



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.
POSGRADO**

***Síntesis de nanopartículas de cobre mediante
novedosa ruta química***

“Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencia
de Materiales”

Presenta

Jesús María Guajardo Pacheco

Director de tesis: Dr. Facundo Ruiz
Asesor: Dr. Jesús González Hernández

San Luis Potosí, S.L.P., diciembre de 2013

ÍNDICE

Página

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Hipótesis, objetivos, justificación	3
1.1.1. Hipótesis	3
1.1.2. Objetivo general	4
1.1.3. Objetivos particulares	4
1.1.4. Justificación	4
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Materiales nanométricos	5
2.2. Usos del cobre y sus aplicaciones	6
2.3. Propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas	7
2.4. Mecanismo de nucleación y crecimiento	8
2.5. Influencia de los agentes reductores	11
2.6. Agentes quelantes	11
2.7. Contenido en la soya	12
2.8. Etilendiamina	15
2.9. Borohidruro de sodio	16
2.10. Reacciones de síntesis de cobre utilizadas en este trabajo	17
2.11. Oxidación de las nanopartículas de cobre durante la síntesis	19
2.12. Recuperación y almacenaje de las nanopartículas	20
2.13. Estado del arte	20
2.13.1. Deposición de vapor al vacío (VVD)	21
2.13.2. Técnica de microemulsión	22
2.13.3. Por descomposición química	23
2.13.4. Por reducción química	24
3. Metodología de síntesis de las nanopartículas de cobre	26
3.1. Materiales	26
3.2. Metodología de técnicas de caracterización	26
3.2.1. Técnicas de caracterización	26
3.2.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	26
3.2.1.2. Difracción de rayos X (DRX)	27
3.2.1.3. Dispersión dinámica de luz (DLS)	27
3.2.1.4. Espectroscopía UV-Vis	27
3.2.1.5. Análisis Termo gravimétrico (TGA)	28
3.2.1.6. Sonda de ultrasonido	28
3.2.1.7. Sensor de oxígeno disuelto en el agua	28
3.2.1.8. Conductímetro	28

4.	Síntesis de nanopartículas de cobre utilizando extracto de soya	29
4.1.	Obtención del extracto de soya texturizada	29
4.2.	Síntesis de las Nps de cobre utilizando extracto de soya	29
4.3.	Síntesis a nivel laboratorio utilizando etilendiamina	30
4.3.1.	Comparación del efecto sobre el producto final al utilizar etilendiamina y sin etilendiamina	31
4.3.1.1.	Síntesis de la muestra A	32
4.3.1.2.	Síntesis de la muestra B	33
4.3.2.	Determinación de la concentración óptima de etilendiamina	34
4.3.2.1.	Síntesis de la muestra C	35
4.3.2.2.	Síntesis de la muestra D	36
4.3.2.3.	Síntesis de la muestra E	38
4.3.3.	Cantidad óptima de borohidruro de sodio a utilizar	39
4.3.4.	Efecto del oxígeno disuelto en el agua sobre el producto final	39
4.3.4.1.	Síntesis de la muestra F	40
4.3.4.2.	Síntesis de la muestra G	41
4.3.5.	Efecto de la adición del agente reductor sobre el producto final	42
4.3.5.1.	Síntesis de la muestra H	43
4.3.5.2.	Síntesis de la muestra I	44
4.4.	A nivel de banco	45
4.5.	A nivel planta piloto	47
4.5.1.	Corrida típica de la planta piloto	49
5.	Resultados y análisis de las muestras preparadas	52
5.1	Síntesis de Nps. De cobre utilizando extracto de soya	52
5.1.1.	Resultados de caracterización de las Nps de cobre utilizando extracto de soya	52
5.1.2.	Determinación de la cantidad de gramos de soya texturizada a utilizar	52
5.1.3.	Medición de potencial electroquímico vs pH	55
5.2.	Resultados de la síntesis de Nps. De cobre utilizando extracto de soya	55
5.2.1.	Espectro UV-vis del extracto de soya y de las Nps. de cobre reducidas en la solución madre	56
5.2.2.	Resultados del análisis de rayos X	56
5.2.3.	Resultados del MET	58
5.2.4.	Resultados del DLS	58
5.3.	Resultados de síntesis de Nps. de cobre usando etilendiamina a nivel de laboratorio	59

