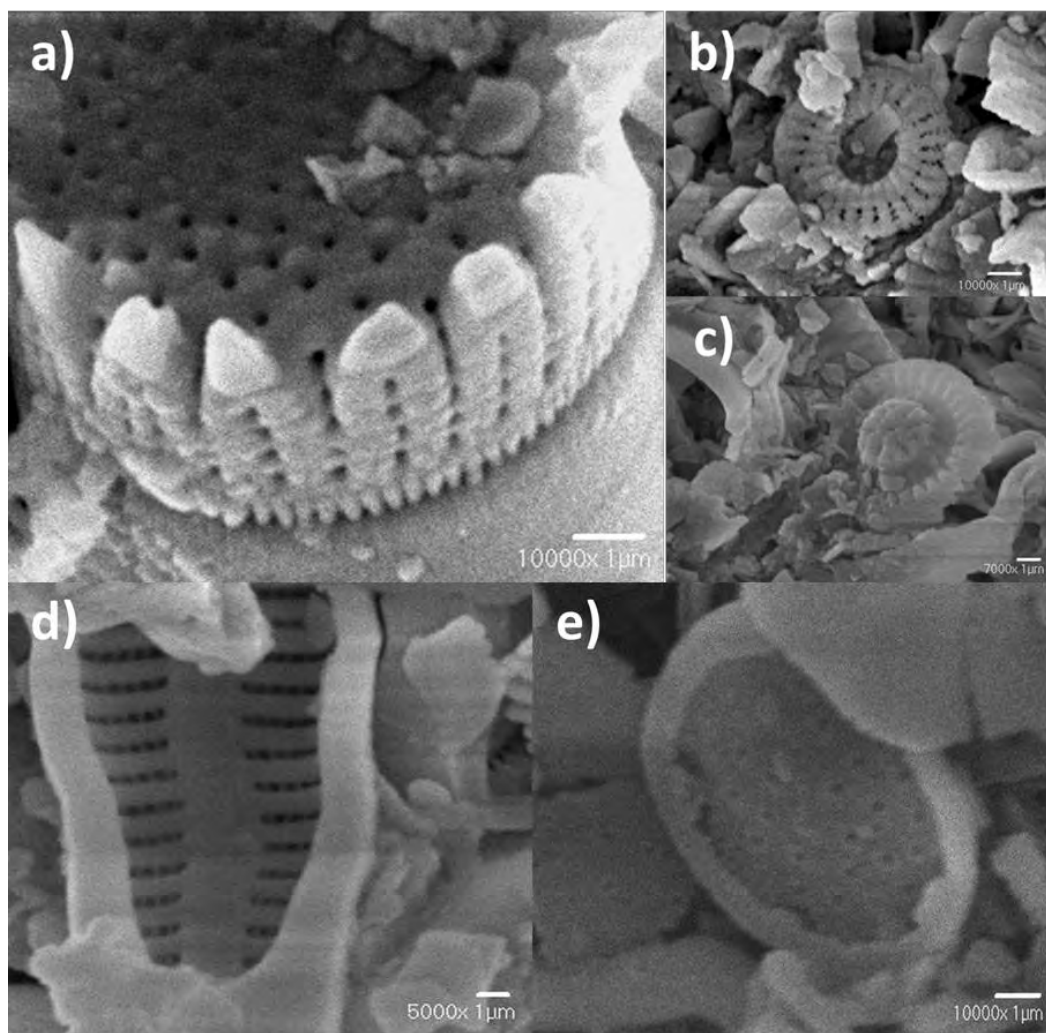


Figura 4.11. Imágenes de MEB de la arcilla a diferentes magnificaciones.

Cabe mencionar que a diferencia de la zeolita la cual presenta una mayor cantidad de elementos para el intercambio iónico, la arcilla presenta muy pocos de estos

cationes sin embargo, como ya se recalcó tiene una estructura porosa lo que puede permitir dicho intercambio.

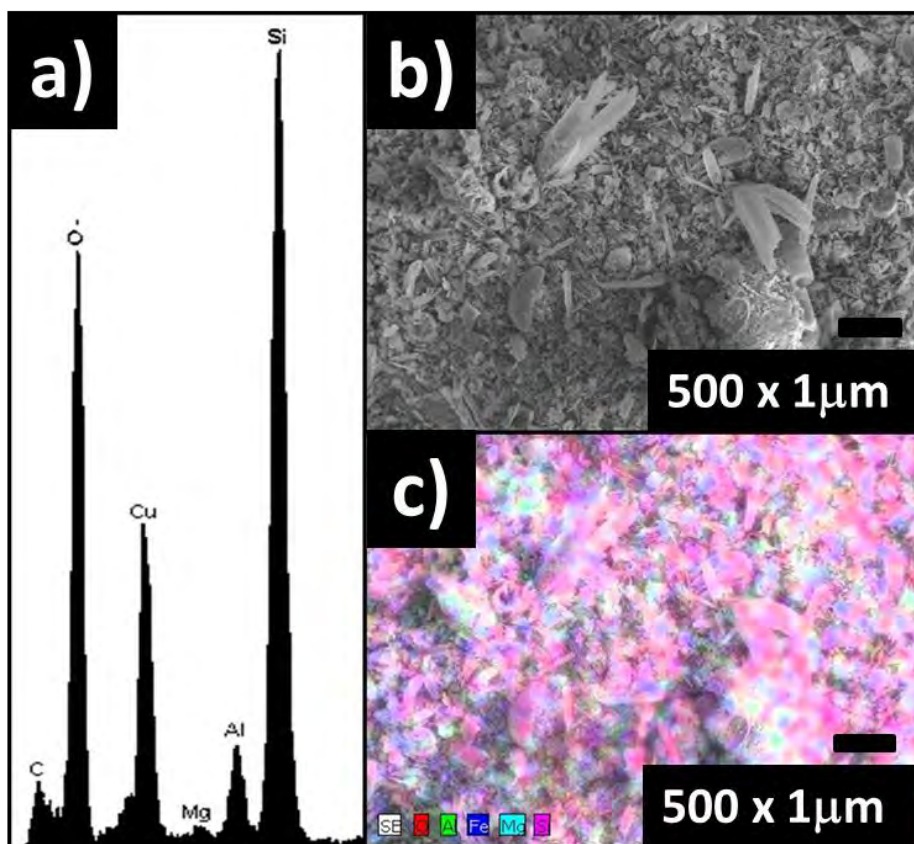


Figura 4.12. a) Análisis químico de la arcilla, b) Imagen a 500 X c) Mapeo químico de la tierra de diatomea.

d) Microscopía electrónica de transmisión (MET).

En la figura 4.13 a-b), se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de la diatomea, en la que se pueden apreciar sus múltiples cavidades. Poros del orden de 200 nm son observados en las diferentes estructuras fosilizadas de los organismos unicelulares típicos de las tierras de diatomeas. Valvas micrométricas con estructura tipo frútalos, son apreciadas en la figura 4.13,

obtenida mediante la técnica de HAADF. Donde el contraste producido por el número atómico de los elementos que constituyen a la diatomea, evidencian la morfología del material poroso. Un análisis del área superficial presentada por la tierra de diatomea, fué realizado mediante la técnica de BET.

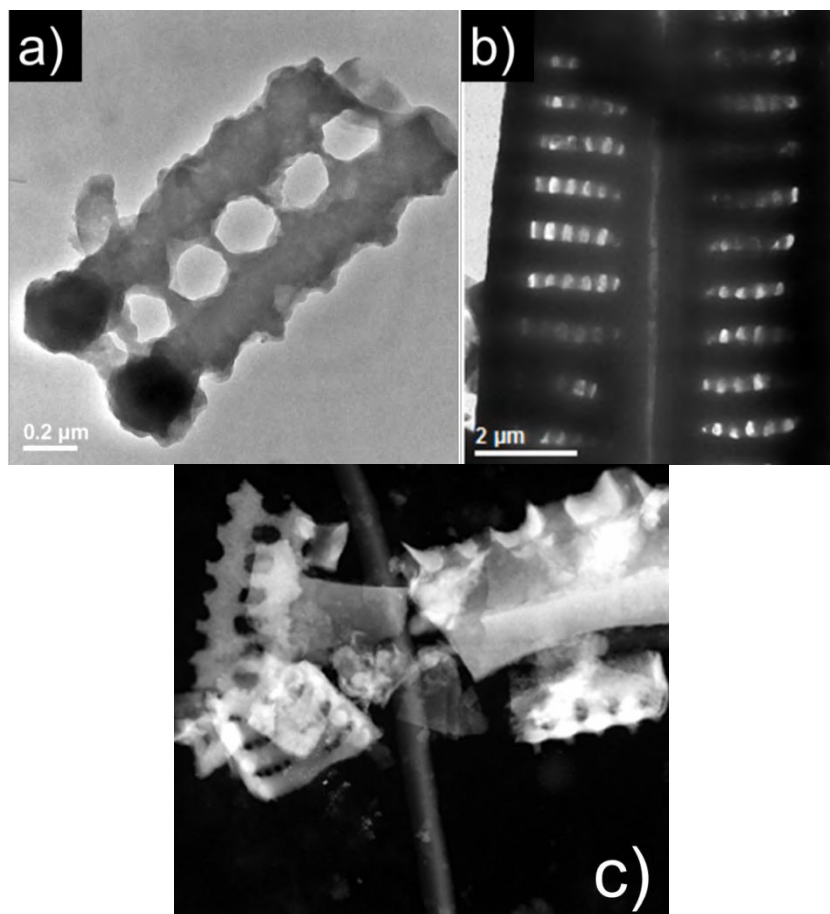


Figura 4.13 a-b). Imagen TEM de campo claro a bajas magnificaciones y c) STEM de las tierras de diatomea.

e) Medición del área superficial.

La tabla 4.4 muestra los valores del área superficial específica de los materiales de partida. La cual muestra que para la diatomea, el valor es aproximadamente el doble que para la zeolita, lo que sugiere que un mayor número de nanopartículas



(NPs) pueden alojarse en los intersticios de las valvas presentes en las tierras de diatomeas.

Tabla 4.4 Valores de área superficial total y específica de la zeolita y arcilla.

	ZEOLITA	ARCILLA
Peso inicial	171.1574 g	171.2823 g
Peso final	174.5107 g	172.8423 g
Peso de muestra	3.3533 g	1.560 g
Absorción	3581	3179
Desorción	3392	3193
Cuentas	3019	3012
Área superficial total	18.317 m ²	16.8240 m ²
Área superficial específica	5.463 m²/g	10.784615 m²/g

Los estudios de microscopía electrónica (MEB Y MET) confirman las significativas diferencias en términos de porosidad de la zeolita y la diatomea. Consecuentemente, este resultado se ve reflejado en el área superficial específica de los dos materiales porosos. Sin embargo, este hecho deberá ser evaluado, también en función de la capacidad de intercambio iónico que presenten ambos materiales.

4.3. Caracterización de las nanopartículas de Ag.





4.3.1.-Espectroscopia Uv-vis.

Los resultados muestran que se forma un pico o banda de energía típico de la resonancia del plasmón superficial de la plata aproximadamente a 400 nm, el cual indica la formación de nanopartículas [65], el valor de la absorbancia UV-Vis máxima, se ubicó entre los 380 y 430 nm. El color de las soluciones fue de café oscuro en el caso de las nanopartículas reducidas con NaBH_4 , y verde oscuro en el caso de las partículas reducidas con etilenglicol. Se ha reportado [99] que a medida que el pico del plasmón superficial se ubica a longitudes de onda mayores, se tienen tamaños de partículas mayores [99].

b) Nanopartículas de Ag obtenidas por el método del poliol

En la figura 4.14 se muestra que el pico del plasmón superficial del espectro UV-vis de las nanopartículas de Ag aparece en el rango de 434 nm, y a medida que disminuye la concentración de las nanopartículas por la dilución de las mismas, disminuye la intensidad de la banda de energía característica, así como también se observa que el pico del plasmón se ubica en longitudes de onda menores, como resultado de menores tamaños de partícula en el caso de las concentraciones menores.

La figura 4.15, muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las muestras sintetizadas mediante etilenglicol (0.1 M), y diluidas a 6, 4, 2, y 1 ppm. Este rango de dilución es mayor en general con respecto a la muestra de 0.2 M, en se observa, que a medida que las concentraciones de las nanopartículas de plata disminuyeron, se obtuvo una disminución en la absorbancia, así como un ensanchamiento de la banda ubicada en 410 nm.



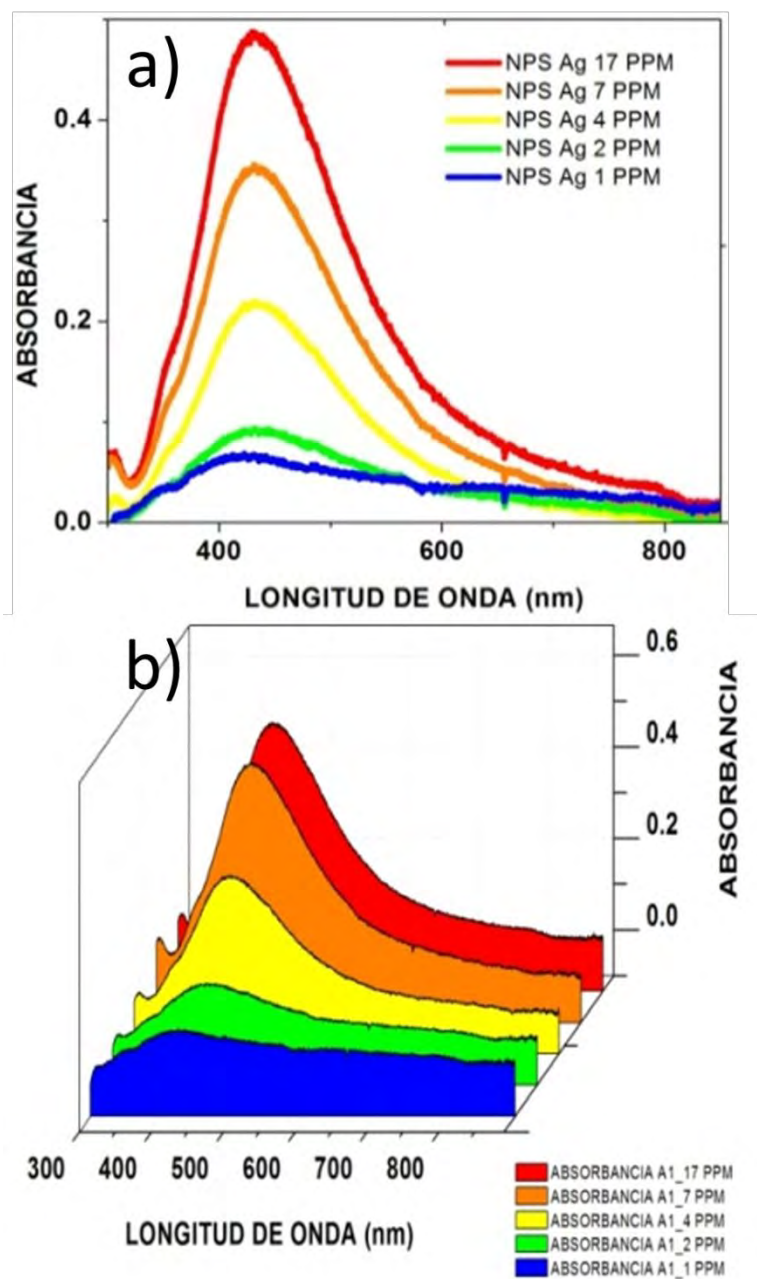


Figura 4.14. a) Espectros de UV-vis de nanopartículas de Ag diluidas a diversas concentraciones; 17, 7, 4, 2 y 1 ppm de la muestra de 0.2 M reducida mediante etilenglicol, b) imagen tridimensional en donde se aprecia claramente la disminución de la intensidad conforme se diluyen las partículas.



También se observó, para los 4 casos la presencia de hombros en la banda ubicada en 310 nm, la cual se señala en la figura, siendo esto motivo de un mayor análisis en los resultados subsecuentes.

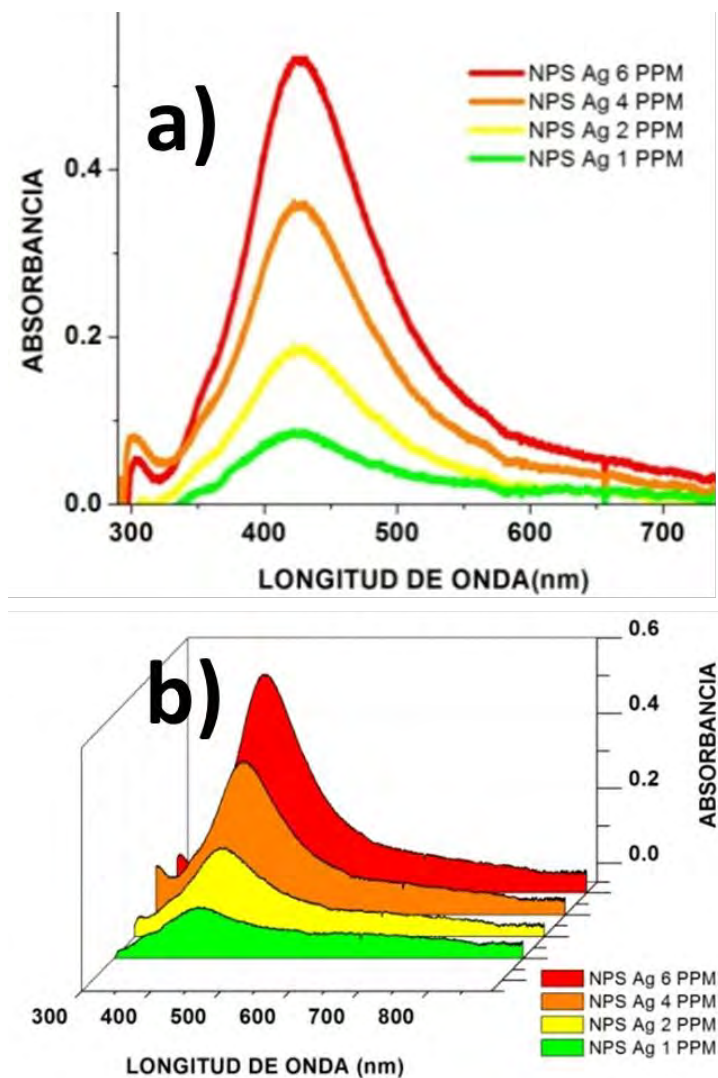


Figura 4.15. a) Espectros de UV-Vis de las nanopartículas de Ag sintetizadas mediante etilenglicol diluidas a 6, 4, 2, y 1 ppm., b) gráficas tridimensionales donde se aprecia mejor el incremento en la intensidad conforme la concentración se incrementa.



La figura 4.16, muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las muestras sintetizadas con etilenglicol correspondientes a 0.05 M, diluidas a 7, 4, 2, y 1 ppm, indicando el mismo comportamiento observado en las muestras de 0.2 y 0.1 M.

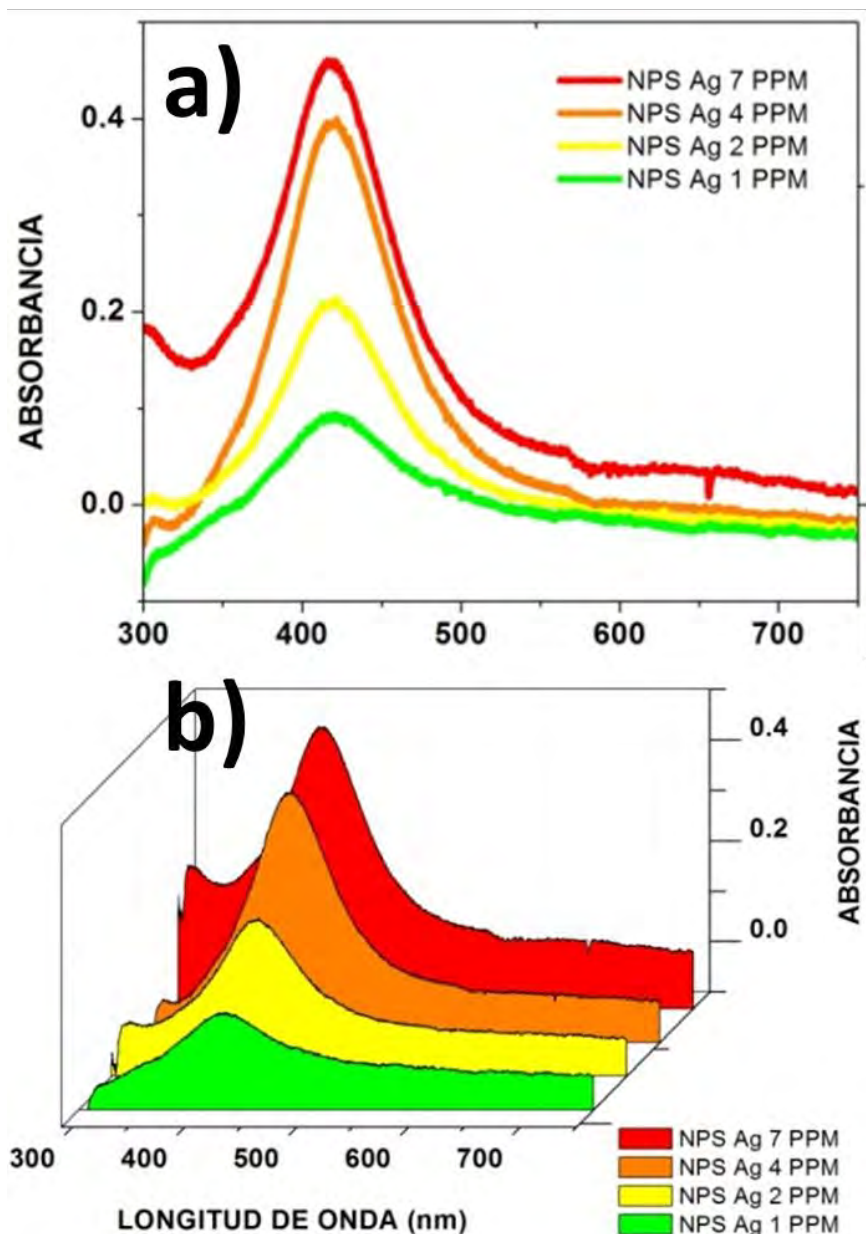


Figura 4.16 a) Espectros de UV-Vis de las nanopartículas de Ag para la concentración 0.05 M de etilenglicol, diluidas a 7, 4, 2 y 1 ppm. b) imagen 3D.



Sin embargo, en esta muestra se puede notar que los hombros hacia la izquierda de la imagen se encuentran más pronunciados, este comportamiento podría ser debido al exceso de reactivos reductor o sal remanentes en la solución después de la síntesis química. Es bien sabido que el espectro de UV-vis de las nanopartículas puede variar dependiendo del medio en el cual se hayan fabricado. Por esa razón estos resultados intentan dilucidar el comportamiento espectral de las nanopartículas de plata preparadas en etilenglicol y borohidruro de sodio con respecto a la variación de la concentración, todo esto para tener bien caracterizada esa variación en el momento de realizar el proceso de impregnado de los polvos, esto permitiría contar con una técnica versátil y rápida, para generar resultados en forma más rápida, comparados a los que se derivan de otras técnicas las cuales son lentas y menos estadísticas. Otras técnicas, como específicamente la microscopia de transmisión son bastante evidentes en cuanto a la presentación de resultados, aunque son lentas a la hora de observar, no obstante, esta también es indispensable para la comprobación de resultados en forma contundente.

c) Reducción de nanopartículas de Ag mediante NaBH_4

En la figura 4.17, se presentan los espectros de absorción de UV-Vis de la muestra reducida con borohidruro de sodio 0.2 M, diluida a 36, 17, 4, 2, y 1 ppm los cuales presentan un comportamiento similar a los espectros mostrados anteriormente, sin embargo, para las concentraciones de 36 y 17 ppm, el pico de absorción menor a los 400 nm presenta una mayor amplitud, así como un hombro más pronunciado en la banda ubicada en 312 nm., lo que difiere poco de los resultados para las muestras producidas con etilenglicol.



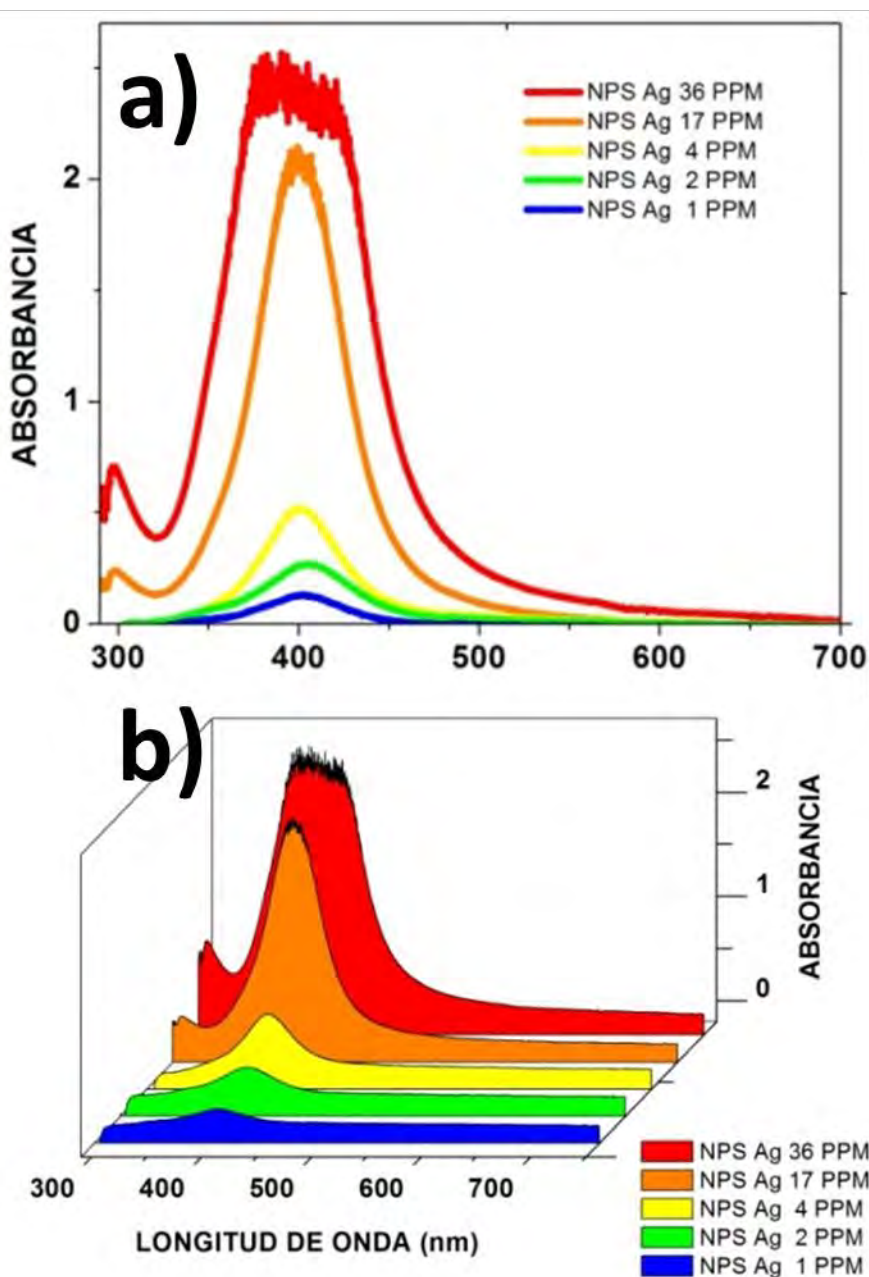


Figura 4.17 a) Espectros de UV-vis de nanopartículas de Ag sintetizadas mediante NaBH₄, y diluidas a 36, 17, 4, 2 y 1 ppm. b) imagen 3D.

La figura 4.18, presenta los espectros de absorción de UV-Vis obtenidos para la muestra reducida con borohidruro de sodio 0.1 M, la cual fue diluida a 4, 2,



y 1 ppm. Claramente se observa que los espectros presentan una discontinuidad que impide razonar sobre algún pico característico de absorción de las nanopartículas de plata, esto puede deberse, por un lado, a la ausencia de las nanopartículas, es decir, a la eficiencia de reducción, aunque por otro lado, se puede atribuir a la pobre cantidad o tamaño de las mismas lo cual las hace indetectables para esta técnica, por otro lado, también puede ser debido a la presencia del solvente matriz el cual impide o encubre la absorción característica esperada.

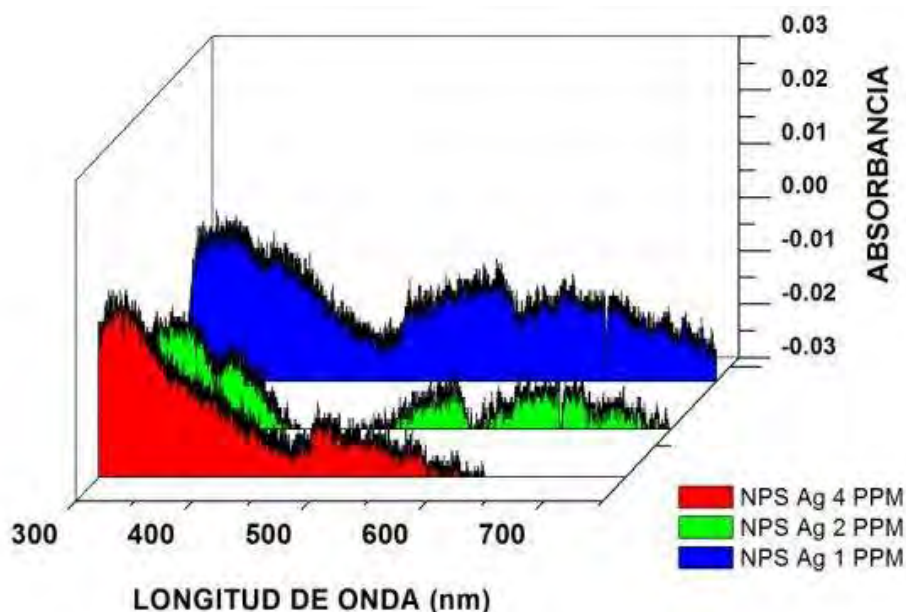


Figura 4.18. Espectro de nanopartículas de Ag sintetizadas mediante NaBH_4 , diluidas a 4, 2 y 1 ppm.

La figura 4.19, presenta los espectros de absorción de UV-Vis obtenidos para la muestra reducida con borohidruro de sodio 0.05 M, la cual fue diluida a 4, 2, y 1 ppm. Se observa que para la muestra de 4 ppm se presenta una clara diferencia en la absorción, ya que se aparece en un rango amplio de bandas, mientras que para las concentraciones menores se presentan espectros similares pero de menor intensidad a los anteriores de 0.05 ppm. De cualquier forma estos





resultados sugieren que la caracterización de nanopartículas de plata no podrá realizarse en forma clara por esta técnica cuando estas son sintetizadas con borohidruro de sodio, al menos para estas concentraciones.

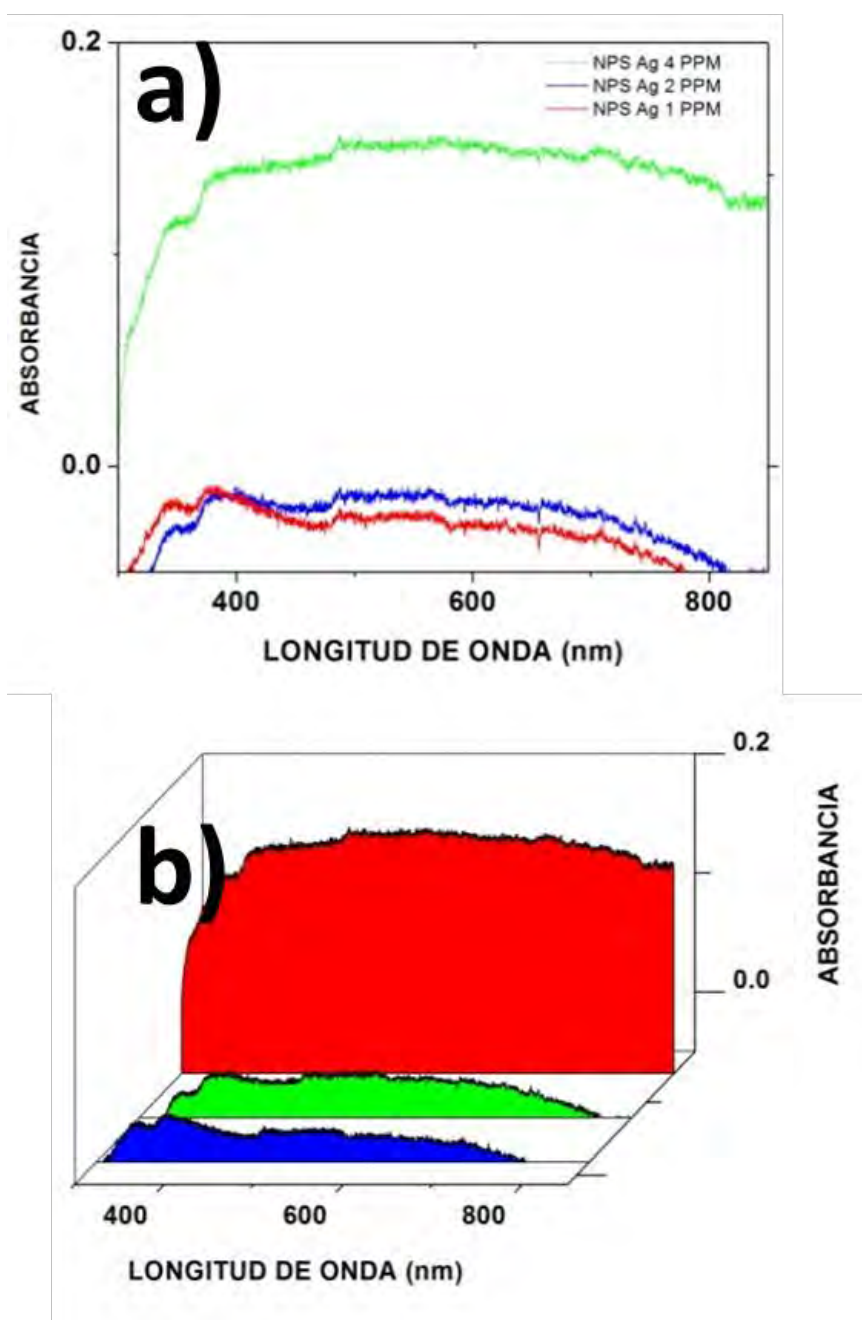


Figura 4.19. Incisos a) y b), espectros de nanopartículas de Ag sintetizadas





mediante NaBH_4 y diluidas a 4, 2 y 1 ppm.

4.3.2. Espectroscopía de infrarrojo (ATR-IR).

La figura 4.20 muestra los espectros FT-IR de a) NPs de Ag obtenidas mediante NaBH_4 y b) correspondiente al etilenglicol y la NPs de Ag obtenidas por el método del poliol.

La banda localizada en 1046 cm^{-1} es asociada a las bandas de tensión existentes entre el C-O, producidas por el cambio continuo en la distancia interatómica de estos dos átomos. Las vibraciones de torsión bidimensionales del enlace C-O-H, se encuentran representadas mediante la banda de transmitancia ubicada en 1424 cm^{-1} . El grupo funcional CH_2 es observado a 1465 cm^{-1} [100]. El rango comprendido entre 1600 y 2700 cm^{-1} muestra evidencia de las vibraciones de torsión en el grupo funcional hidroxilo (OH). Las vibraciones de estiramiento correspondientes al enlace C-H, son asociadas a las bandas de 2873 and 2930 cm^{-1} . La presencia de las frecuencias de 1662 a 1587 cm^{-1} es debida al máximo de enlaces de hidrógeno asociados al sistema alcohol-agua [100]. En las muestras de nanopartículas dispersas en etilenglicol, las bandas características de adsorción del etilenglicol están presentes, sin embargo, una banda localizada a 2356 cm^{-1} fué observada, la cual puede ser atribuida a la interacción de las cargas parciales de NPs de Ag con el grupo funcional hidroxilo (OH) del etilenglicol. Adicionalmente, es también observada la banda localizada a 1383 cm^{-1} correspondientes al ion NO_3^- , dicha banda, es apreciada como evidencia de la descomposición del agente reductor AgNO_3 .

Cabe señalar, que a medida que la cantidad de Ag presente en las soluciones coloidales aumenta, la banda localizada en 2354 cm^{-1} , presenta una mayor intensidad.

El análisis de FT-IR correspondiente a las NPs reducidas con NaBH_4 es ilustrado en la figura 4b, en la cual se puede observar que el pico de absorbancia





a 2357 cm^{-1} , también se encuentra presente.

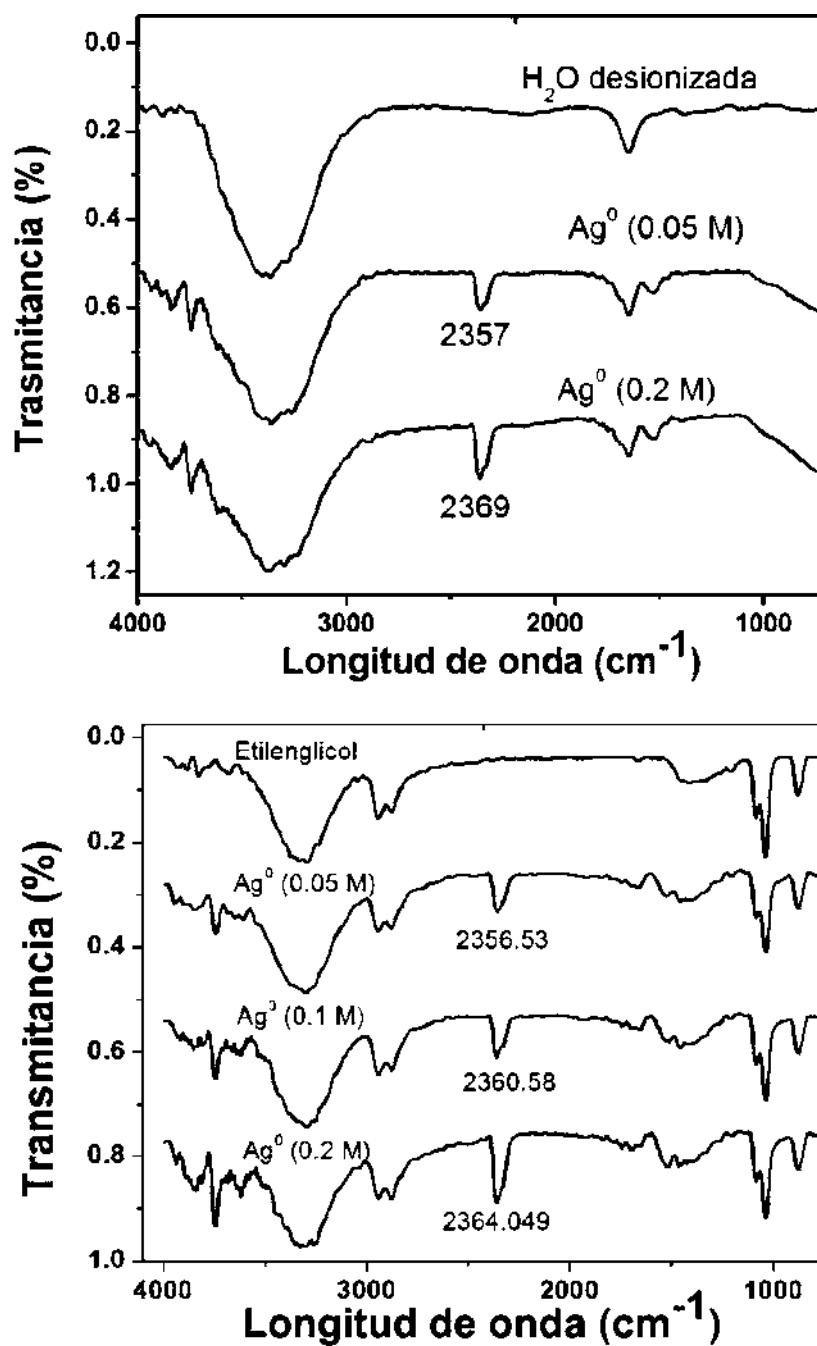


Figura 4.20 Espectros FT-IR de las nanopartículas de Ag





Evidentemente, este resultado confirma la presencia de nanopartículas de plata. Sin embargo, en contraposición al método del poliol, el agua desionizada es empleada como medio de solución. Por lo tanto, un análisis por espectroscopía FT-IR es también considerado y comparado en este estudio, donde la banda principal ubicada en 1646 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de flexión del hidrógeno presentes en el grupo hidroxilo fue observada. De los resultados obtenidos por espectroscopía FT-IR, se concluye mediante este análisis, que se puede determinar la presencia de nanopartículas de plata a través de ésta técnica [101].

4.3.3.- Análisis por QELS (ATP).

En la figura 4.21 se observan las distribuciones de tamaño y tamaño promedio de partícula obtenidas para las distintas muestras mediante dispersión cuasi-elástica de la luz (QELS siglas en inglés). Los incisos a –c corresponden a las muestras preparadas mediante agua y borohidruro con concentraciones molares de 2.0, 1.0 y 0.5 M, respectivamente. En estas gráficas se puede notar una distribución aproximadamente bimodal de partícula, en donde el tamaño promedio es menor a medida que la concentración medida es menor, estos resultados pueden sugerir que la cantidad de PVP empleada fue suficiente para las nanopartículas con menores concentraciones, sin embargo, insuficiente para una mayor concentración de PVP, que siendo este el responsable de la falta de dispersión en las mismas puede indicar el instrumento un tamaño promedio mayor de partícula, por otro lado, y refiriéndose al procedimiento de medición específico del aparato QELS, esto se podría asociar a que, a medida que la concentración de las nanopartículas es mayor tal vez el efecto de dispersión y distribución al azar de las nanopartículas necesario para la medición, disminuye indicando que los tamaños son relativamente mayores.

La figuras 4.22 a, b muestran los histogramas de las repeticiones de las





nanopartículas de Ag obtenidas con borohidruro en las que se observa, que para el inciso a) se obtienen tamaños de partícula monomodales y con un diámetro promedio de partícula de 28 nm, teniendo las mayores frecuencias entre 20 y 30 nm, mientras que para los casos de la b), se observan distribuciones bimodales, en donde la distribución mayor presenta un tamaño de partícula promedio de aproximadamente el mismo que el anterior, aunque con la presencia de una distribución de tamaño menor cuyos tamaños de partícula se encuentran entre 1 y 5 nm.

Es importante señalar que esta es una técnica que puede ser de gran utilidad para comparar los resultados obtenidos de las disoluciones en UV-vis y los generados en esta técnica para conocer y explicar más específicamente los resultados del espectro de absorción. También mediante esta técnica se pueden correlacionar en forma rápida las variaciones de las concentraciones empleadas originalmente como 0.2, 0.1 y 0.05M como función del tamaño de partícula, además conocer si las soluciones pierden estabilidad con el tiempo de preparación, ya que referente a ese último punto se ha notado que con el envejecimiento de las muestras los resultados de QELS indican tamaños de partícula mayores.

Otra importante relación que se puede obtener de los resultados obtenidos del tamaño de partícula mediante QELS, es su correlación con los tamaños de partícula caracterizados mediante microscopía de alta resolución.

Con el fin de comparar el tamaño y la distribución de tamaño de partícula (obtenidos por el método del poliol y mediante el agente reductor NaBH_4), mediciones a través de las técnicas TEM y QELS fueron llevadas a cabo en ambos tipos de muestras en la concentración de 0.2 M. El tamaño de estas nanopartículas se puede medir directamente en la imagen TEM. La población de la muestra fue de 200 partículas.



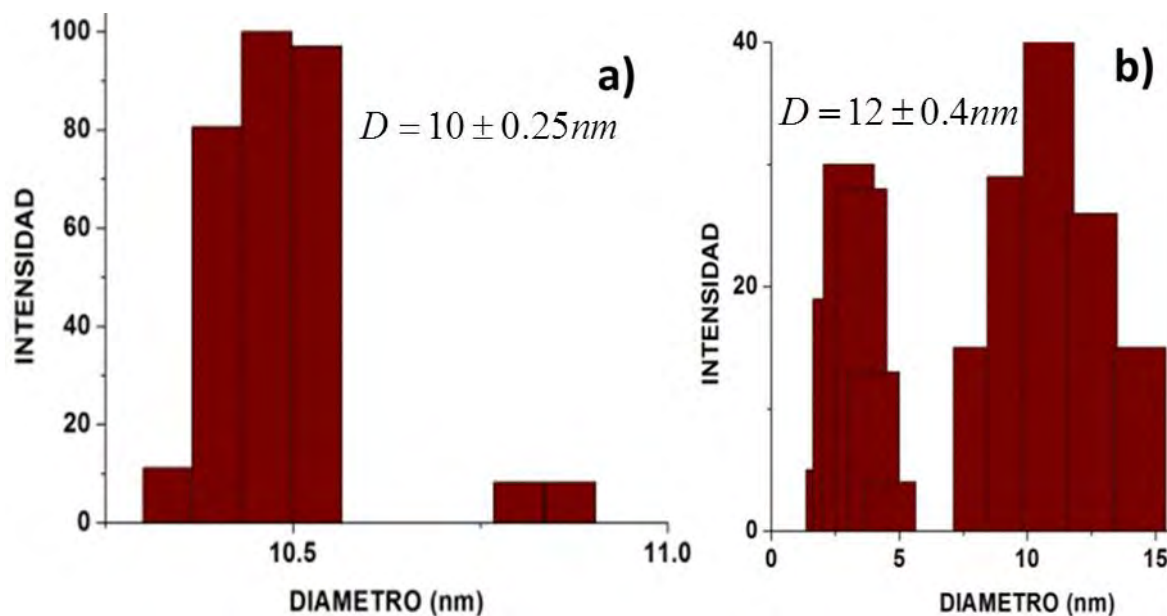


Figura 4.21. Distribución de tamaño y tamaño de partícula obtenido por QELS para 2 repeticiones de una muestra de 2 M en agua.