5.3.1.	Efecto del uso de la etilendiamina sobre el producto obtenido	60
5.3.2.	Efecto de la concentración de la etilendiamina sobre el producto obtenido	66
5.3.3.	Efecto del oxígeno disuelto sobre el producto final	71
5.3.4.	Efecto de la velocidad de adición del agente reductor	76
5.4.	Análisis termo gravimétrico de la muestra I	83
5.5.	Rendimiento real	85
5.6.	Resultados a nivel de banco	85
5.7.	Resultados a nivel de planta piloto	89
5.8.	Discusión de resultados	96
5.8.1.	Reacciones posibles	96
6.	Conclusiones	100
	Referencias	101
	Apéndice A.- Protocolo de caracterización de las Nps. de cobre	112
	Apéndice B.- Ficha de seguridad del cobre	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Etapas de nucleación y crecimiento de Turkevich	9
2	Nucleación y crecimiento	10
3	Estructura molecular del borohidruro de sodio	16
4	Diagrama potencial-pH para el sistema Cu-en-agua	18
5	Repulsión de las nanopartículas de cobre	18
6	Diagrama sistema de producción de nanopartículas de cobre a nivel banco	46
	Esquema general de la planta piloto	48
8	Foto de la planta piloto para producir nanopartículas de cobre	48
9	Gráfica de conductividad vs quelato de cobre de las seis soluciones de CuSO ₄ con el extracto de soya	53
10	Gráfica de pH vs potencial reductor del extracto de soya	55
11	UV-vis del extracto de soya (línea continua) y de las Nps de Cu reducidas en la solución madre (línea punteada)	56
12	Difractograma refinado por el método de Rietveld de Nps obtenidas con extracto de soya como agente quelante	57
13	Imagen de MET de Nps de Cu obtenidas con extracto de soya como agente quelante	58
14	Distribución de tamaño (DLS) de Nps obtenidas con extracto de soya como agente quelante	59
15	a)DLS de la muestra A, (b) imagen MET de la muestra A	61
16	a)DLS de la muestra B, (b) imagen MET de la muestra B	62
17	Difractogramas normalizados muestras A y B	63
18	Potencial zeta de la muestra A	64