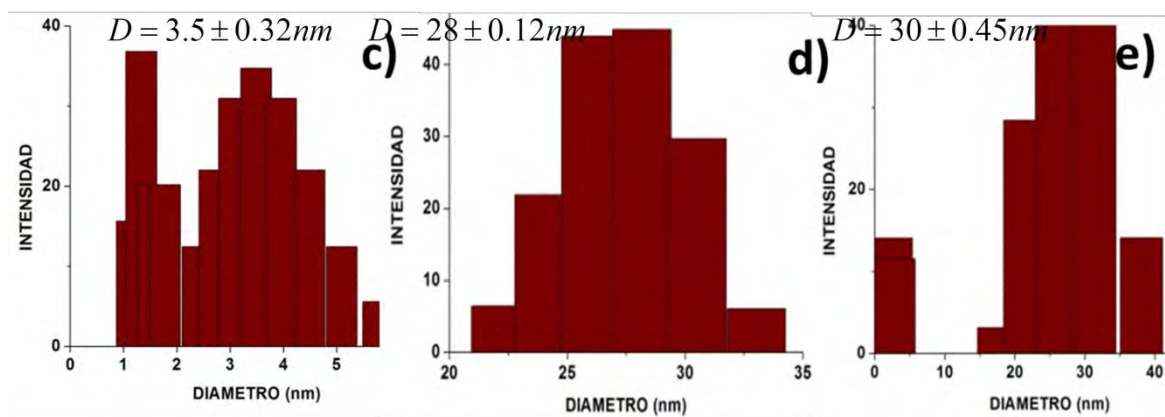


Figura 4.22. Distribución de tamaño y tamaño de partícula obtenido por QELS para a) 2 M, b) 1 M y c) 0.5 M.

En la figura 4.23a se puede observar un tamaño promedio de partícula de 63 nm. La figura 4.23 b muestra un gráfico típico de diámetro medio y la distribución de tamaño de las partículas después de un análisis QELS. El tamaño medio de



partícula es de 76 nm, que es mayor que los obtenidos por TEM. Por otra parte, la distribución de tamaño de las partículas muestra un comportamiento bimodal, sin embargo, una alta frecuencia de las partículas tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 75 nm.

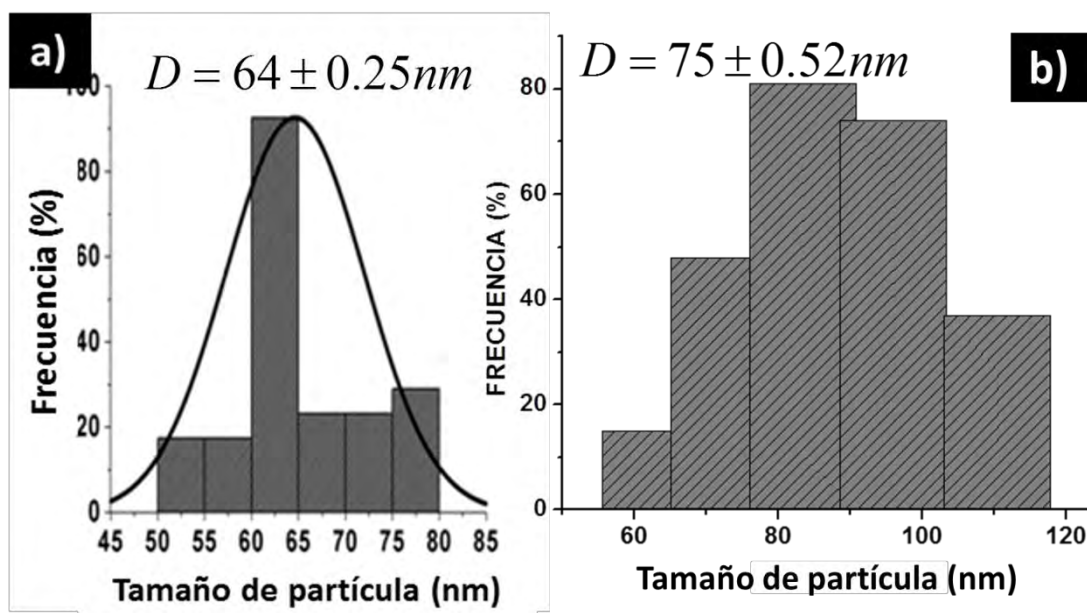


Figura 4.23. Tamaño promedio y distribución del tamaño de partícula. a) Histograma obtenido directamente por medio de observación en TEM y b) histograma obtenido por la técnica de QELS (dispersión cuasielástica de la luz).

Las Figuras 4.24 a-b presentan unas imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) a baja magnificación de nanopartículas de Ag sintetizadas utilizando NaHB_4 como agente reductor. En este sentido, la morfología de las partículas tiende a presentar formas semiesféricas y no se observan aglomerados. La distribución del tamaño de las nanopartículas de Ag obtenida mediante la Técnica de TEM es ilustrada en la figura 4.25 a, donde el diámetro efectivo observado es de 39 nm y la distribución de tamaño de las partículas es mayor que en el caso de las muestras obtenidas mediante EG. La figura 4.25 b muestra un

histograma de la distribución del tamaño de partícula obtenido por QELS, el cual es de 46 nm y cuya dispersión de tamaño es similar a los valores observado en la muestra de EG. En esta muestra un alto porcentaje de partículas presentaron un valor entre 30 y 40 nm de tamaño.

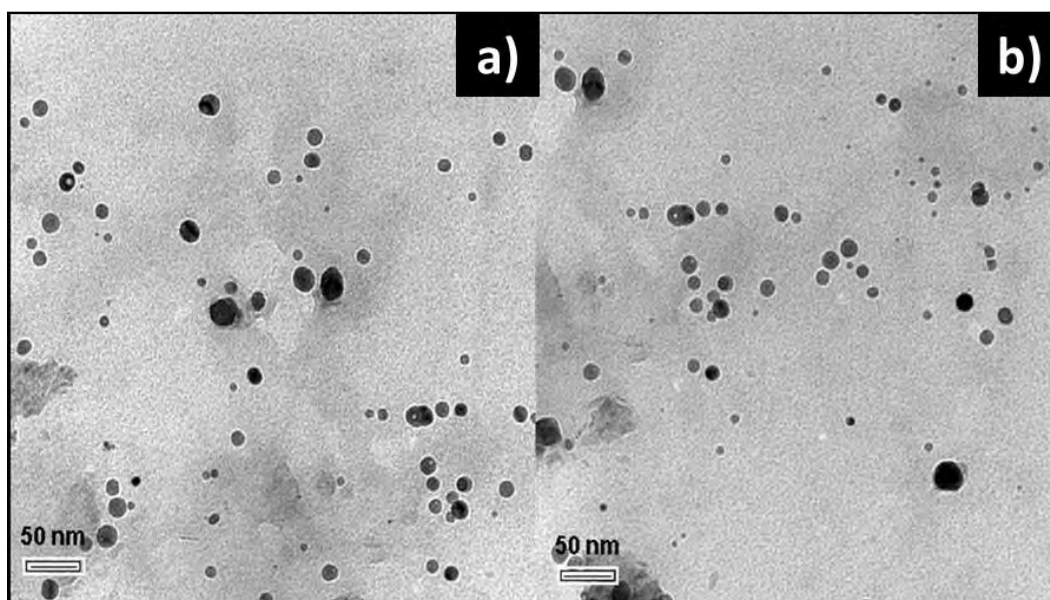


Figura 4.24 .a) y b) Imágenes TEM de bajas ampliaciones de nanopartículas de Ag sintetizadas a través de NaHB_4 .

En ambos tipos de muestras (reducidas con NaHB_4 o EG), los valores de la medición de tamaño de partículas obtenidos a través QELS, indican valores ligeramente superiores a los obtenidos mediante observación directa por TEM. Estos resultados sugieren que existe cierta incertidumbre entre los dos métodos. Sin embargo, es importante señalar que los resultados obtenidos por QELS son una muy buena aproximación de los resultados obtenidos por TEM. Adicionalmente, las mediciones por QELS ofrecen resultados más confiables debido a que la dispersión de las partículas es mejor.

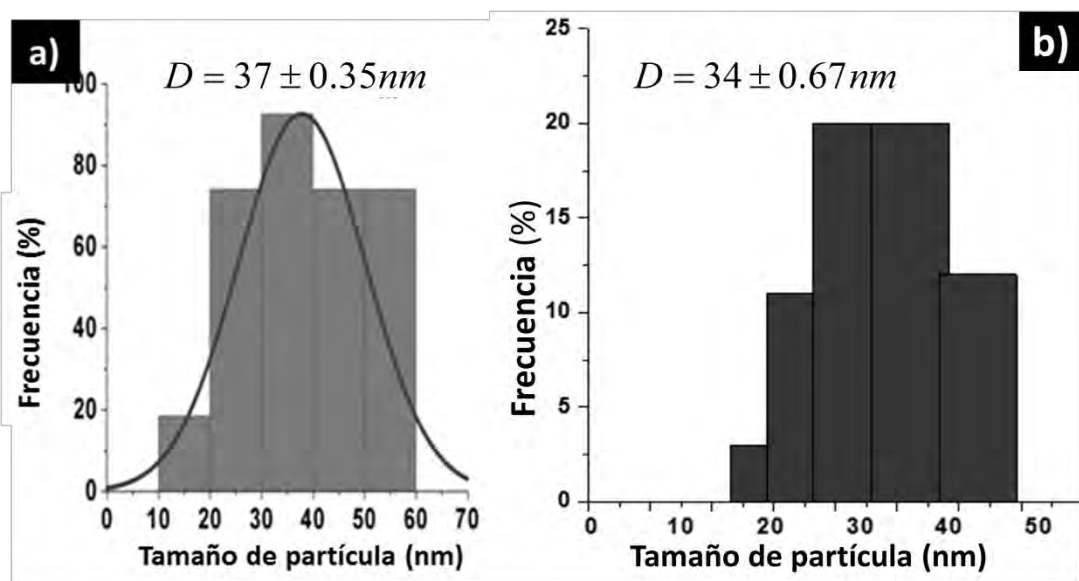


Figura 4.25. Tamaño promedio y distribución del tamaño de partícula. a) Histograma obtenido directamente por medio de observación en TEM y b) histograma obtenido por la técnica de QELS.

4.3.4.- Espectrofotometría de absorción atómica.

La técnica de espectrofotometría de absorción atómica es una técnica específica para la determinación, en solución, de metales en forma de iones, en este trabajo, se utilizó dicha técnica con el fin de determinar las concentraciones de las nanopartículas sólidas, la velocidad y concentración de impregnación de las nanopartículas en los materiales porosos y la concentración por agotamiento en la solución de los iones contaminantes en el agua en suspensión con el compuesto NP/material poroso. Evidentemente la temperatura de flama podrá descomponer estos diminutos agregados sólidos o bien la superficie de la partícula podrá causar la absorción característica. De esta forma a continuación se presentan los siguientes resultados del uso de esta técnica de análisis químico en las características de absorción de diferentes concentraciones de NPs de Ag, y su



comparación con plata disuelta.

4.3.4.1. Medición de estándares de ag (1,2 y 4 ppm).

La figura 4.26 muestra la recta de calibración como normalmente se genera utilizando iones de plata concentración conocida de 1, 2 y 4 ppm. Como se puede notar los datos de absorbancia colectados fueron preparados con reactivos grado reactivo y con el instrumento calibrado y con estándares bien preparados de tal forma que una recta de calibración se obtiene.

El rango de calibración lineal es de 0 a 5 ppm, según el manual de condiciones estándar, sin embargo, esta recta fue preparada de 0 a 4 ppm.

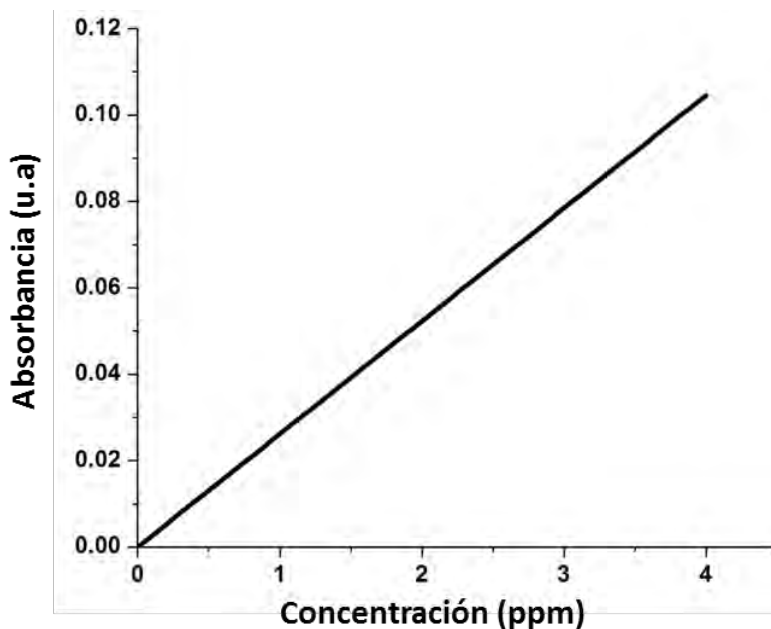


Figura 4.26. Recta de calibración típica de iones de plata.

4.3.4.2. Medición de estándares de NPs de Ag y su comparación con la recta de calibración.





La figura 4.27, ilustra el comportamiento de los datos de absorción para diversas concentraciones de NPs de plata en solución y su comparación con la curva de calibración, estas mediciones corresponden a las muestras marcadas A1, A2 y A3, que corresponden a las composiciones obtenidas en etilenglicol, 0.2, 0.1 y 0.05 M. y a la composición marcada con B1 obtenida con agua de concentración de 0.1 M.

Como se puede apreciar, el primer resultado interesante es que todos los estándares de nanopartículas se mantuvieron lineales, resultado muy halagador, lo cual quiere decir que existe una proporción lineal entre el rango de 0 a 4 ppm entre la absorción de las NPs y la concentración de éstas, sugiriendo esto un comportamiento similar al reportado para la Ag ionizada. Sin embargo, se observa una variación en la pendiente de las rectas de NPs de Ag con respecto a la pendiente encontrada en la recta de calibración. Esto es, a medida que la concentración de las NPs disminuyó, la pendiente de la recta se incrementó, es decir, a concentraciones mayores de NPs de Ag, se presenta una depresión de la señal proporcional en los valores de absorbancia, la figura 30 ilustra esa variación de los valores de la pendiente con respecto a la concentración de los estándares de NPs. En donde se puede apreciar que la pendiente cae proporcionalmente con la concentración de las NPs.

Sin embargo, es importante señalar que para la concentración de NPs de 0.1 M e independientemente del medio en que fueron preparadas etilenglicol (línea roja) y borohidruro de sodio (línea azul) las pendientes con respecto a la línea patrón (negra) son idénticas, esto puede permitir realizar impregnaciones usando estas condiciones de concentración.

La figura 2.28 muestra una gráfica de las pendientes descritas por las muestras de NPs de Ag a diferentes concentraciones molares (0.05, 0.1, 0.2), en donde se puede apreciar una proporcionalidad inversa existente entre la concentración de NPs y su pendiente mostrada en la recta de calibración obtenida de los resultados de absorción atómica.



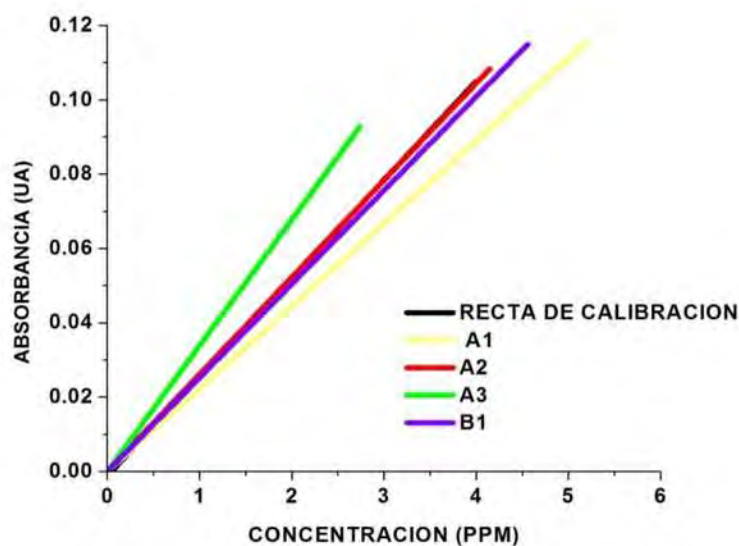


Figura 4.27. Rectas de absorción de las muestras de nanopartículas de Ag y su comparación con los estándares.

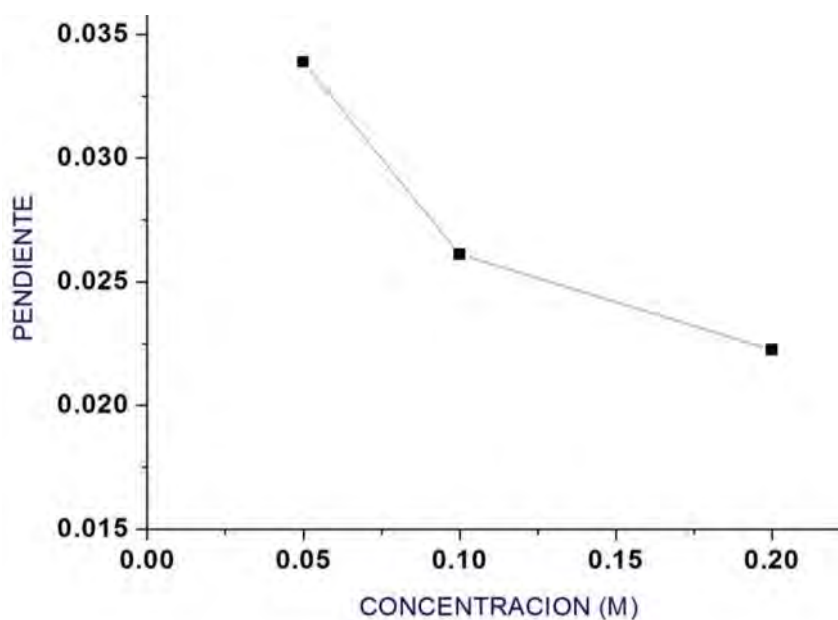


Figura 4.28 Grafica de la pendiente de la curva de calibración (AAS) vs concentración de NPs de Ag.



4.3.5.-Microscopía electrónica de transmisión.

Un análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue llevado a cabo para comparar el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas obtenidas en ambos tipos de muestras. La figura 4.30 muestra imágenes de TEM a bajas magnificaciones de nanopartículas de Ag sintetizadas mediante a) NaBH_4 y b) etilenglicol. Estas imágenes corresponden a la concentración de 0,2 M de plata. La morfología de las partículas es semi-esférica y la formación de aglomerados no es apreciada.

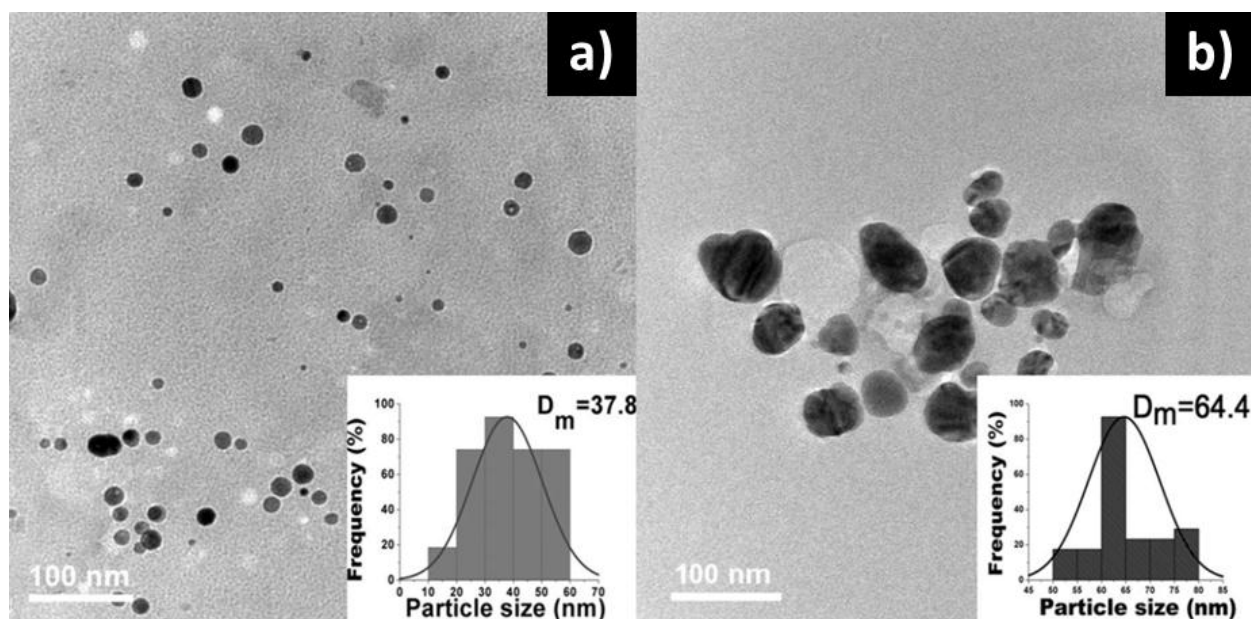


Figura 4.30. Imágenes obtenidas por TEM de nanopartículas de Ag sintetizadas mediante NaBH_4) y b) Etilenglicol.

Los histogramas de las distribuciones de tamaño de las nanopartículas de Ag obtenidos por TEM se encuentran insertos en las imágenes de TEM. El valor de tamaño de partícula promedio fue de 38 nm para la muestra reducida con NaBH_4 y 65 nm para partículas obtenidas con etilenglicol como agente reductor.



Sin embargo, la distribución de tamaño de partícula es más amplia para las muestras producidas con NaBH_4 que en el caso del etilenglicol. Se ha observado que las nanopartículas fabricadas con EG tienen altas frecuencias con un valor aproximado de 62,5 nm de tamaño. Sin embargo, en la preparación de la muestra NaBH_4 , presentan un alto porcentaje de partículas entre 30 y 60 nm de diámetro efectivo. Estos resultados sugieren que bajo las mismas condiciones experimentales, el tamaño de las partículas disminuye cuando las partículas de plata se preparan con NaBH_4 como agente reductor. Estos resultados también confirman los resultados obtenidos a través de la técnica UV-vis.

En la figura 4.31, se pueden observar imágenes de las nanopartículas de plata sintetizadas usando etilenglicol y agua (método poliol). En a) se observa una imagen en campo claro de NPs producidas por el método poliol, cuyas dimensiones son muy inferiores a 100 nm, además, se comprueba que la cantidad del producto producido y que la aglomeración para las condiciones impuestas (0.2 M etilenglicol) es prácticamente nula. Estos resultados también sugieren que la cantidad de PVP utilizada fue en este caso suficiente. La figura b) muestra a diferencia de los resultados de QELS, donde principalmente las muestras fueron de distribución bimodal y en otra composición (0.05 M etilenglicol) una distribución claramente multimodal (varios tamaños de partícula). En esta se presentan nanopartículas desde tamaños cercanos a los 50 nm y partículas aproximadamente de 10 nm, pasando por un tamaño intermedio de entre 20 y 30 nm.

Como puede observarse en el inciso b de esa misma figura, la morfología de las nanopartículas es tendenciosamente esférica aunque la figura del inciso c) muestra que a medida que la partícula crece la forma se vuelve más irregular.



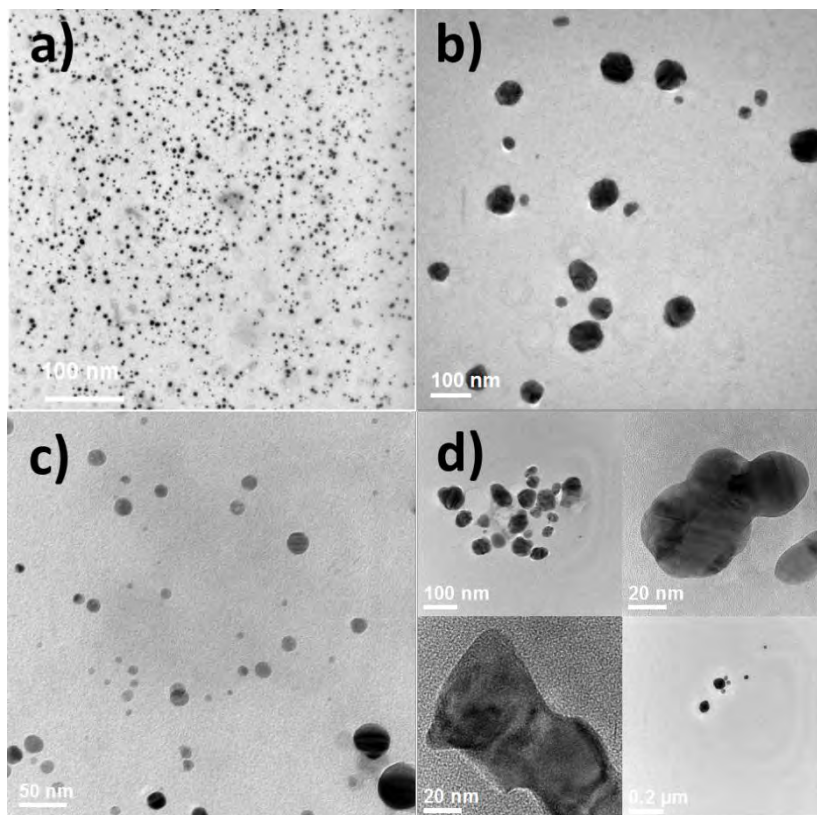


Figura 4.31 Imágenes TEM de NPs de Ag obtenidas por el método de poliol, en el que se muestra la presencia de aglomerados y morfología irregulares.

Las figuras del inciso d) de la 1-4, muestran la evidencia de la problemática para lograr partículas monodispersas durante la síntesis de las nanopartículas, en primer lugar, se aprecia que para concentraciones grandes, como el caso de la muestra a 0.2 M en agua (d1), las partículas tienden a aglomerarse formando primero agrupaciones de nanopartículas, esto por la carencia posiblemente de PVP y por la mayor tensión superficial que ofrece el agua con respecto al etilenglicol, posteriormente figura (d2), las partículas coalescen y finalmente generan una partícula irregular en forma (d3), y de tamaño mucho mayor, esto se obtiene derivado de las altas concentraciones utilizadas durante la síntesis en agua por la mayor tensión superficial de la misma o bien porque la concentración

de PVP fue insuficiente.

También esto puede ser debido al incremento en el tiempo del proceso o bien con el incremento en la concentración como es el caso aquí. Por otro lado, si la concentración de los reactivos es menor las nanopartículas pueden obtenerse de tamaño pequeño aunque suelen tener una concentración menor (d4), esta figura corresponde a la muestra 0.01 M fabricada en agua.

La figura 4.32 y 4.33 ilustra el comportamiento cristalino de las NPs de Ag, evidenciando que con el incremento en el tamaño de NPs, esta se vuelve policristalina figura 32 a-f, mientras que cuando el tamaño de partícula disminuye la partícula tiende a comportarse como monocristalina (figura 33 a-d).

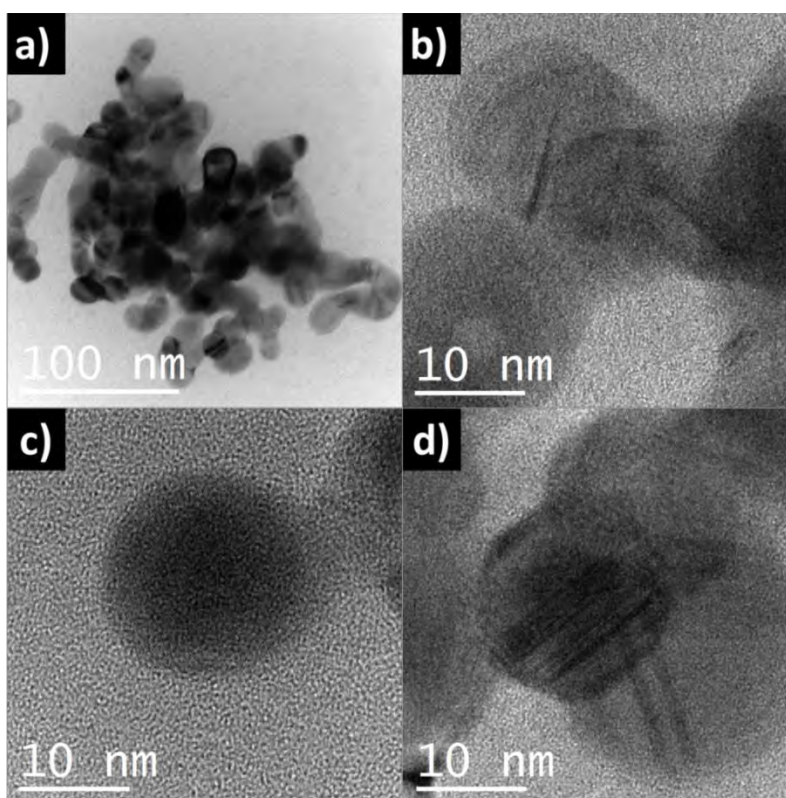


Figura 4.32 Imágenes TEM morfología de las NPs de Ag reducidas mediante borohidruro de sodio (NaBH_4).

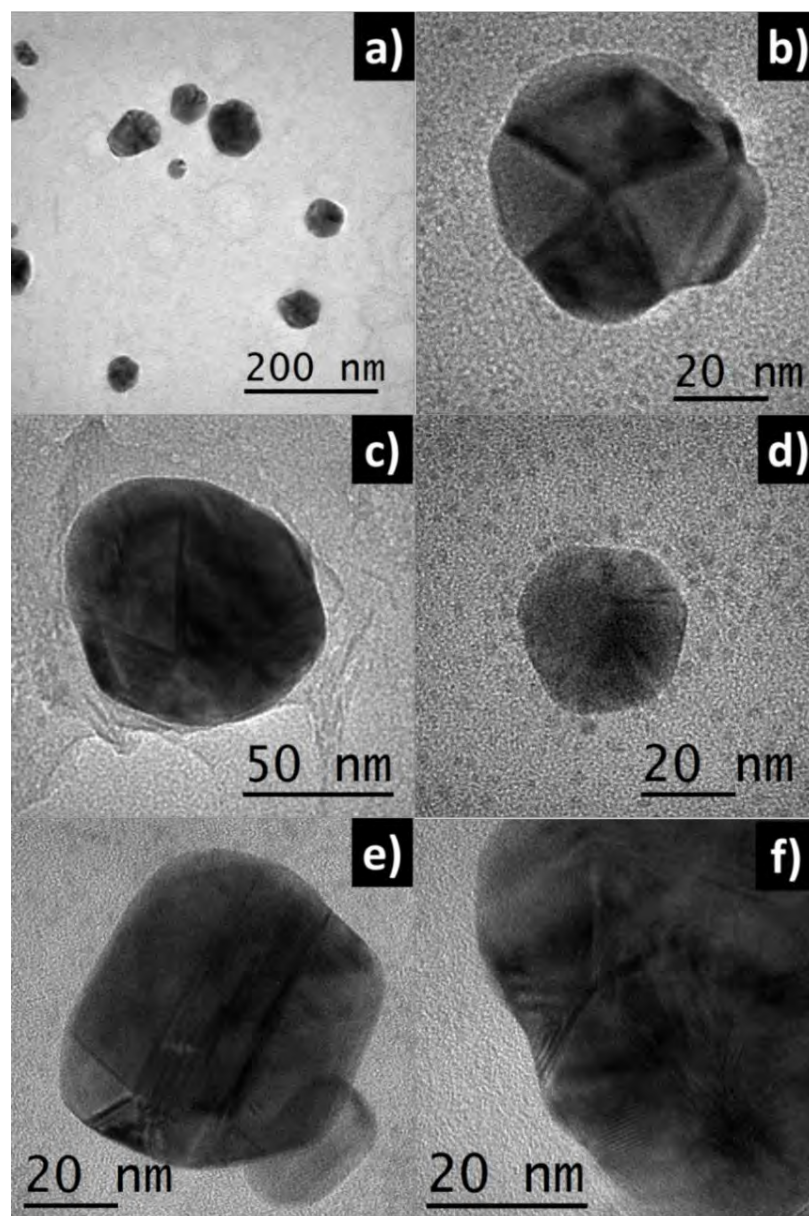


Figura 4.33 Morfología de las NPs de Ag obtenidas por el método del poliol.

4.3.5.1. Microscopía electrónica de alta resolución.

Con la finalidad de determinar la cristalinidad de las nanopartículas, imágenes HRTEM de diferentes partículas han sido usadas. La figura 4.34 a y b muestran

imágenes típicas HRTEM con sus respectivas transformadas de Fourier (FFT) de las partículas. Cristales bien definidos en las partículas son observados. Los estados de cristalización están asociados a presencia de defectos en la estructura. Los planos mostrados en las imágenes HRTEM corresponden a las partículas obtenidas mediante NaBH_4 , las distancias interatómicas medidas indican la formación de cristales individuales

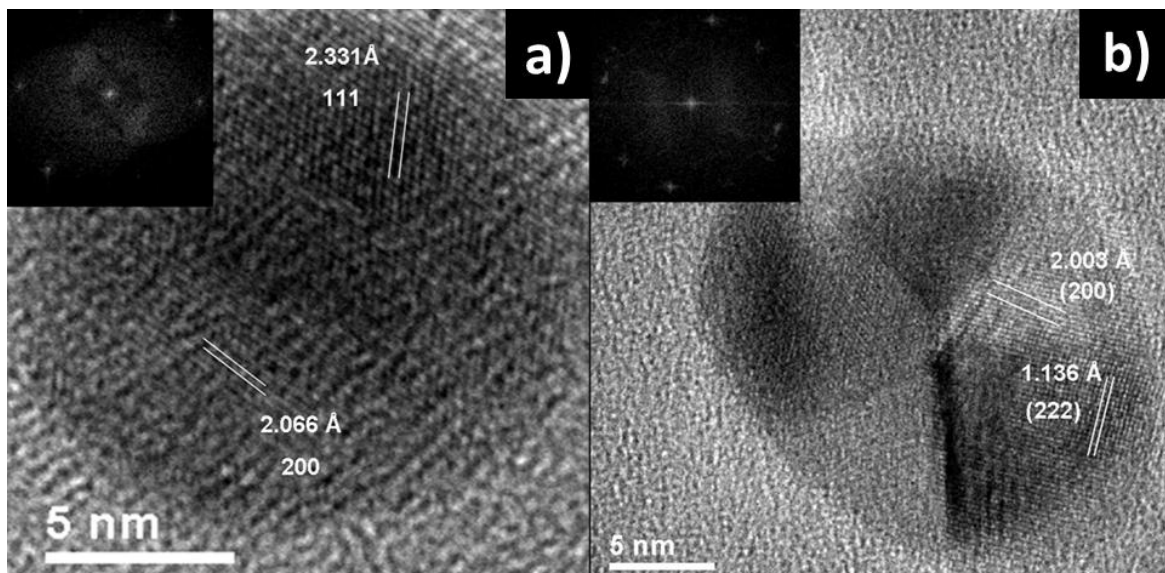


Figura 4.34. Imagen HRTEM de nanopartículas de Ag producidas con a) NaBH_4 y b) EG.

La Figura 4.34 a muestra una partícula cúbica del tipo fcc correspondiente a los iones de plata reducidos con NaBH_4 . El tamaño de partícula promedio obtenido por TEM es de 17 nm de diámetro. Las distancias interplanares observadas fueron 0,23 y 0,2 nm respectivamente, correspondientes a los planos (111) y (200) de la estructura fcc de plata (PDF#00-089-234).

La Figura 4.34b muestra una partícula con múltiple macla, correspondiente a las partículas de Ag sintetizadas con el agente reductor EG. El tamaño medio de partícula fue de aproximadamente 25 nm. Así mismo, fueron observadas distancias interplanares de 0.23 y 0.20 nm, pertenecientes a los

planos anteriormente mencionados. Partículas MTP se observan con mayor frecuencia en el caso de las muestras producidas por el método del poliol.

En la figura 4.35 a), se puede apreciar, una imagen de alta resolución de las NPs de Ag, en la que se definen claramente los defectos cristalinos presentes en la estructura de las nanopartículas obtenidas mediante el método del poliol (estructura MTP). La figura 32 b) muestra una imagen de TEM de campo claro, en donde la morfología de las NPs de Ag es observada. Así mismo, múltiples maclas, y algunas coalescencias de partículas son apreciadas.

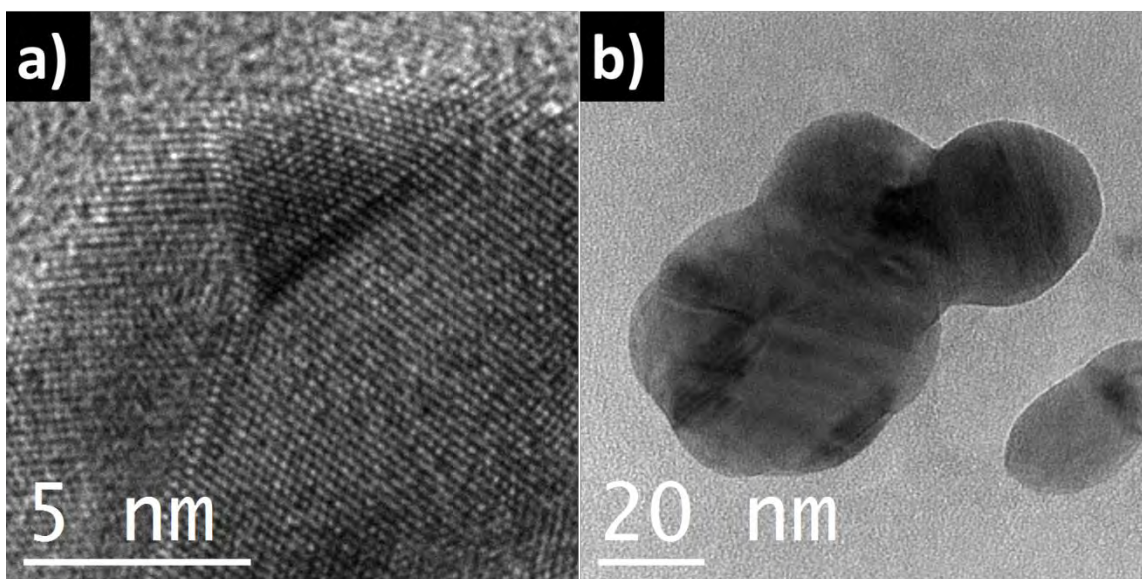


Figura 4.35 a) estructura y b) morfología tipo MTP de las nanopartículas de Ag

La imagen HRTEM de las NPs de Ag y su respectiva FFT (figura 4.36 a y b), muestra distancias interplanares de 2.22 2.25 y 1.84 Armstrong correspondientes a los planos (111) y (200) de la estructura cúbica de la Ag previamente identificada. Resultado que corrobora, la reducción y precipitación de Ag, como consecuencia de una síntesis adecuada. Sin embargo, la formación de defectos cristalinos en las nanopartículas de Ag, es atribuida a un tiempo de reacción mayor al necesario para obtener morfologías esféricas. La temperatura de 150° C por un tiempo de 1h, representa la energía necesaria para reducir los iones de Ag,

y adicionalmente generar coalescencia de partículas.

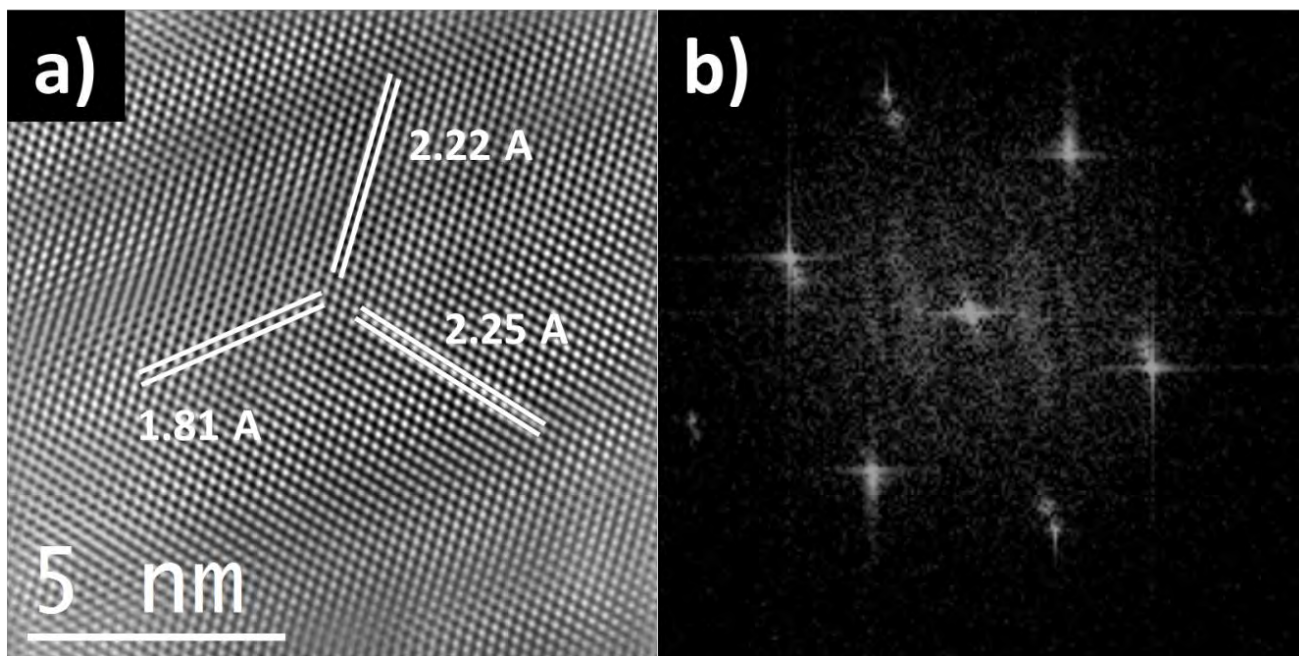


Figura 4.36 a) Imagen HRTEM y b) FFT de las NPs de Ag obtenidas por reducción química mediante NaBH_4

4.3.5.-Análisis geométrico de fase.

La figura 4.37 a-b se muestra una imagen HRTEM correspondiente las NPs de Ag, donde se aprecian los defectos cristalinos en la estructura cúbica de la Ag, y sus respectivas distancias interplanares medidas en la FFT (figura 4.37 c). La tabla 4.5 muestra las distancias intersticiales medidas y sus planos correspondientes, donde variaciones promedio de 0.064 Å son observadas. Estos resultados confirman que efectivamente las distancias medidas corresponden a los planos de la estructura fcc de la Ag, dados los pequeños valores presentes en distancias interplanares, los cuales son imperceptibles para el microscopio.

Tabla 4.5 Distancias interplanares de la estructura ffc de Ag

$h\ k\ l$	$d_{\text{exp}}\ (\text{\AA})$	$d_{\text{JPDF}}\ (\text{\AA})$
(1 1 1)	2.364	2.359
(2 0 0)	1.945	2.044
(2 0 0)	1.99	2.044

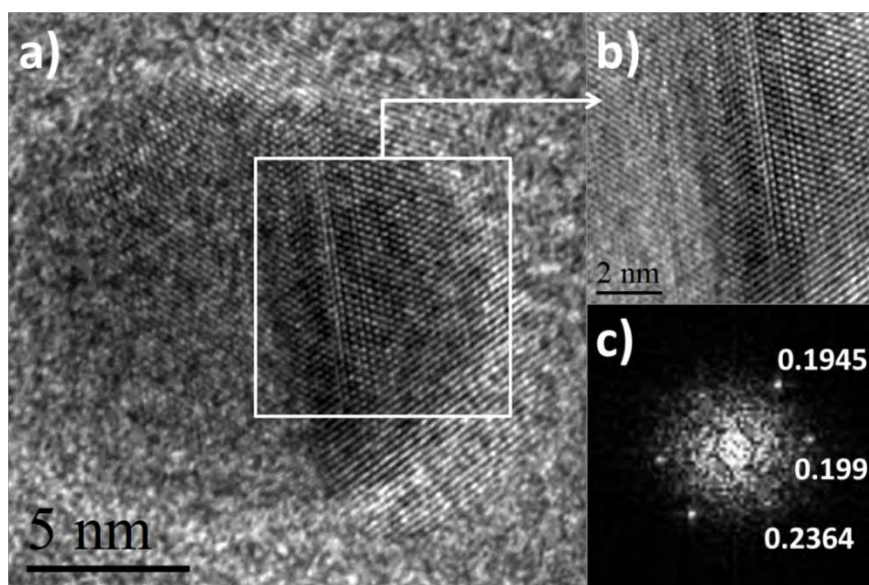


Figura 4.37 a), b) Imágenes HRTEM de los defectos cristalinos observados en las nanopartículas de Ag y c) FFT de la estructura cristalina de la Ag.