19	a)DLS de la muestra C, (b) imagen TEM de la muestra C	67
20	a)DLS de la muestra D, (b) imagen TEM de la muestra D	68
21	a)DLS de la muestra E, (b) imagen TEM de la muestra E	69
22	Espectro UV-vis muestras F y G	72
23	Imagen MET muestra F (muestra A)	72
24	Difractogramas de las muestras F y G	73
25	Distriibución de tamaño utilizando DLS de la muestra F	73
26	Distriibución de tamaño utilizando DLS de la muestra G	74
27	a) Espectro UV-vis de la muestra H, (b) Imagen de MET muestra H	78
28	a) Difractograma de la muestra H, (b) Distribución de tamaño utilizando DLS de la muestra H	79
29	a) Espectro UV-vis de la muestra I, (b) Imagen de MET muestra I	80
30	a) Difractograma de la muestra I, (b) Distribución de tamaño utilizando DLS de la muestra I	81
31	Análisis termo gravimétrico de la muestra I	84
32	a) Espectro UV-vis, b) imagen de MET a nivel de banco	86
33	a) distribución de tamaño de partícula utilizando DLS, b) Difractograma de la muestra preparada a nivel de banco	87
34	a) Espectro UV-vis, b) Imagen de MET de la muestra de nanopartículas de cobre preparadas a nivel planta piloto	90
35	a) Distribución de tamaño de partícula utilizando DLS, b) Potencial z de la muestra preparada a nivel de planta piloto	91
36	Difractograma refinado con el programa Maud de una muestra preparada a nivel piloto	92
37	Imagen de SEM de nanopartículas obtenidas en la planta piloto	95
38	Solvatación del sulfato de cobre	97
39	Formación del quelato de cobre-etilendiamina	97
40	Iones y complejos presentes en la reacción de formación de nanopartículas de cobre utilizando etilendiamina, CuSO_4 y NaBH_4	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
I.	Porcentaje de aminoácidos /100 gramos de soya	12
II.	Perfil de vitaminas en 100 gramos de soya	14
III.	Perfil de minerales en 100 gramos de soya	14
IV.	Perfil de otros parámetros en 100 gramos de soya	14
V.	Reactivos y cantidades necesarios para una corrida en la planta piloto	50
VI.	Condiciones del agua desionizada	50
VII.	Conductividad de ppm de oxígeno disuelto de los extractos de soya texturizada	52
VIII.	Conductividad de ppm de oxígeno disuelto de los extractos de soya texturizada con las soluciones preparadas de CuSO_4	53
IX.	pH y potencial reductor para extracto de soya texturizada conteniendo 2 gramos de soya texturizada en 100 ml agua	54
X.	Potencial reductor del extracto de soya texturizada entre pH 10.00 y 10.30	55
XI.	Resultados refinamiento de Rietveld para una muestra de Nps de Cu sintetizadas utilizando extracto de soya como agente quelante	57
XII.	Condiciones de preparación de las muestras A y B	60
XIII.	Resultados del refinamiento de Rietveld para las muestras A y B	63
XIV.	Condiciones de preparación de las muestras C, D y E	66
XV.	Condiciones de preparación de las muestras F y G	71
XVI.	Resultados del refinamiento de Rietveld para las muestras F y G	74
XVII.	Condiciones de preparación de las muestras H e J	78
XVIII.	Resultados del refinamiento de Rietveld para las muestras H e I	82
XIX.	Resultados del refinamiento de Rietveld para nivel banco	88
XX.	Reactivos y cantidades de los mismos necesarios para una corrida con el prototipo de planta piloto	8
XIII.	Condiciones del agua para la corrida con el prototipo de planta piloto	80
XIV.	Resultados del refinamiento de Rietveld de la muestra preparada con el prototipo de planta piloto.	83
XV.	Reactivos y cantidades de los mismos necesarios para una corrida en la planta piloto	83
XVI.	Condiciones del agua para la corrida en la planta piloto	84
XVII.	Resultados del refinamiento de Rietveld de la muestra preparada en la planta piloto.	87
XVIII.	Resumen de resultados a nivel laboratorio, banco y planta piloto	90

Agradecimientos.

A mi esposa e hija por su gran apoyo que me brindaron para llevar a cabo este proyecto.

Mi agradecimiento a mis asesores Dr. Jesús González Hernández y Dr. Facundo Ruiz por permitirme trabajar con ellos y lograr llevar a cabo este trabajo de tesis, por todo el apoyo que me brindaron, por su entrega y sobre todo al Dr. Facundo por la inmensa paciencia que me tuvo.

A mis grandes amigos el Dr. Elpidio Morales Sánchez y el Dr. Guillermo Enrique Acosta González por su apoyo incondicional en el desarrollo de este proyecto de tesis.

Al Dr. Gabriel Martínez Castañon, Dra. Nereyda Niño Martínez, Dra. María Eugenia Noriega Treviño, L.I.E. José Ángel de la Cruz Mendoza, Dr. Gerardo Ortega Zarzosa por el apoyo que me brindaron.

Al personal del CIDESI de Querétaro por su apoyo y dedicación en el desarrollo de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el apoyo económico prestado para la realización de este trabajo.