La figura 4.38 muestra el resultado de un análisis geométrico de la fase cristalina (GPA) mostrada en la figura 4.48 a, en el cual se identifica la presencia de esfuerzos entre los planos de la estructura, siendo estos los responsables de los defectos observados y comprobados mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión. De acuerdo a los resultados obtenido, se sabe que existen esfuerzo principales de tensión-compresión de tipo axial dirigidos a lo largo

del eje X e Y (figura 4.38 b-c). Sin embargo, es notable destacar, que existe un esfuerzo cortante, precisamente a lo largo de los ejes X e Y (figura 4.38 d), que gráficamente se puede ubicar en la imagen HRTEM (figura 4.38 a). Evidentemente, este esfuerzo es mayor que los esfuerzos axiales, dado que la falla observada es de apilamiento, siendo esta provocada por esfuerzos cortantes. Adicionalmente, un esfuerzo de torsión (XY), también es reportado en el análisis GPA (figura 4.38 e)

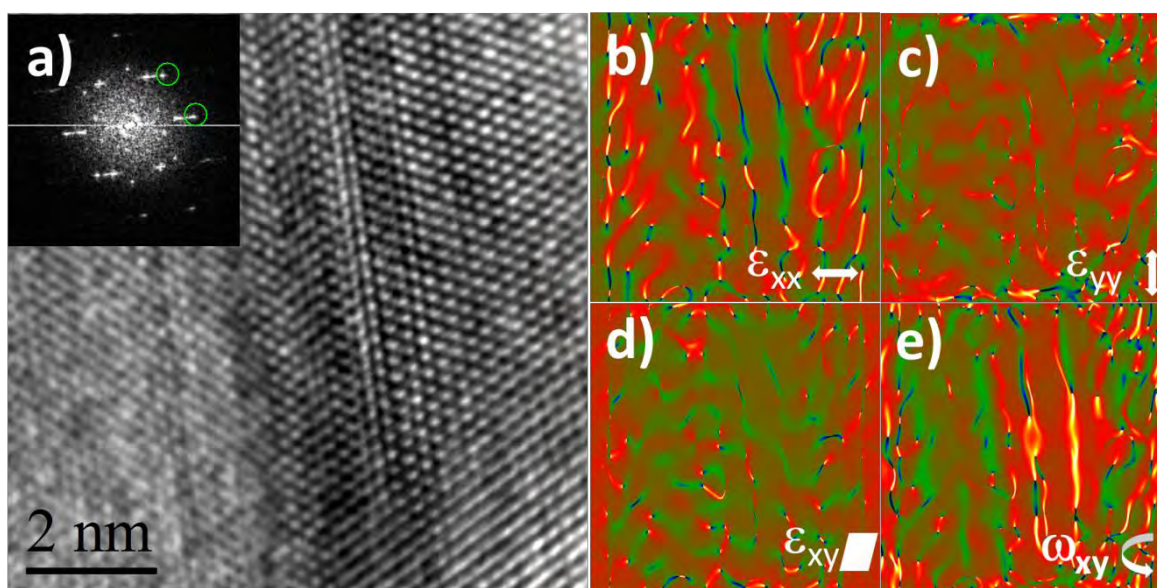


Figura 4.38. a) Imagen HRTEM de las NPs de Ag y b-d) Análisis geométrico de la fase cristalina de las nanopartículas de Ag

4.3.6. Efecto de la concentración de pvp

En la figura 4.39 a) se muestra un análisis químico realizado por microscopía electrónica de transmisión (MET), en la que se observa la presencia de plata en las nanopartículas sintetizadas por el método del NaBH_4 .

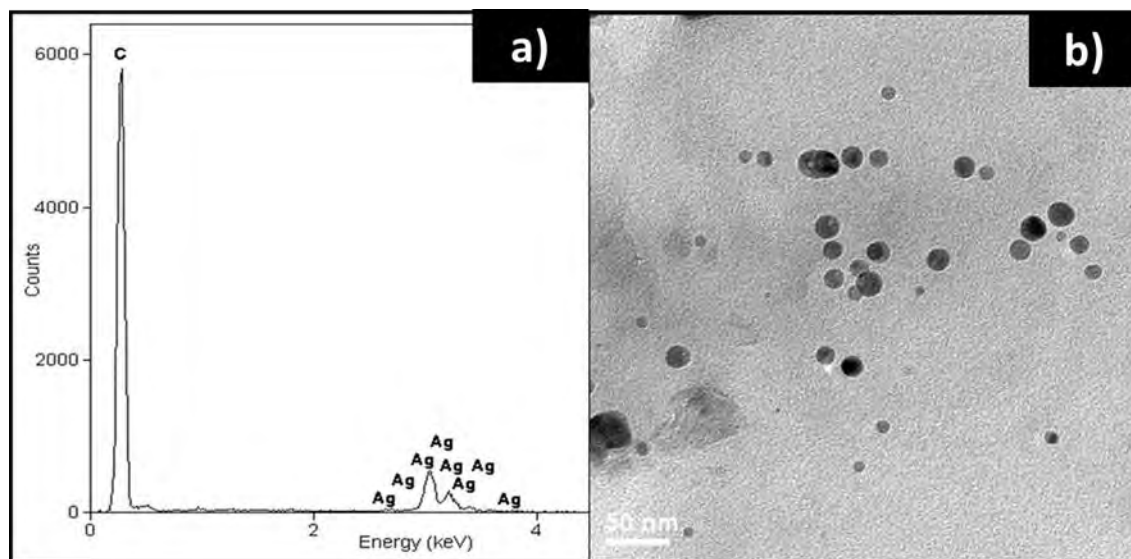


Figura 4.36 a) Análisis químico de las nanopartículas de Ag b) imagen de microscopía electrónica de transmisión.

La variación de la sal precursora AgNO_3 , fue evaluada para concentraciones de 0.2 mol L^{-1} , 0.1 mol L^{-1} , 0.05 mol L^{-1} en los dos diferentes métodos de síntesis; la figura 4.37 muestra la variación del tamaño de partícula como función de la concentración de AgNO_3 , en la que se observa, que por el método del poliol se obtienen tamaños de partícula de 95 nm para una concentración de 0.2 mol L^{-1} de sal, y a medida que se disminuye esta concentración, los valores del diámetro efectivo de las nanopartículas también disminuye hasta un valor promedio de 62 nm; de la misma manera, para las nanopartículas reducidas con NaBH_4 , el tamaño medio de las nanopartículas decrece en la medida que se reduce la concentración, en un rango de tamaños entre 45 y 40 nm. Así mismo, la figura 4.37, muestra una tendencia notable en el tamaño de partículas sintetizadas por el método del poliol, debido a que la naturaleza del etilenglicol, cuya eficiencia de reducción es menor que la presentada por el NaBH_4 . Resultado atribuido a eficiencia de producción de hidrógeno durante su descomposición.

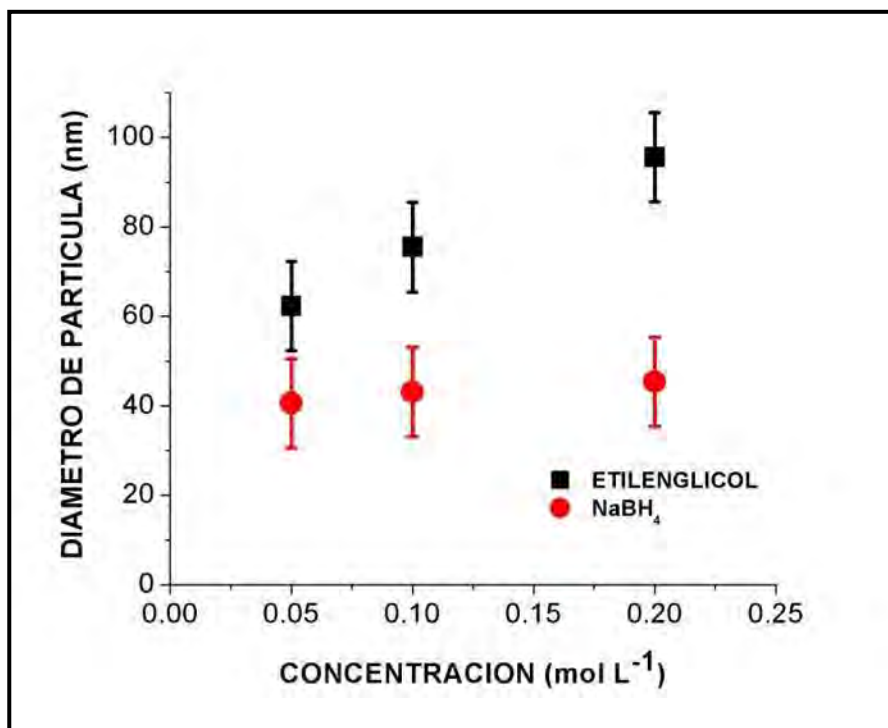


Figura 4.37. Comparación del efecto de la concentración de AgNO_3 en el diámetro efectivo de nanopartículas para diferentes agentes reductores (etilenglicol y NaBH_4).

La figura 4.38 muestra la relación existente entre la concentración de reductor NaBH_4 y el tamaño medio de las nanopartículas de plata, en este caso se omitió el uso del estabilizador PVP; y se observó una considerable disminución de diámetro de nanopartículas para una concentración de 0.02 mol L^{-1} y una relación $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ de 2; el efecto de la temperatura fue evaluado mediante muestras sintetizadas a temperatura ambiente y a 4°C ; un menor tamaño de partícula fue encontrado para las muestras preparadas a temperatura ambiente.



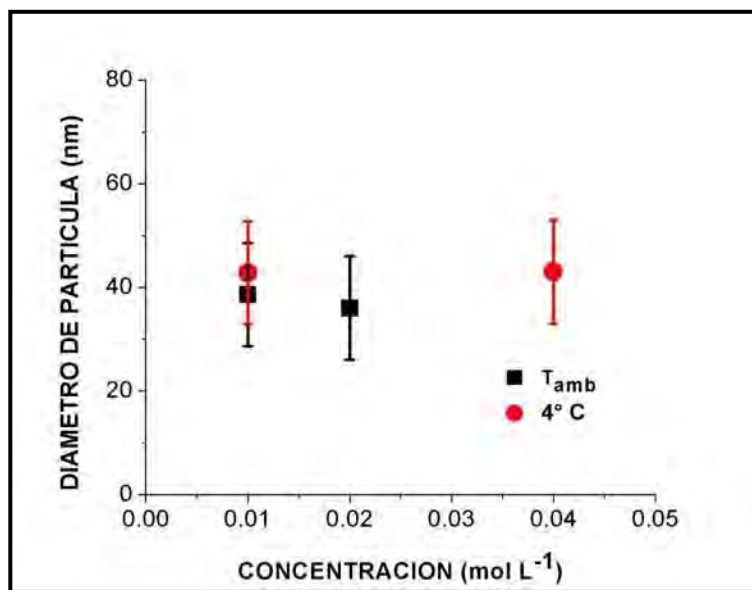


Figura 4.38. Efecto de temperatura de síntesis y la concentración de reductor NaBH_4 en el tamaño de partícula, para una concentración constante de 0.010 mol L^{-1} de AgNO_3 .

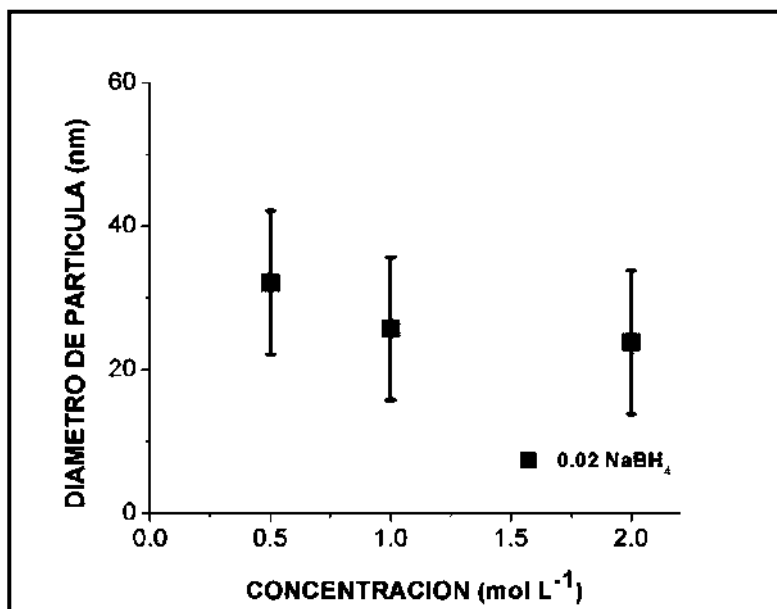


Figura 4.39. Variación del tamaño promedio de nanopartículas en función de la concentración del estabilizador polivinilpirrolidona (PVP).





Finalmente, empleando 0.02 mol L^{-1} , NaBH_4 , 0.010 mol L^{-1} de AgNO_3 , se varió la cantidad de surfactante en 2.0 mol L^{-1} , 1.0 mol L^{-1} , 0.5 mol L^{-1} , y se observó un tamaño de nanopartículas medio de 23 nm para la mayor concentración de PVP. Figura 4.39.

En la figura 4.40 a) se muestra una gráfica de la distribución del tamaño de partícula obtenida por la técnica QELS de la muestra sintetizada con 0.5 M de concentración, en la cual se aprecia un tamaño de partícula promedio de 32 nm , y una distribución de partículas bimodal, sin embargo, notándose una mayor presencia de nanopartículas en un rango de 25 a 30 nm .

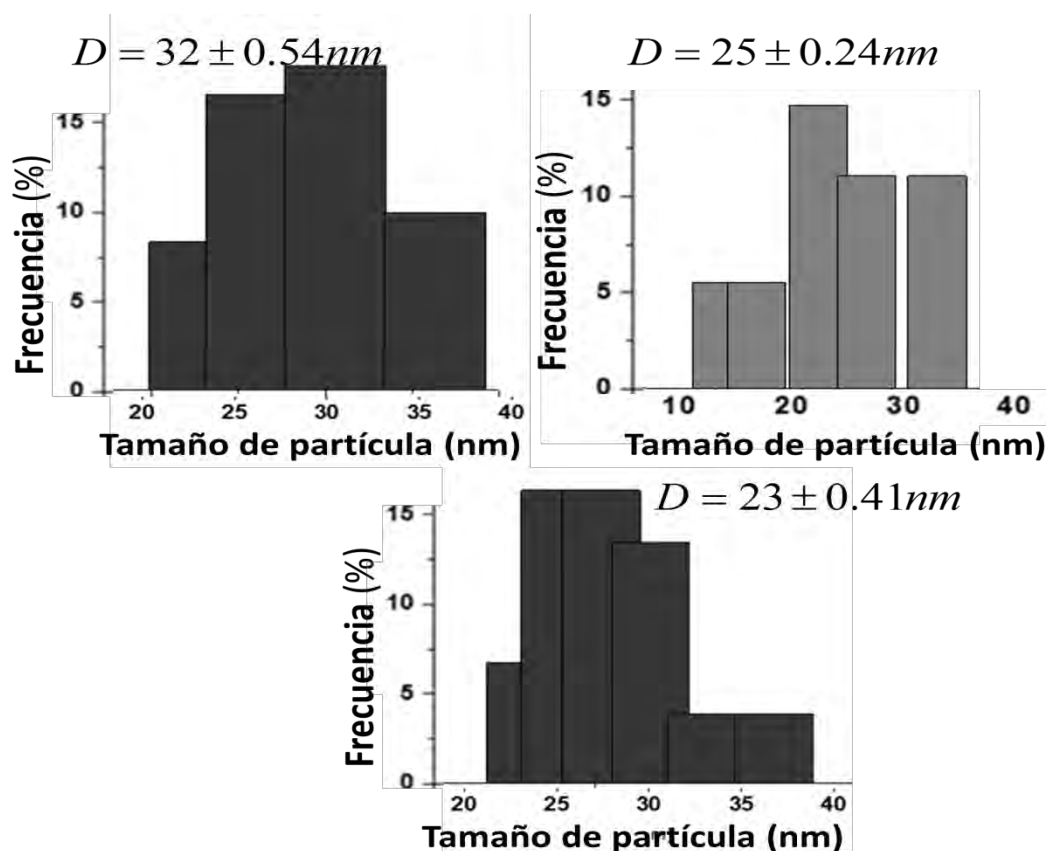


Figura 4.40. Tamaño y distribución del tamaño de partículas de plata estabilizadas con PVP a) 2.0 M b) 1.0 M y c) 0.5 M de concentración.

De la misma manera, se encontró que para las nanopartículas de plata





sintetizadas mediante una concentración de agente estabilizador de 1.0 M, se obtuvo un tamaño promedio de nanopartículas de 25 nm, y una menor dispersidad de las nanopartículas, teniendo tres distribuciones de partículas en rangos reducidos, figura 4.40 b).

Finalmente en la figura 4.40 c), se observan las nanopartículas de concentración 2.0 M de PVP, presentaron el menor tamaño promedio de partícula, 23 nm, y una distribución bimodal.

4.4.-Nanopartículas de Fe.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue utilizada para determinar la morfología, la cristalinidad, el tamaño y distribución del tamaño de las nanopartículas de hierro.

La figura 4.41 a muestra una imagen a bajas ampliaciones de las partículas nanométricas de hierro estabilizadas por 1 M de PVP, obtenidas con una proporción molar de sal metálica / borohidruro de sodio = 8. Para simplificar, en lo sucesivo la proporción molar de sal metálica y borohidruro de sodio será abreviada como MS / SB (ver Tabla 4.6). Esta imagen revela partículas bien dispersas y de forma irregular.

Las partículas pequeñas tienen una distribución de tamaño de partícula estrecha, con un diámetro medio aproximado de 3 nm. El Análisis por EDS obtenido de la muestra se indica en la Figura 4.41b. Los picos situados en 8,0 y 8,9 keV corresponden a los orbitales $K\alpha$ y $K\beta$ del cobre, respectivamente. Sin embargo, señales de los átomos de Fe y O fueron también observadas. Investigaciones previas revelan que las nanopartículas de Fe son oxidadas por el ambiente formando una estructura del tipo núcleo-coraza [102].

Por lo tanto, es importante considerar que las nanopartículas de hierro presentan oxidación. Estas imágenes también sugieren que bajo las condiciones



experimentales presentes, las nanopartículas de hierro se han producido con éxito.

Tabla 4.6 Condiciones de síntesis de las NPs de Fe

MUESTRA	MS/SB	PVP [M]
1	8	1.0
2	2.5	1.0
3	1.8	0.6
4	1.5	0.2
5	0.5	1.0

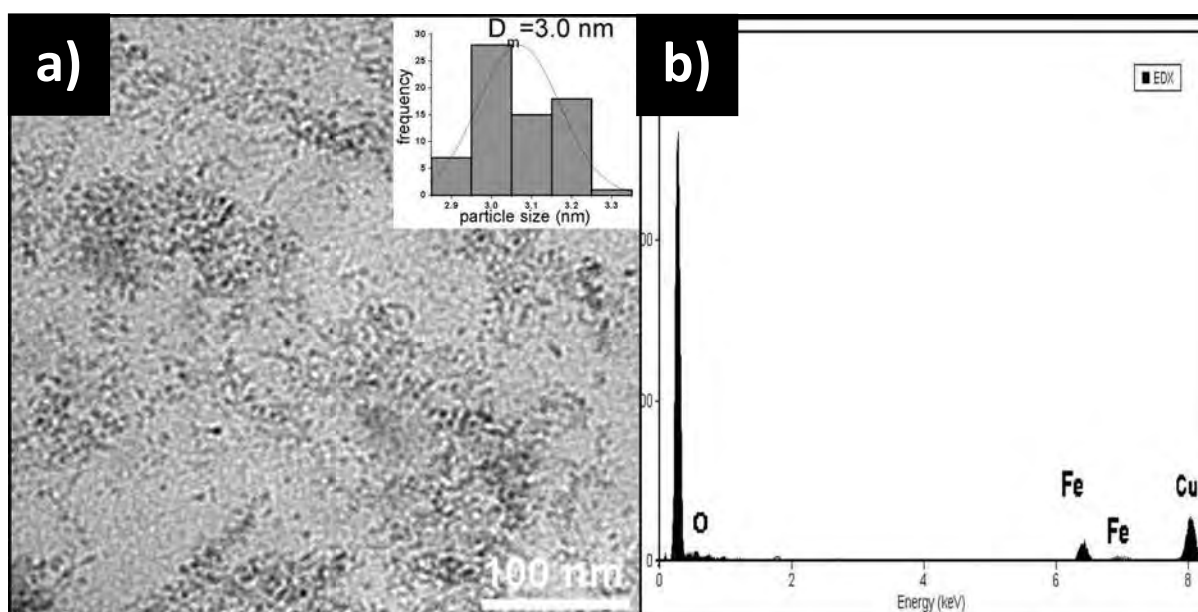


Figura 4.41 a) Imagen de campo claro a bajas magnificaciones de las NPs de Fe,
b) análisis por EDS obtenido de las partículas de Hierro

La Figuras 4.42 a y b muestran imágenes de TEM de las partículas de Fe a bajas magnificaciones obtenidas con una proporción molar de MS / SB = 2,5 y 1,8,

respectivamente.

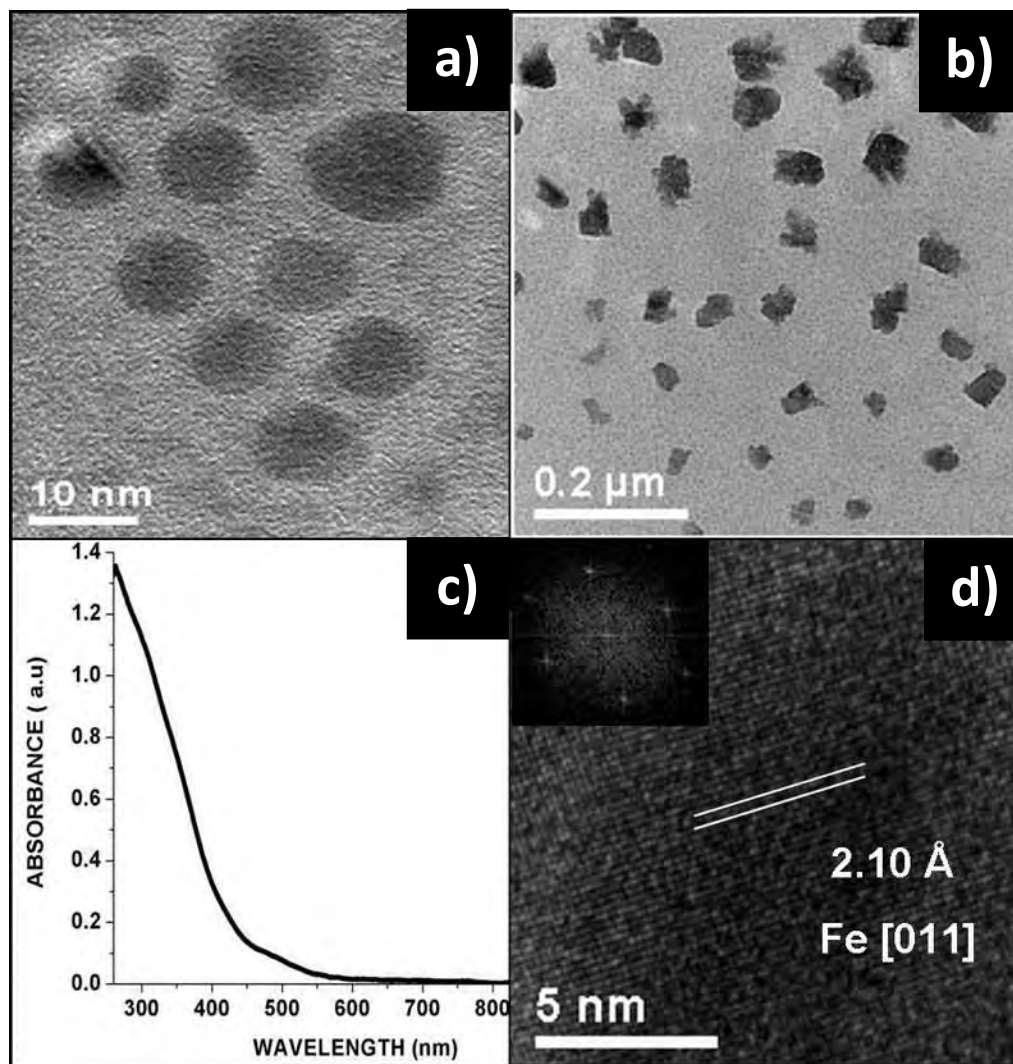


Figura 4.42 a) Imágenes de TEM de las partículas de Fe a bajas magnificaciones obtenidas de la relación molar MS/SB más baja. b) nanopartículas esféricas de Fe bien dispersadas por una concentración de 1M de PVP. c) espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de Fe. d) imagen HRTEM de las partículas metálicas con su respectiva trasformada de Fourier.

En comparación con la Figura 4.41 a, el tamaño medio de partícula varía aproximadamente de 9 a 48 nm en las relaciones molares MS / SB de 2.5 y 1.8



respectivamente. Se puede observar que la morfología de las nanopartículas depende en gran medida el contenido de iones de hierro en la reacción. Así, por ejemplo, para un MS / SB de 2.5, las partículas tienen forma esférica, mientras que para un MS / SB de 1.8, la micrografía TEM reveló que las nanopartículas se aglomeran en pequeños grupos, debido a la interacción presentada por las cargas superficiales del hierro a escala nanométrica y a la insuficiente cantidad de agente tensoactivo. Las imágenes de TEM a bajas ampliaciones, revelan que el tamaño de partícula disminuye a medida que la concentración de iones de Fe presentes en la reacción aumenta. De la misma forma, la aglomeración de las partículas depende de la concentración de PVP. Las NPs de Hierro obtenidas con 1.0 M de PVP, presentan las partículas mejor dispersadas (fig.4.4 2 a), sin embargo, se observa que cuando la concentración de PVP disminuye hasta un valor de 0.6 M, una mayor aglomeración es observada (fig.4.4 2b).

La generación de nanopartículas de hierro puede ser identificada a partir de los espectros UV-Vis. La Figura 4.42 c muestra los espectros de absorción UV-Vis de las nanopartículas de Fe ilustradas en la figura 4.42a, ninguna banda de absorción fue observada [96]. Estudios previos [97] revelan que para el caso de las NPs de hierro, existe un comportamiento muy singular en su espectro UV-Vis, en el cual a medida que aumenta la longitud de onda, una disminución en la absorción es observada.

Los análisis de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) confirman que el producto de la reacción fueron nanopartículas de Fe. La Figura 4.42 d muestra una imagen de HRTEM obtenida de las partículas nanométricas de Fe y su respectiva transformada de Fourier (FFT). Las nanopartículas del tipo fcc con una distancia de 0,21 nm corresponden al plano (111) del Fe (03-065-4150), de esta manera, las partículas se encuentran a lo largo de la orientación [011].

La Figura 4.43 a muestra una imagen a bajos aumentos de las partículas de hierro recubiertas por 1M de PVP y una relación de MS / SB = 0,5. Claramente se puede observar que estas partículas tienen morfologías alargadas y tamaños



aproximados a 70 nm.

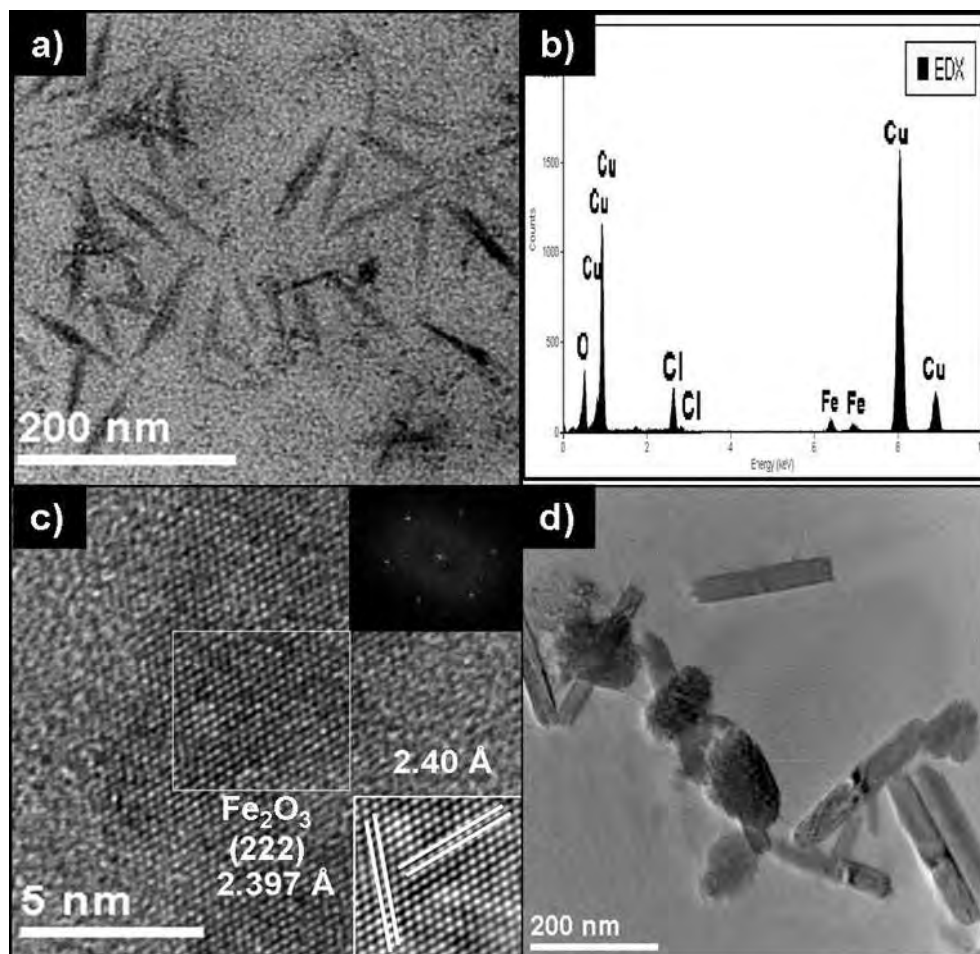


Figura 4.43 a) Imagen obtenida por TEM de las nanopartículas de Fe con morfologías alargadas, b) Análisis químico por EDS de las partículas de Fe, c) imagen HRTEM con distancias interplanares correspondientes los planes (222) del Fe_2O_3 , d) imagen de campo claro de las partículas estabilizadas mediante 0.2 M of PVP.

El Análisis EDS realizado sobre las partículas, es presentado en la Figura 4.43 b, el cual indica que cantidades significativas de Fe están contenidas. Sin embargo, la presencia de O y Cl también es detectada. Por ser el cloro un subproducto de la reacción de reducción, su presencia podría deberse a la falta de lavado antes de su caracterización. Es precisamente debido a este factor que las



partículas son difíciles de observar principalmente en los estudios HRTEM.

Sin embargo, la presencia del elemento O sugiere que las partículas se oxidan. Para demostrar este hecho, imágenes HRTEM se realizaron en las partículas alargadas, la Figura 4.43 c muestra un cuerpo individual, con distancias interplanares correspondientes los planos (222) del Fe_2O_3 (03-065-0390), resultado que confirma este hecho.

Investigaciones previas han mencionado que las nanopartículas de Hierro sufren una oxidación espontánea al entrar en contacto con el aire, debido a la pérdida de electrones del Fe, inducida por el oxígeno presente en el medio ambiente [103]. La figura 4.43 d muestra una imagen obtenida a bajas ampliaciones de las nanopartículas de Fe estabilizadas con 0.2 M de PVP y una relación MS/SB = 1.5, estas partículas tienen preferentemente una morfología tipo rodillo de 200 nm de longitud. Ambos análisis (EDS y HRTEM) obtenidos de las partículas individuales (no mostradas) indican que estas partículas pueden también formar Fe_2O_3 . la formación de estas nanoestructuras depende del incremento en la relación molar MS/SB y de la reducción en la concentración molar de PVP (0.2 M), respecto a la muestra ilustrada en la figura 4.43 a. Por los tanto, los resultados obtenidos en este trabajo, muestran que a medida que la relación MS/SB es incrementada, el grado de oxidación de las partículas es mayor, así mismo, a medida que el tamaño de las partículas aumenta, la morfología observada cambia de pequeñas partículas aciculares a rodillos de óxido de Fe. Además encontramos que para las menores cantidades de PVP, las partículas de óxidos metálicos son más grandes.

4.5.-Partículas bimetálicas (Fe-Ag).

La figura 4.44 muestra una imagen de microscopía electrónica a baja magnificación de las partículas nanométricas obtenidas de la adición de iones Ag a las nanopartículas de Fe. Estas imágenes muestran claramente que las



nanopartículas se encuentran dispersas y con una configuración tipo dumbbell o mancuerna. La configuración del tipo dumbbell consiste en una nanopartícula con una determinada composición y tamaño, que se adjunta otra partícula cuya composición es diferente y su tamaño es generalmente menor.

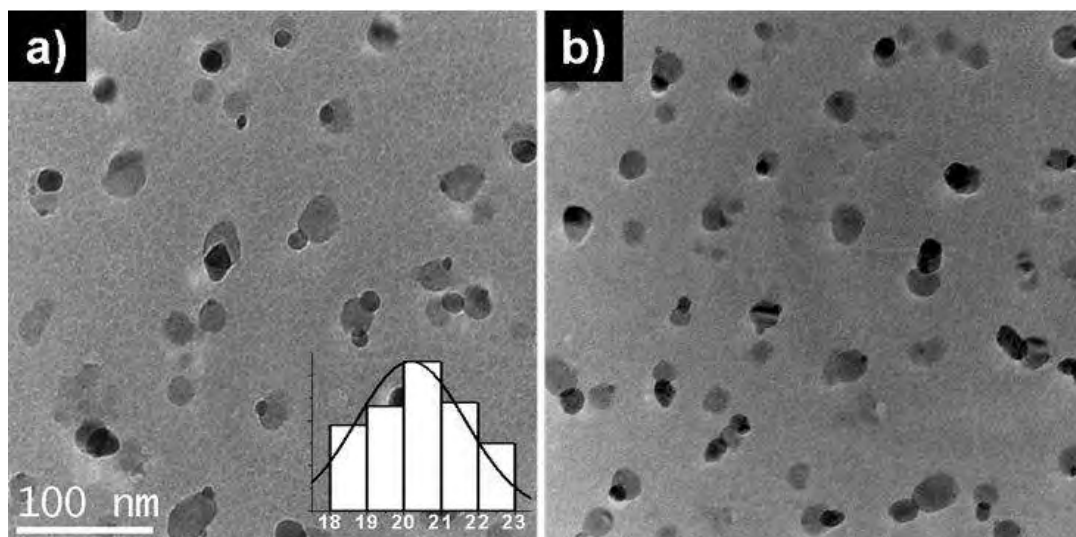


Figura 4.44. Imagen de microscopía electrónica de transmisión correspondiente a las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ y configuración tipo dumbbell.

Esta figura también muestra que la morfología de los dos tipos de nanopartículas es esférica y la formación de aglomerados no es apreciada. En investigaciones anteriores, varios procedimientos se han realizado para sintetizar y analizar las propiedades de esta configuración de nanopartículas, cuya principal característica es su doble función (bifuncional) [104-106].

El tamaño de partícula de la solución coloidal se ilustra en el recuadro de la figura 1. Mientras que para el Fe puro, el tamaño medio de partícula es de aproximadamente 20 nm y una dispersión de tamaño pequeña, en el caso de la Ag pura, el tamaño medio de partícula es menor, alrededor de 7 nm y una dispersión de tamaño aún menor. El espectro EDS obtenido de las partículas dumbbell se presenta en la figura 4.44 a y confirma que los elementos Fe y Ag se

encuentran presentes. La Figura 4.44 b muestra además, los espectros de absorción UV-Vis de las nanopartículas después de la síntesis química.

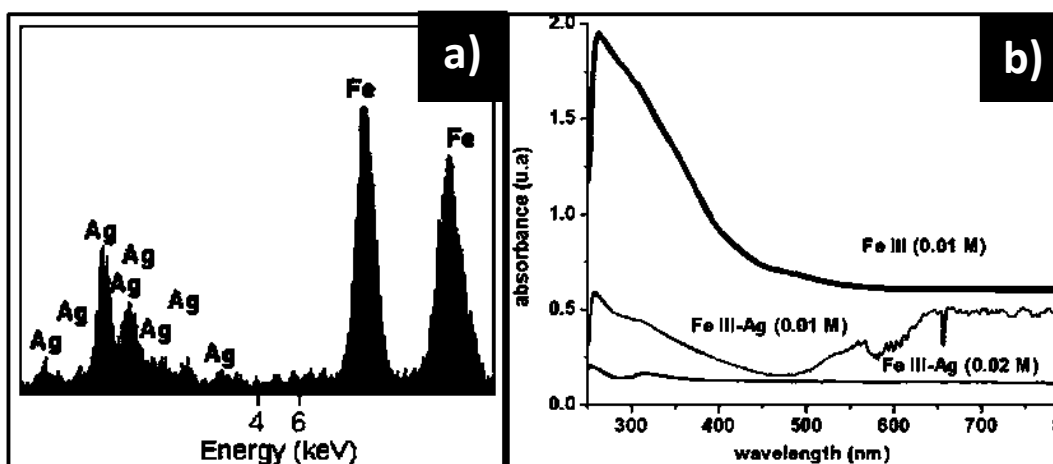


Figura 4.44 a) Análisis por EDS de las nanopartículas tipo dumbbell de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$
b) Espectro UV-Vis de las partículas después de la reducción química.

En esta curva se observa la presencia de una banda de absorción, situada aproximadamente en 400 nm, el cual corresponde al plasmón de resonancia de Ag, lo que confirma la formación de las nanopartículas de plata [107]. Plasmones de resonancia correspondientes a las nanopartículas de Fe, no fueron observados. Sin embargo, estudios anteriores revelan que estas partículas presentan picos de absorción discretos [108] y una disminución de la absorción con un aumento de la longitud de onda.

La Figura 4.45 a-c, muestra particularmente, algunas de las características estructurales adicionales de las nanopartículas bimetálicas obtenidas mediante imágenes de campo claro (BF). De acuerdo con el mecanismo de contraste de masa / espesor observado en TEM, la imagen de BF muestra zonas delgadas mediante una mayor dispersión de electrones, por lo tanto, en la figura 4.45 a-c, la partícula más oscura corresponde a la Ag, mientras que las partículas más claras presentan una composición basada en Fe. Se puede apreciar que las partículas de hierro presentan un mayor espesor, por lo tanto presentan un menor contraste.

Sin embargo, las partículas pequeñas presentan mayor contraste debido a que estas presentan un número atómico Z mayor. Adicionalmente, la figura 4.45 d muestra una imagen de contraste Z (HAADF) que ilustra que la región con mayores contrastes (brillante) corresponde a las partículas con el valor mayor de Z (Ag), de manera opuesta, la región más oscura corresponde a las partículas de composición Fe. De esta manera, los análisis realizados por TEM confirman la presencia de nanopartículas de Fe-Ag con configuración dumbbell. Con el fin de determinar la estructura y la cristalinidad de las nanopartículas imágenes HRTEM se han obtenido y analizado, figura 4.46 a-b. Cabe señalar, que la presencia de Fe_3O_4 -Ag, fue corroborada por diversas mediciones derivadas de la técnica de HRTEM.

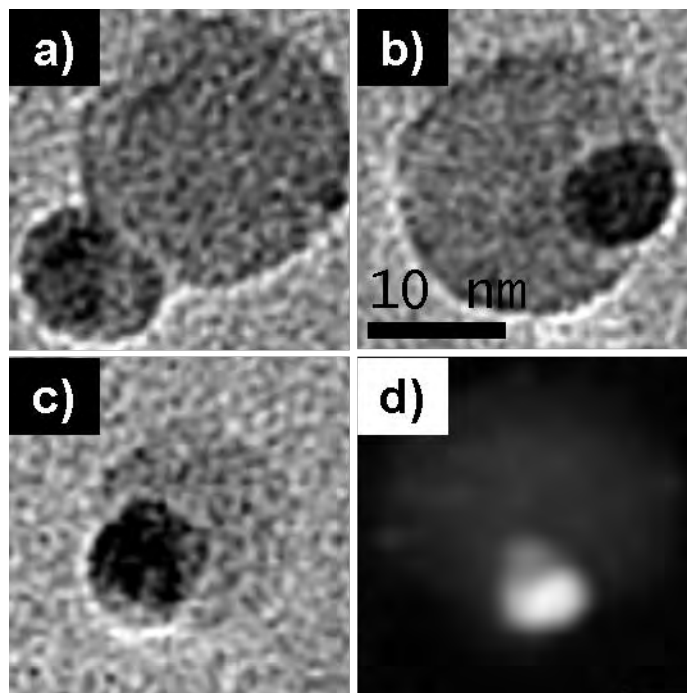


Figura 4.45 a-c Características estructurales de las nanopartículas tipo dumbbell observadas por imágenes de campo claro d) Imagen de contraste Z (HAADF) de las nanopartículas de Fe_3O_4 -Ag.

Estas imágenes confirman la estructura de las nanopartículas bimetálicas.

La medición de la distancia interplanar de la partícula pequeña es de 2,28 Å, la cual corresponde a la distancia de 2.3 Å de los planos (111) de la estructura FCC de plata, las distancias interplanares mayores presentan un valor de 3,33 Å correspondiente a los planos (112) de Fe_3O_4 , resultado que indica una oxidación del Fe. Estudios previos han confirmado que las nanopartículas de Fe se oxidan fácilmente [109]. Por lo tanto, las partículas sintetizadas en este tratado presentan una composición química de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$.

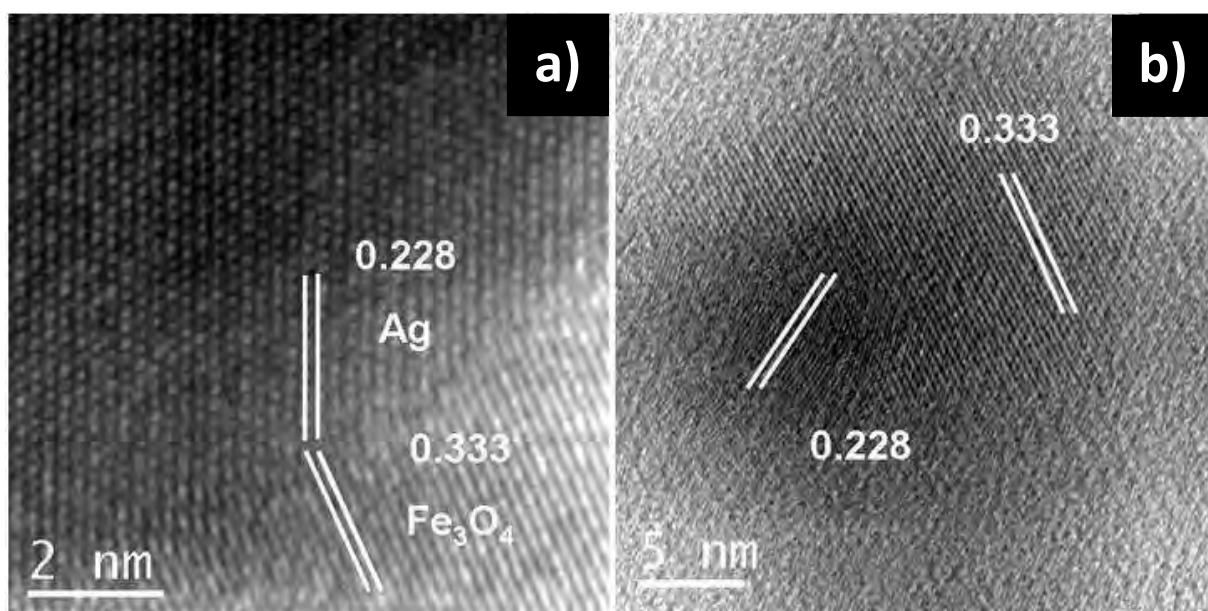


Figura 4.46 a-b Imágenes HRTEM de nanopartículas bimetálicas con distancias interplanares de 2.28 y 3.33 Å correspondientes a Ag y Fe_3O_4 respectivamente.

Las imágenes HRTEM muestran además una pobre cristalinidad de las partículas de Ag, asociada a la presencia de defectos en la estructura. El agrupamiento de las partículas, es un defecto cristalino observado en la estructura de las nanopartículas de Ag. Por el contrario, se encontró que las nanopartículas de Fe del tipo FCC están libres de defectos.

Es importante señalar que la cantidad de plata adicionada fue variada con



la finalidad de establecer diferentes condiciones para la nucleación heterogénea. De esta manera, un análisis detallado de las imágenes HRTEM de las partículas sintetizadas revela que la cantidad de los iones de plata afecta la morfología y el tamaño de partículas. Por ejemplo, una gran concentración de iones de plata, conduce a tamaños de partícula más grandes y con un mayor número de defectos cristalinos, en comparación con los defectos del Fe. La obtención de nanopartículas tipo dumbbell, son el resultado de la utilización de pequeñas cantidades de iones de plata añadidas (0,01 M) a las partículas de Fe.

La nucleación de las nanopartículas de plata, ocurre preferentemente en los sitios donde se encuentra formado un sólido, y no siguiendo una nucleación independiente (homogénea). Este resultado sugiere que la solución de átomos de Ag nuclean en las regiones donde la barrera de energía es menor (partículas de Fe producto de nucleación heterogénea) que otras regiones de la solución. Es bien sabido que los átomos de Ag y Fe son inmiscibles en estado sólido. En este sentido, la formación de estos pares de partículas podrían ser influenciados por la pobre o nula solubilidad presente entre las partículas de óxido de hierro y de plata en la escala nanométrica, lo que favorece el mecanismo de nucleación heterogénea de plata en el hierro.

A medida que la concentración de iones de Ag se incrementó de 0,01 a 0,02, el tamaño de las partículas de Ag en Fe se nuclean en dimensiones similares. Sin embargo, cuando la concentración de iones de Ag que se añadió fue de 0,04 M, las nanopartículas de plata siguieron una nucleación homogénea. Las nanopartículas de plata presentaron un tamaño promedio de 50 nm, mayor al de las partículas de Fe (25 nm).



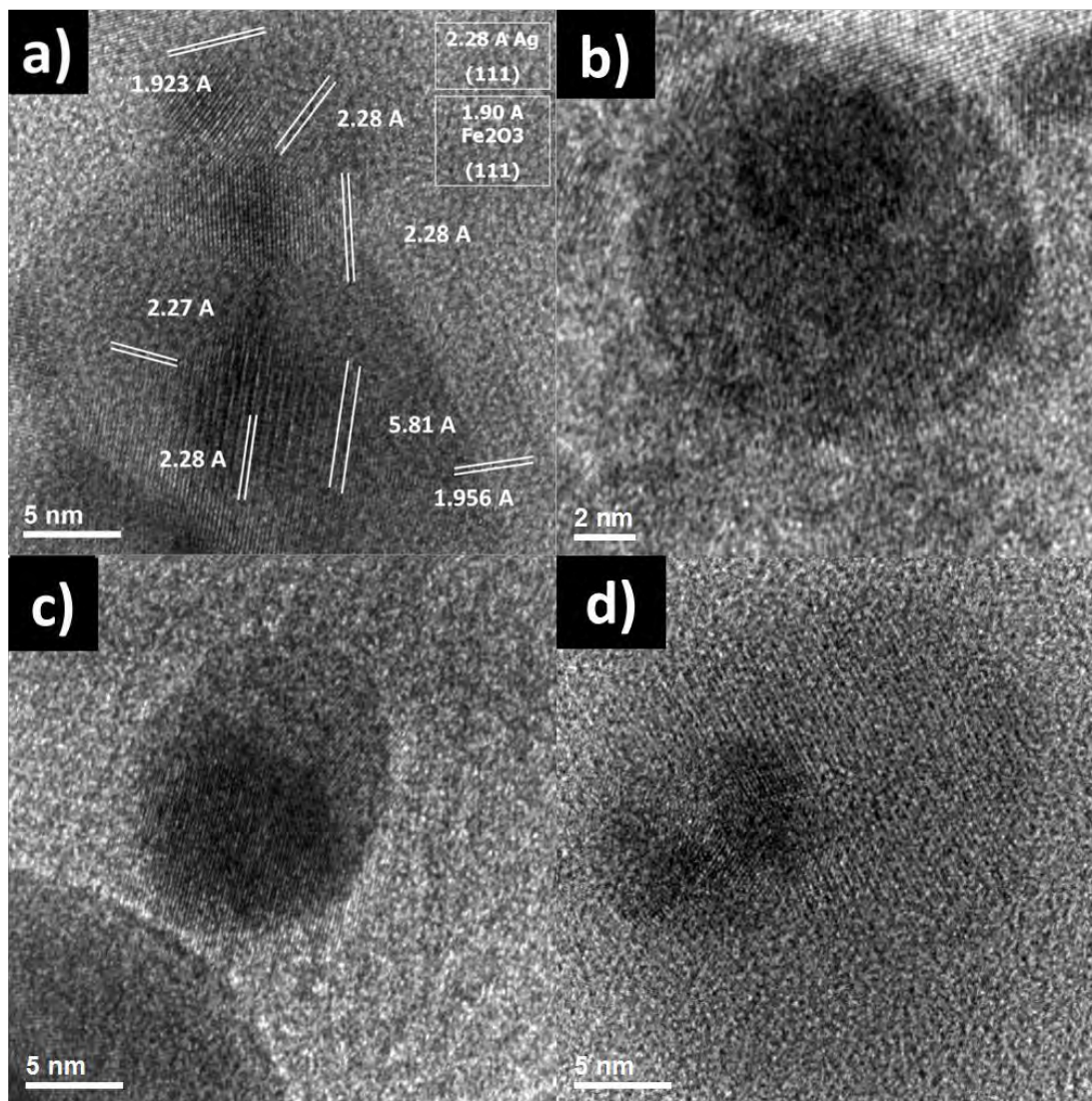


Figura 4.47 a-d Imágenes HRTEM del sistema Fe-Ag con distancias interplanares de 2.28 y 1.90 Å correspondientes a los planos (111) y (111) de Ag y Fe_3O_4 respectivamente.

De esta manera, es fácil deducir que velocidad de reducción química de las nanopartículas de Ag es mayor que el hierro. Tanto las concentraciones mayores de iones de plata, como la velocidad de reducción de las nanopartículas de Ag pueden ser los factores que intervienen para generarse una para llevarse a cabo una nucleación homogénea en vez de heterogénea. Después de la nucleación homogénea de las partículas de Ag, el tamaño de partícula y estructura fueron



observados por imágenes HRTEM, donde es fácil notar su presencia. Por lo tanto, la formación de estos pares de partículas (tipo dumbbell) sólo ocurre cuando la cantidad de plata agregada es relativamente pequeña.

Por lo tanto, podemos deducir que existen cuatro factores que contribuyen a la formación de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$: primero, la menor cantidad de agente reductor adicionada después de la nucleación homogénea de las nanopartículas de Fe, segundo, el uso de pequeñas cantidades de Ag adicionadas a las partículas nucleadas de Fe, tercero, la baja solubilidad de Ag en Fe, y finalmente, la nucleación de las nanopartículas de Ag en las partículas ya existentes de Fe (nucleación heterogénea). La figura 4.47 a-d confirma la presencia de este sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}$, en el que las distancias interplanares de estas dos entidades químicas son reportada en este estudio. Distancias correspondientes a los plano (111) del Fe_2O_3 y (111) de Ag son reportadas en este estudio. Adicionalmente una distancia de 2.0 Å fue medida (fig. 4.47), la cual corresponde a la distancia entre planos del Fe, lo cual es un claro indicio de la evidente oxidación de los productos de la síntesis, los cuales originalmente fueron Fe y Ag.

4.6. Compósito nanopartículas- material poroso.

4.6.1. Tierras de diatomea- Ag

La figura 4.48 a-c muestra una imagen de TEM de campo claro correspondiente al sistema $\text{Ag}^0\text{-DE}$. Donde se observa que la mayoría de las nanopartículas están distribuidas dentro del material poroso. Diferentes morfologías de las NPs de Ag son observadas, entre ellas destacan estructuras tetragonales y tipo dumbbell, probablemente, debido al método usado para el secado de la muestra. El diámetro promedio de las NPs de Ag es aproximadamente de 30 nm y una distribución de tamaño de partícula amplio. Existe una tendencia preferencial de las Ag^0 a



permanecer dentro de los intersticios de las tierras de diatomeas. Este resultado confirma la interacción entre las cargas superficiales de la plata y la superficie del material poroso.

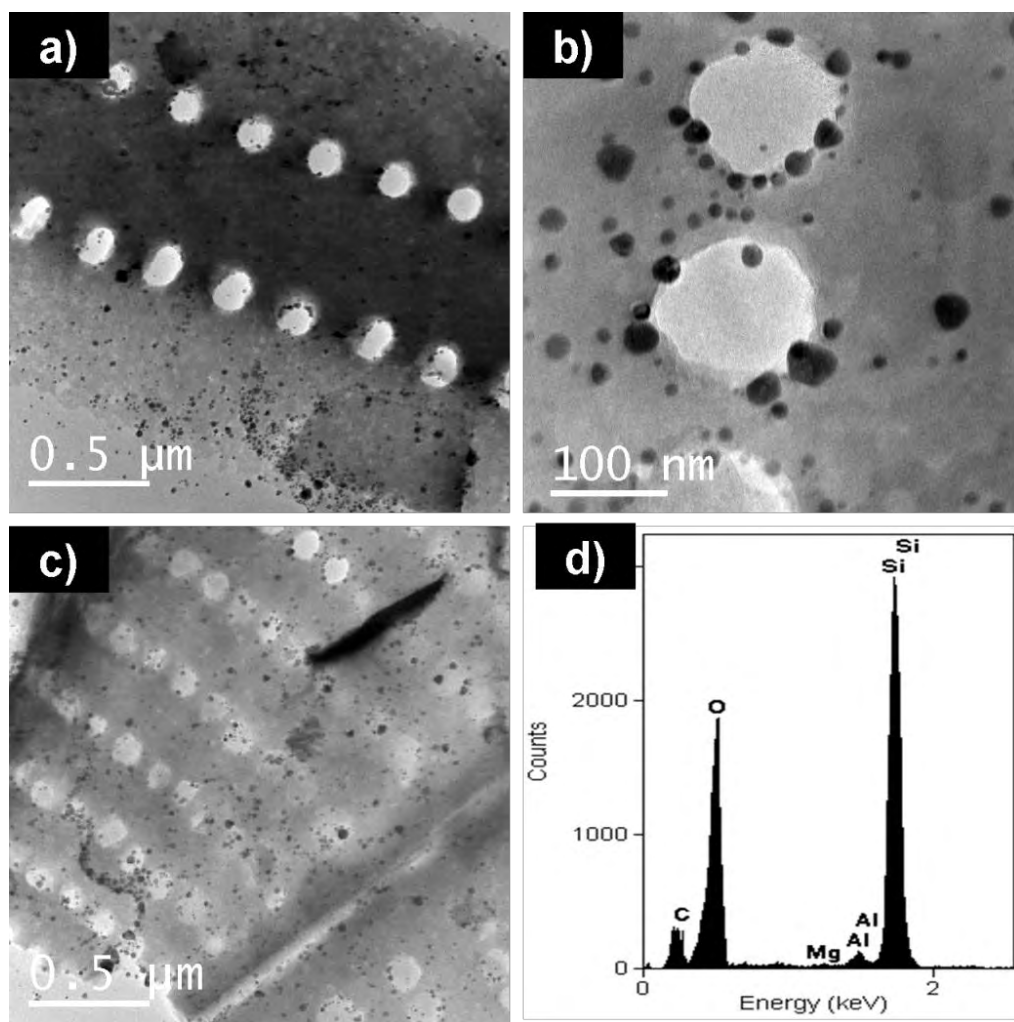


Fig.

4.48 a), b) and c) Imágenes TEM de Ag⁰ en la superficie de las DE. d) Análisis químico obtenido por EDS del material poroso.

La composición típica de las tierras de diatomeas es presentada en la figura 4.48 d, en este espectro se muestran elementos como el silicio y el oxígeno, los cuales son los elementos principales de este material.



Un análisis químico realizado mediante espectrofotometría de adsorción atómica (AAS), fue llevado a cabo con la finalidad de conocer las diferencias en adsorción existentes entre los iones de plata y las Ag^0 (Ag reducida) en solución acuosa. La técnica AAS requiere un comportamiento lineal en la gráfica de concentración- absorbancia, de acuerdo con la ley de Beer. Las curvas de calibración para concentraciones de 1, 2 y 4 mgL^{-1} , de iones y nanopartículas de Ag, son mostradas en la figura 4.49 a.

Estas diferencias de absorción fueron obtenidas usando una condición de flama azul. En ambos casos, las curvas de calibración presentan un comportamiento lineal, y por lo tanto, los iones y las partículas presentan una absorbancia análoga. Las pendientes de estas curvas de calibración son 0.02614 para Ag^+ y 0.027 para Ag^0 . La absorción observada para para la solución de Ag^0 , indica que la temperatura de la flama necesaria para lograr la atomización de los iones, fue la necesaria para llevar a cabo la obtención de las Ag^0 en fase vapor. Sin embargo, a medida que la concentración de Ag^0 aumenta, la absorbancia de la solución disminuye. Esto puede ser compensado por un incremento en la temperatura de trabajo de la flama. Este resultado indica que la adsorción de las nanopartículas de plata dentro de las tierras de diatomeas pueden ser medidos con excelentes aproximaciones mediante la técnica de AAS, es decir, estas mediciones pueden ser llevadas a cabo directamente en la solución nanopartículas de Ag. La figura 4.49 b muestra las absorbancias generadas por las soluciones de Ag^0 a diferentes concentraciones iniciales (1, 2 y 4 mgL^{-1}), impregnadas en la superficie del material poroso como función de tiempo de mezclado (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 min). Las curvas de absorbancia muestran concentraciones finales de 0.9, 1.84 y 3.9 mgL^{-1} respectivamente, las cuales representan el 90, 92 y 97.5% de la cantidad inicial de Ag^0 . Esto sugiere que existe una fuerte interacción entre las cargas superficiales generadas por las NPs de Ag y la superficie porosa de la diatomea.



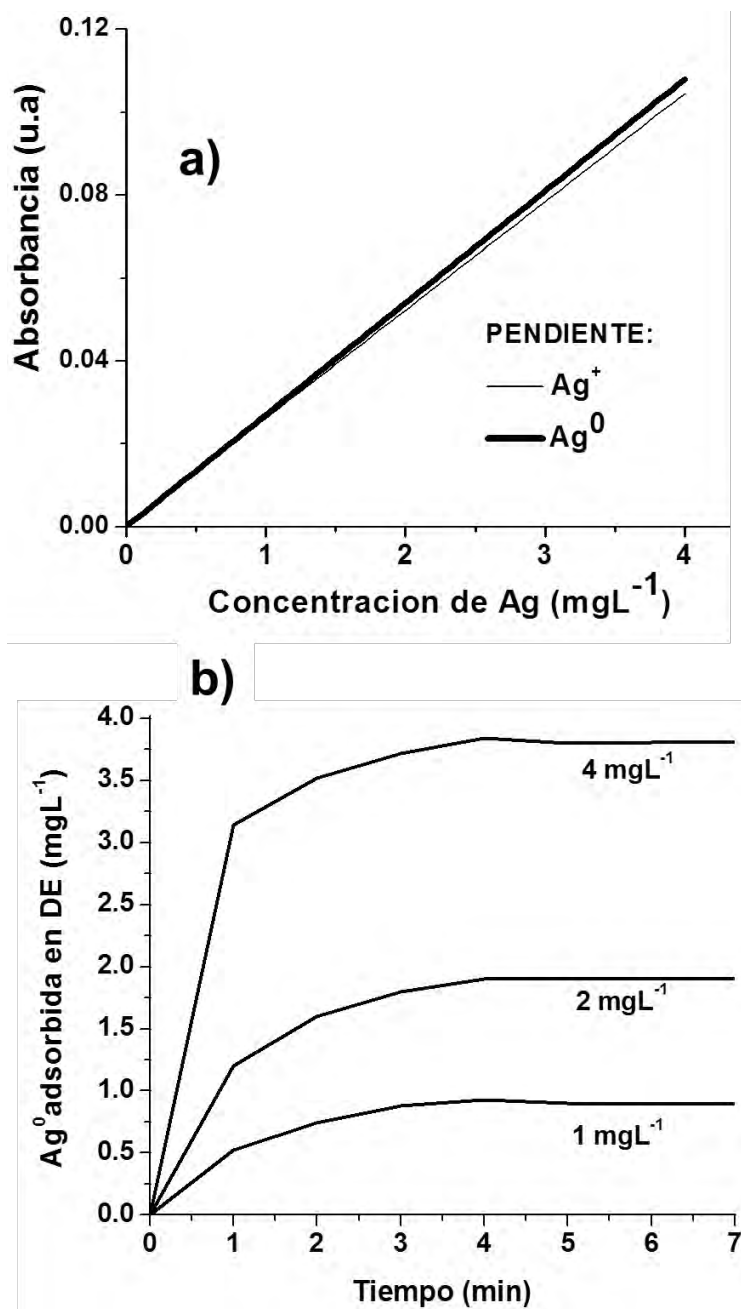


Figura 4.49. a) Curva de calibración de iones de Ag y Ag⁰ obtenida por espectrofotometría de absorción atómica. (EAA). b) Velocidad de adsorción de Ag⁰ para concentraciones de 1, 2 y 4 mgL⁻¹.





El resultado obtenido indica que después de un minuto de mezclado, las velocidades de adsorción son de 0.52, 1.2 y 3.14 mg (L min)⁻¹ respectivamente para las soluciones de 1, 2 y 4 mgL⁻¹ de Ag⁰. La tasa de adsorción más alta, es presentada por la solución de 4 mgL⁻¹ de Ag⁰. Además, la cantidad total de plata adsorbida por el material poroso, es llevada a cabo en un periodo de tiempo no mayor a 4min en todos los casos. Cuando la concentración de Ag⁰ se incrementa (1 a 4 mgL⁻¹), la velocidad de adsorción y la cantidad de nanopartículas de plata adsorbidas en la matriz porosa de la diatomea, también aumentan de manera considerable. Esto es debido a la carga superficial generada por las partículas. A medida que la concentración de Ag⁰ se incrementa, el número de partículas presentes es mayor, y por consecuencia, la carga superficial generada por todas estas partículas también es mayor. Evidentemente, una mayor carga superficial, presenta una fuerte interacción con la superficie de intercambio iónico provista por los intersticios de la diatomea.

En la figura 4.50 se muestra un espectro FT-IR, en el cual se observa una banda característica localizada a 795 cm⁻¹ correspondiente a la fase alotrópica del SiO₂ [110-113]. A 1643 cm⁻¹ una banda asociada a flexión del grupo O-H-O es observada [113-116]. Las bandas ubicadas 1106 cm⁻¹, 1010 cm⁻¹ y 918 cm⁻¹, son atribuidas a las vibraciones del enlace Si-O de la sílice amorfa. Consecuentemente, se sabe que estas bandas de absorción son típicas de los filosilicatos, y por tanto la presencia de montmorillonita se confirma.

Las interacciones entre los espacios interlaminares de la montmorillonita y las NPs de Ag son asociadas al pico de absorción ubicado en 3442 cm⁻¹. La presencia de esta banda es debido a las interacciones de Van de Wall existentes entre las superficies de la montmorillonita y las cargas parciales positivas de las NPs de Ag [116-121].



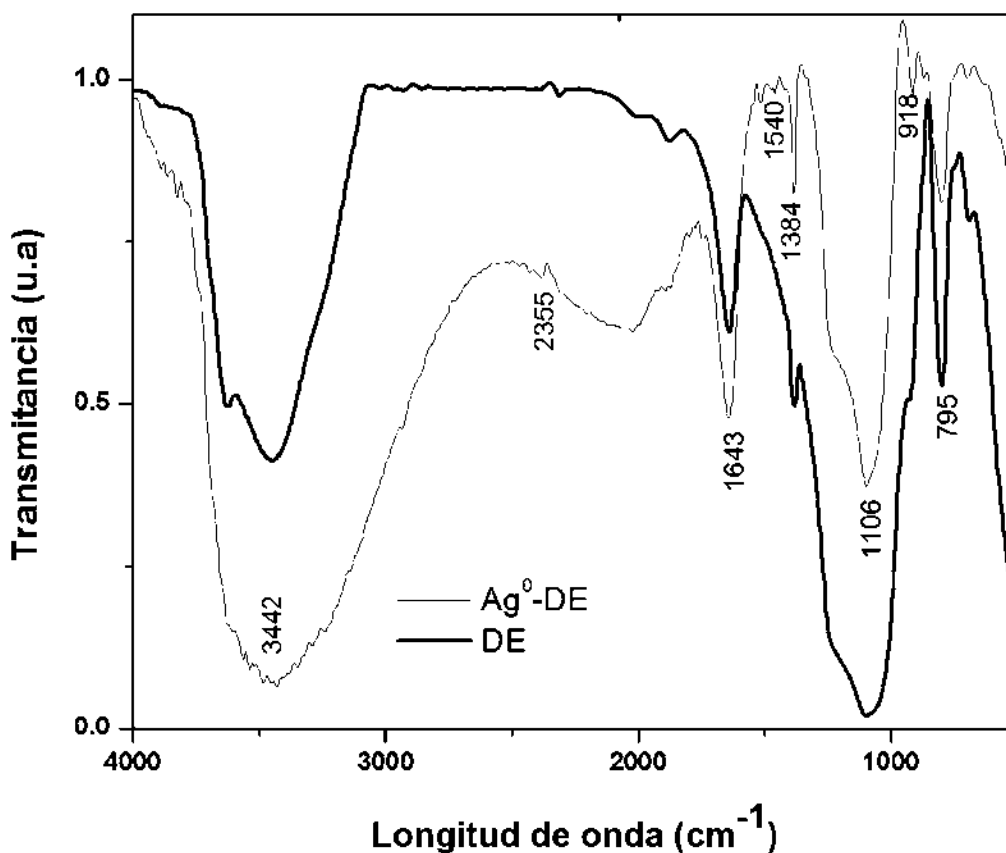


Figura 4.50. Espectro FT-IR correspondiente a las DE y el compuesto Ag⁰-DE.

En la figura 4.51 se muestran imágenes, obtenidas por microscopía electrónica de transmisión TEM, en las que se puede apreciar la distribución de las nanopartículas dentro del material poroso, siendo esta abundante y uniforme. Un análisis detallado obtenido mediante las técnica de HAADF (figura 4.51 a,c y f) revela que distribución de las partículas dentro de esta matriz de diatomea, es debida a la nucleación heterogénea llevada a cabo durante el procesos de impregnación, en el cual, la sal precursora (AgNO₃) fue previamente distribuida en el material poroso, y dada la alta capacidad de intercambio iónico presentada por el material, los iones de plata fueron depositados dentro de los intersticios de la tierra de diatomea.

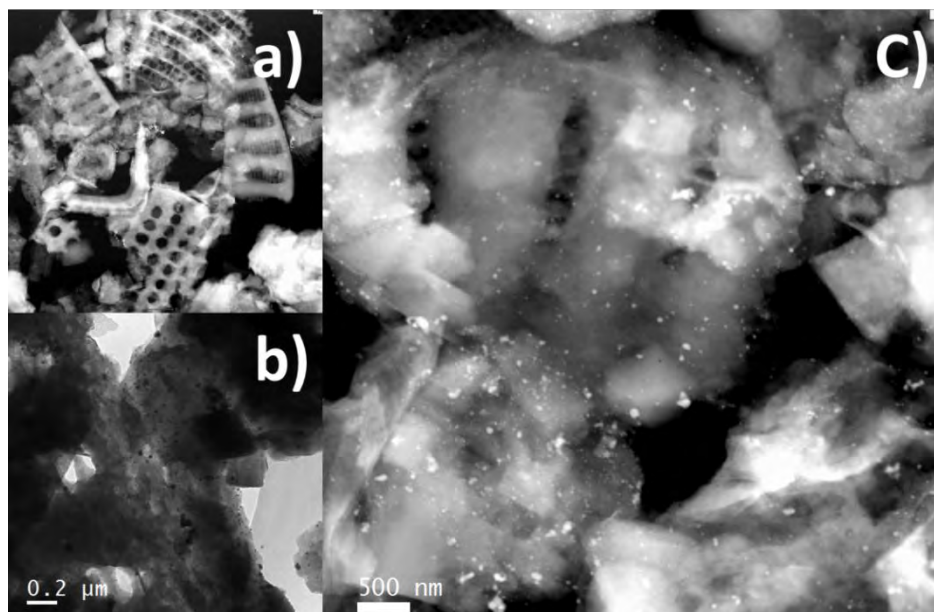


Figura 4.51. Distribución de las nanopartículas metálicas sobre la diatomea.

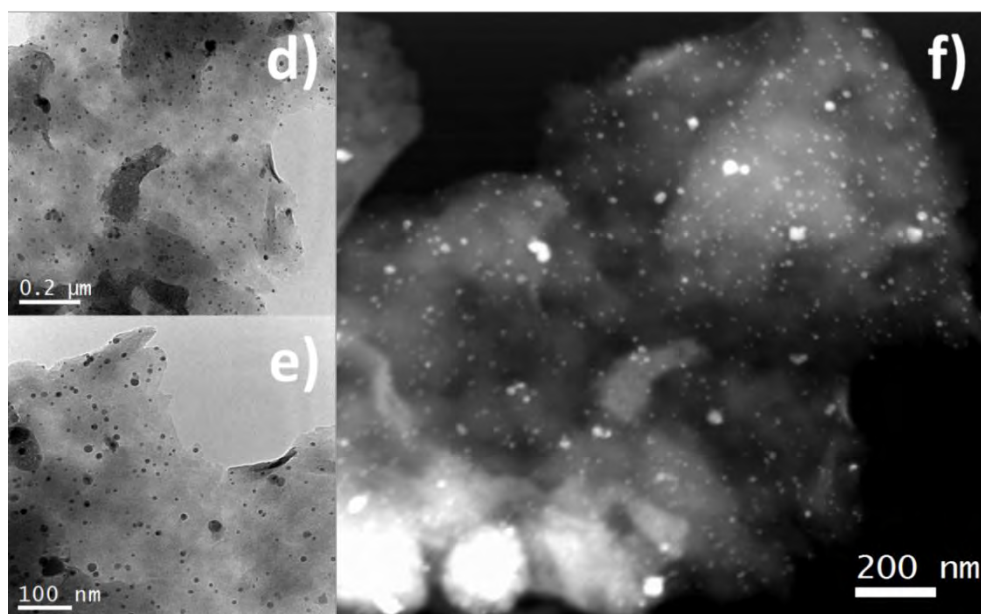


Figura 4.51 a, c y f) Imágenes TEM de las NPs de Ag y la diatomea.

De los resultados obtenidos y presentados, se puede destacar, la síntesis de nanopartículas de composiciones (Ag, Fe y Fe-Ag), donde el procedimiento de



obtención de nanopartículas, evaluadas durante el desarrollo de este proyecto, ofrece una alternativa efectiva para obtención de nanopartículas metálicas. El uso de NaBH_4 presenta una mayor eficiencia de reducción, debido a que las partículas obtenidas presentan tamaños de partícula de aproximadamente 20 nm, y la cantidad de partículas formadas es significativa. Específicamente, en el caso de las nanopartículas de Fe, el fenómeno de oxidación se hizo presente en la superficie de las nanopartículas. Los grados de oxidación presente en las nanopartículas de Fe fueron comprobados mediante técnicas complementarias de microscopía electrónica, entre las que figuran HRTEM y contraste por número atómico o contraste Z (HAADF). Por otro lado, partículas bimetalicas de composición $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, fueron sintetizadas y caracterizadas por diversos métodos. La estructura presentada por estas partículas bimetalicas, es del tipo dumbbell, o tipo mancuerna.

La caracterización de los materiales porosos, fue llevada a cabo de manera exitosa, se dilucidaron las fases presentes en la zeolita natural (clinoptilolita, heulandita y feldespato), así mismo, en la arcilla se pudo determinar la presencia mayoritaria de tierras de diatomeas, y una pequeña fracción de montmorillonita.

Los mecanismos de impregnación de nanopartículas metálicas sobre materiales porosos, fueron comparados (nucleación homogénea y heterogénea). Se observó que mediante la síntesis de nanopartículas in situ sobre materiales porosos, ofrece una excelente dispersión de nanopartículas dentro de la matriz porosa, ya que al realizar la disolución de los precursores metálicos sobre la zeolita y la arcilla, los iones metálicos, son distribuidos de manera eficiente sobre los materiales porosos.



CAPITULO V

CONCLUSIONES





Conclusiones.

El proceso de síntesis de nanopartículas metálicas de composición Fe- Ag fue llevado a cabo satisfactoriamente, la reducción química mediante NaBH_4 ofrece una ruta de síntesis muy adecuada en la fabricación de nanopartículas metálicas de ambas composiciones Fe y Ag.

Después de la síntesis química y la caracterización de nanopartículas de Ag se concluye que: bajo las mismas condiciones experimentales, el tamaño medio de partícula obtenido con el agente reductor NaBH_4 fue menor que en el caso del EG. Adicionalmente, para la muestra sintetizada por EG, una distribución de tamaño de partícula más amplia y la presencia de nanopartículas tipo MTP fueron observadas.

La técnica de infrarrojo puede ser utilizada para identificar subproductos de la reacción tales como el ion NO_3 que puede asociarse por un lado con la eficiencia de la reacción y preparación de las nanopartículas post-reacción y con la presencia efectiva de las mismas.

Los estudios de absorción atómica indican que esta técnica puede ser utilizada para medir la concentración de las nanopartículas de plata y su disminución como resultado del proceso de impregnación en forma directa sobre todo a concentraciones de 0.1 M.

Los resultados de alta resolución indicaron la evidencia de la síntesis de nanopartículas de plata.





A diferencia de QELS en donde se observaron distribuciones bimodales, estas nanopartículas observadas en MET presentan distribuciones de tamaños multimodales. En este sentido la técnica de alta resolución entonces es más específica para conocer e identificar distribuciones multimodales mientras que la técnica de QELS es más efectiva para conocer muestras que presenten nanopartículas monodispersas.

Los resultados de impregnación indican que las NPs en la zeolita se distribuyen preferencialmente en la zeolita mientras que con respecto a la arcilla las NPs se distribuyen tanto dentro como fuera del material poroso.

Partículas de hierro con diferentes grados de oxidación, tamaños y morfologías se obtuvieron mediante reducción química empleando diferentes relaciones molares. Sal metálica / NaBH_4 . Cuando la relación molar MS / SB se incrementa, existe una mayor oxidación y una disminución en el tamaño de partícula. Las Partículas de Fe con mayor relación molar MS / SB (8), presentan menores dimensiones, aproximadamente de 3 nm. Para la relación MS / SB = 2,5 partículas esféricas de hierro sin oxígeno y 12 nm de diámetro fueron obtenidas. Las partículas oxidadas presentan tamaños más grandes y tienen diferentes formas tipo rodillos de aproximadamente 200 nm de longitud.

Nanopartículas de Ag de tamaños menores a los 100 nm fueron sintetizadas. El tamaño promedio y la dispersión del tamaño de particular se han evaluado a través de las técnicas de TEM y QELS. Los valores de tamaño de partícula observados mediante QELS fueron ligeramente más altos a los obtenidos por observación directa en TEM. Además, el tamaño medio de partícula obtenidos por QELS será más fiable ya que la dispersión de las partículas es mejor. Por lo tanto, este trabajo confirma que la técnica QELS puede dar una rápida y





aproximada medida del tamaño de partículas en comparación con los valores obtenidos a través de TEM.

El agente reductor más eficaz en la síntesis de nanopartículas de plata es el NaBH_4 , en comparación con el etilenglicol, tamaños mayores de partícula fueron observados en la síntesis de nanopartículas por el método del poliol. Por otra parte, a medida que se disminuye la concentración del precursor metálico AgNO_3 , menores diámetros efectivos en las nanopartículas son observados. Los tamaños medios de partículas, son disminuidos en la medida que se aumenta la cantidad de reductor NaBH_4 y surfactante PVP.

La caracterización mediante difracción de rayos X, es un punto de partida para la identificación de las fases cristalinas y la cristalinidad del material, a través de esta técnica se identificaron cuatro estructuras presentes en la zeolita, clinoptilolita, cuarzo, feldespato y mordenita. Análisis químicos realizados por microscopía electrónica de barrido y transmisión confirman la presencia de estas fases mineralógicas, una relación de Si/Al de 5.733 es observada en la zeolita, cuya capacidad de intercambio iónico se ve favorecida y comprobada. Los planos preferenciales de las cuatro fases que constituyen la estructura de la zeolita son comprobados mediante patrones de difracción de electrones e imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM).



REFERENCIAS

REFERENCIAS.

- [1] W. Zhang, J. Nano. Res. 5 (2003) 323
- [2] C.B Wang,W.X. Zhang. Environ Sci. Technol. 31 (1997) 2454
- [3] X. Zhang, H.L. Lien. Catal. Today 7 (1998) 2154
- [4] H.L. Lien. J Environ. Eng. ASCE 125 (1999) 1042
- [5] S. Link. J Phys. Chem. B 103 (1999) 3529
- [6] T. Yonezawa, S. Onoue, N. Kimizuka, Langmuir 16 (2000) 5218.
- [7] X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, Y. Qian, Langmuir 17 (2001) 3795.
- [8] W. Wang, X. Chen, S. Efrima, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 7238.
- [9] S.A. Vorobyova, A.I. Lesnikovich, N.S. Sobal, Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects 152 (1999) 375.
- [10] C.Y. Huang, H.J. Chiang, J.C. Huang, S.R. Sheen, Nano Struct. Mater. 10 (1998) 1393.
- [11] W. Wang, S. Efrima, O. Regev, Langmuir 14 (1998) 602.
- [12] Z.S. Pillai, P.V. Kamat, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 945.
- [13] C.B.Wang, W.X Zhang. . Environ. Eng. 31 (1997) 2154.
- [14] W.X Zhang., C.B. Wang, H.L. Lien. Catal today. 40 (1998) 387.
- [15] H.L. Lien, Zhang W.X. J. Environ. Eng. ASCE 1042 (1999).
- [16] M. Rivera-Garza, M.T. Olguín, I. García-Sosa. Microporous and Mes. Mater. 39 (2013) 654.
- [17] S Link, Z. L. Wang y M. A. El-Sayed. J. Phys. Chem. B 103(1999).
- [18] W. Zhang, X. Qiao y J. Chen. Mater. Sci. and Eng. B 142 (2007) 15.
- [19] I. Pastoriza-Santos y L. M. Liz-Marzan, Langmuir 15(1999) 948.
- [20] K. Chang, S. Min Lee, T. Sun Park, B. S. Lee, Korean J. Chem. Eng. 26 (2009) 153
- [21] H. Wang , X. Qiao , J- Chen. Mater. Chem. and Phys. 94 (2005) 449

- [22] W. Rong-Tarng , S. Lien-Chung, Mater. Res. Bulletin 43 (2008) 1276
- [23] Z.S. Pillai, P.V. Kamat, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 945
- [24] C.B. Wang, W.X Zhang. Environ. Eng. 31 (1997) 2154
- [25] Lien H.L. and Zhang W.X. J. Environ. Eng. ASCE 125. 11 (1999) 1042.
- [26] M. Rivera-Garza, M.T. Olguín, I. García-Sosa, D. Alcantara G. Rodríguez-Fuentes, Microporous and Mes. Mater. 39 (2013) 176
- [27] S Link, Z. L. Wang y M. A. El-Sayed. J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 3529
- [28] W. Zhang, X. Qiao y J. Chen. Mater. Sci. and Eng. B 142 (2007) 1
- [29] I. Pastoriza-Santos y L. M. Liz-Marzan, Langmuir. 15 (1999) 948
- [30] K. Chang, S. Min Lee, T. Sun Park, B. S. Lee, Korean J. Chem. Eng. 26 (2009) 153
- [31] S.K. Mehta, Savita Chaudhary a, Michael Gradzielski, J. of Colloid. and Interf. Sci. 8 (2009) 376.
- [32] H. Wang, X. Qiao , J. Chen, X. Wang , S. Ding. Mater. Chem. and Phys. 94 (2005) 449
- [33] W. Rong-Tarng, S. Lien-Chung. Mater. Res. Bulletin 43 (2008) 1276
- [34] Z. Michael. E.Clay. Mater. Sci. and Engineering C. 29 (2009) 726
- [35] M. Green, N. Allsop, G. Wakefield, P.J. Dobson, J.L. Hutchinson, J. Mater. Chem. 2 (2002) 2671.
- [36] N. Leopold, B. Lendl, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 5723.
- [37] A.M. Qin, Z.L. Jiang, Q.Y. Liu, L. Liao, Y.M. Jiang. Chin. J. Anal. Chem. 30 (2002) 1254.
- [38] G. Rodriguez-Gattorno, D. Diaz, L. Rendon, G.O. Hernandez-Segura, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2482.
- [39] S. Murthy, T.P. Bigioni, Z.L. Wang, J.T. Khoury, R.L. Whetten. Mater. Lett. 30 (1997) 321.
- [40] P.-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, N. Duvauchelle, V. Vijayakrishnan, K.T. Elhsissen. J. Mater. Chem. 6 (1996) 573.
- [41] N.K. Chaki, S.G. Sudrik, H.R. Sonawane, K. Vijayamohanan, Chem. Commun. 23 (2002) 76.

- [42] S. Yuan-Pang, L. Xiao-Qin, J. Cao, W. Zhang, H. Paul Wang. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 120 (2006) 47
- [43] Wang C, Zhang W. *Environ Sci Technol.* 31 (1997) 2154.
- [44] Karlsson A, Deppert K, Wacaser A, Karlsson S, Malm O. *Appl Phys AMater A.* 80 (2005) 1579.
- [45] C. Choi, X. Dong, B. Kim. *Mater Trans.* 42 (2001) 2046
- [46] K. Elihn, F. Otten, M. Boman, F. Kruis, H. Fissan, J. Carlsson. *Nanostruct. Mater* 12 (1999) 79
- [47] S. Yuan-Pang, L. Xiao-Qin, W. Zhang , H. Paul Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 308 (2007) 60
- [48] M. Jafari, A. Nouri, M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, *Powder Technol.* 237 (2013) 442.
- [49] A. Martucci, L. Pasti, N. Marchetti, A. Cavazzini, F. Dondi, A. Alberti, *Microporous and Meso. Mater.* 148 (2008) 174
- [50] P. Misaelides, *Microporous and Meso. Mater* 144 (2010) 15.
- [51] L. Pasti, A. Martucci, M. Nassi, A. Cavazzini, A. Alberti, R. Bagatin, *Microporous and Meso. Mater.* 160 (2010) 182
- [52] J. Zhu, S. Wei, M. Chen, H. Gu, S. B. Rapole, S. Pallavkar, T. C. Ho, J. Hopper, Z. Guo, *Advanced Powder Technology* 24 (2012) 459
- [53] Petr Praus, Martina Turicová and Marta Valášková, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 549
- [54] I. De la Rosa-Gómez, M.T. Olguín, D. Alcántara, J. *Environmental Man.* 88 (2008) 853–863.
- [55] C. Rosabal, A. Pentón-Madrigal, N. Bogdanchikov, M. Avalos-Borja, *Rev. Cub. Física.* 25 (2008) 136
- [56] M. Jafari, A. Nouri, M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi. *Powder Technology* 237 (2013) 442
- [57] A. Martucci, L. Pasti, N. Marchetti, A. Cavazzini, F. Dondi, A. Alberti, *Microporous and Meso. Mater.* 148 (2008) 174
- [58] P. Misaelides, *Microporous and Meso. Mater.* 144 (2009) 15
- [59] L. Pasti, A. Martucci, M. Nassi, A. Cavazzini, A. Alberti, R. Bagatin, *Microporous and Meso. Mater.* 160 (2003) 182

- [60] C. D. Williams, D. W. Editor-in-Chief: Ian, ZEOLITES: ION EXCHANGERS, in: Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, Oxford, 2000, pp. 4498-4502.
- [61] J. Zhu, S. Wei, M. Chen, H. Gu, S. B. Rapole, S. Pallavkar, T. C. Ho, J. Hopper, Z. Guo, Advanced Powder Technology 24 459-467.
- [62] A. M. Abdel-Mohsen, R. Hrdina, L. Burgert, G. Krylov, R. M. Abdel-Rahman, A. Krejčí, M. Steinhart, L. Bene. Carbohydrate Polymers 89 (2012) 411.
- [63] K. M. M. Abou El-Nour, A. a. Eftaiha, A. Al-Warthan, R. A. A. Ammar. Arabian Journal of Chemistry 3 (2010) 135.
- [64] W. H. Qi, B. Y. Huang, M. P. Wang, F. X. Liu, Z. M. Yin, Computational Materials Science 42 (2008) 517.
- [65] T. Shen, W. Meng, Y. Wu, X. Lu, Applied Surface Science 277 (2013) 7.
- [66] M. K. Shukla, R. P. Singh, C. R. K. Reddy, B. Jha, Bioresource Technology 107 (2012) 295.
- [67] V. Smuleac, R. Varma, S. Sikdar, D. Bhattacharyya, Journal of Membrane Science 379 (2011) 131.
- [68] H. Yang, X. Li, H. Zhou, Y. Zhuang, H. Hu, H. Wu, S. Yang, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 1217.
- [69] X. Zhang, B. Wang, X. Xu, Applied Surface Science 256 (2013) 4109.
- [70] J. Zhu, S. Wei, M. Chen, H. Gu, S. B. Rapole, S. Pallavkar, T. C. Ho, J. Hopper, Z. Guo, Advanced Powder Technology 24 (2013) 459.
- [71] M. Bin Ahmad, K. Shameli, M. Darroudi. American J.I of App. Sci. 6 (11): (2009) 1909.
- [72] N.A. Hernández-Beltrán, M.T. Olguín. Hydrometallurgy 89 (2007) 374.
- [73] C. Díaz-Nava, M.T. Olguín, M. Solache-Ríos, M.T. Alarcón-Herrera, A. Aguilar-Elguezabal. J. Hazardous Mater. 167 (2009) 1063.
- [74] R. Cortés-Martínez, M.T. Olguín, M. Solache-Ríos. Desalination 258 (2010) 164.
- [75] J.N. Solanki and Z.V.P. Murthy: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 31 (2010) 359.
- [76] Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskii, A.Y. Olenin and G.V. Lisichkin: Russ. Chem. Rev. 77 (2008) 233.

- [77] C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas and P.P. Edwards: Chem. Soc. Rev. 29 (2000) 27.
- [78] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M.A. El-Sayed: Chem. Rev. 105 (2005) 1025.
- [79] L. Cushing, V.L. Koleschneko and C.J. O'Connor: Chem. Rev. 104 (2004) 3893.
- [80] L.K. Kurihara, G.M. Chow and P.E. Schoen: Nanostruct. Mater. 5 (1995) 607.
- [81] R. Guerra, E. Lima. Microporous and Meso. Mater. 147 (2012) 267
- [82] X. Ke, S. Ribbens, Y. Fan, H. Liu. Journal Membrane Sci. 375 (2011) 61
- [83] M. Yang, T Fugno. Chem. Phys. Lett. 576 (2013) 61
- [84] A. Mayoral, I. Díaz. Micron. 42 (2011) 512
- [85] J.A. Jacob, S. Kapoor, N. Biswas and T. Mukherjee: Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects 301 (2007) 329.
- [86] Cai-Xia Kan, Jie-Jun Zhu and Xiao-Guang Zhu: J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 155304.
- [87] D. Christopher, K. Shadak Alee and D. Narayana Rao: J. Trends. Chem. 2 (2011) 1.
- [88] P. Praus, M. Turicová and M. Klementová: J. Braz. Chem. Soc. 20 (2009) 135.
- [89] Y. Fan, Z. Liu, L. Wang, and J. Zhan: Nanoscale Res. Lett. 4 (2009) 1230.
- [90] M. Rai. Biotechnology Advances. 27 (2009) 76.
- [91] H. Wang. Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 449.
- [92] J.A. Jacob et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 301 (2007) 329.
- [93] W. Zhang et al. / Materials Science and Engineering B 142 (2007) 1.
- [94] L.C. Courrol et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 305 (2007) 54.
- [95] S.K. Mehta et al. / Journal of Colloid and Interface Science 321 (2008) 442–451
- [96] P. Praus. J Braz Chem. Soc. 20 (2009) 1351.

- [97] T. Pradeep, Anshup. *Thin Solid Films* 517 (2009) 6441.
- [98] K. C. Song et al. *Korean J. Chem. Eng.*, 26(1), (2009) 153.
- [99] M. Suárez. *Materials Letters* 64 (2010) 2122.
- [100] P. Praus. *Applied Clay Science* 49 (2010) 341.
- [101] H. Miyoshi. *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2010) 433.
- [102] Costa. *International Journal of Food Microbiology* 148 (2011) 164.
- [103] J. Tokarsky. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 634.
- [104] F. Ohashi. *Applied Clay Science* 46 (2009) 296.
- [105] M. Vala's'kova. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010) 6287.
- [106] K. Malachová. *Applied Clay Science* 53 (2011) 642.
- [107] H. Yang, C Du, Jin S, et al. *matr lett* 76 (2007) 1165.
- [108] Y. Gao., *J. Appl Polym Sci.* 117 (2010) 3395.
- [109] T. Wen-Tien., L. Chi-Wei. *J Colloid Interface Sci.* 297 (2010) 749.
- [110] K. Shameli, S. Sedaghtag. *Int J Nanomedicine.* 5 (2010) 1067.
- [111] M. Ostrooumov, P. Cappelletti, R. de'Gennaro: *App Clay Sci* 55 (2012) 27.
- [112] M.E. Davis: *Nature* 417 (2002) 813.
- [113] C.R. Oliveira, J. Rubio: *Miner. Eng.* 20 (2007) 552.
- [114] J. Hrenovic, T. Ivankovic and N. Rajic: *J Hazard Mater.* 201– 202 (2012) 260.
- [115] M.A. Hashim: *J Environ Manage* 92 (2011) 2355.
- [116] R.S. Gomez, X. Li, H. Patterson: *Res. Chem. Intermed.* 37 (2011) 729.
- [117] C. Marambio-Jones and M.V. Hoek: *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 1531.
- [118] Z. Li, L. Fan and K. Li: *J. Hazard Mater.* 187 (2011) 466.
- [119] M. Matsuoka, K. Iino and M. Anpo: *Res. Chem. Intermed.* 31(2005) 153.
- [120] S. Wang, Y. Peng: *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11.
- [121] V.E. Copcia, S. Dunca and C.M. Hristodor: *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 7121.