Resumen

En esta tesis se describe una metodología para sintetizar nanopartículas de cobre por el método de vía húmeda, con presencia de compuestos quelatantes como la etilendiamina y un agente reductor como el borohidruro de sodio, la síntesis se desarrollo a nivel laboratorio, se escalo el proceso de síntesis a nivel banco y finalmente a nivel planta piloto. Se describe el diseño, la construcción y la puesta en operación de una planta piloto para la producción de éstas nanopartículas. Así como la determinación y validación de los parámetros más importantes para controlar el tamaño de las nanopartículas, su morfología, el rendimiento de la reacción y su recuperación como pasta o polvo seco. También se presentan datos de la caracterización del producto usando UV-vis, TEM, DRX, TGA y DLS en cada una de las etapas del proceso, para comprobar que se conserva, la distribución de tamaño, pureza, morfología y otras propiedades deseadas en el producto.

El objetivo general del proyecto es: encontrar un método de síntesis, para producir cobre nanométrico en solución acuosa, a nivel laboratorio, implementar las técnicas de síntesis necesarias que permitan escalar el proceso a nivel banco y finalmente a nivel planta piloto.

Diseñar un reactor, contribuir en su construcción y ponerlo en operación para la producción de cobre nanométrico, en la planta piloto.

Los problemas a resolver en esta investigación fueron encontrar primeramente a nivel de laboratorio, la manera de controlar la forma y tamaño de las nanopartículas de cobre obtenidas, que el porcentaje de óxido formado durante la síntesis sea el más bajo posible, la forma adecuada de recuperarlo, lavarlo y almacenarlo con la finalidad de que mantenga sus características por tiempo prolongado. Enseguida, la forma de ajustar el método para escalarlo a nivel de banco y finalmente a planta piloto.

Abstract

This thesis describes a methodology to synthesize copper nanoparticles using the wet method, with the presence of chelating compounds such as ethylenediamine and a reducing agent such as sodium borohydride, the synthesis was carried out in at laboratory level. The synthesis process was then scaled up to bank level and finally to pilot plant level. The design, construction and setting up of a pilot plant for the production of these nanoparticles are described. The determination and validation of the most important parameters to control the size of nanoparticles, their morphology, the yield of the reaction and recovery as pasta or dry powder are also described. Data is also presented for the characterization of the product using UV-vis, TEM, XRD, TGA and DLS in each of the stages, to verify that it retains, size distribution, purity, morphology and other desirable properties.

The overall project objective is to find a synthesis method to produce Nanometric copper in aqueous solution at laboratory level, implement the necessary synthesis and techniques that make it possible to scale the process up to bench and then to pilot plant level.

Design a reactor; contribute to its construction and putting it into operation for the production of Nano scale copper in the pilot plant.

The problems to be resolved in this research were first to find out how to control the shape and size of the copper nanoparticles obtained, ensure that the percentage of oxide formed during the synthesis was the lowest possible, the proper way to recover, wash it and store it in order to maintain their characteristics for a long time and finally, how to adjust the method to scale up to bank and finally to pilot plant level.

I.- Introducción

Las nanopartículas metálicas y semiconductoras han sido el foco de atención en las décadas recientes debido a las propiedades físicas y químicas que adquieren por su forma y tamaño nanométrico. Las propiedades atómicas de un material en particular pueden diferir considerablemente de las de estado sólido en bulto (Juh Tzeng Lue, 2007).

Los metales constituyen un amplio campo de catalizadores, y en ellos el área superficial es un factor crítico en la catálisis, nanopartículas metálicas con una área superficial muy grande con respecto a su volumen están siendo intensamente estudiadas (Didier Astruc, 2008). Entre ellos, el cobre y sus aleaciones en tamaño nanométrico han sido ampliamente aplicados, en catálisis (por ejemplo catálisis para la desintoxicación de gases) (Cun Wen, et al., 2010). El control del tamaño, forma, y propiedades superficiales de las nanopartículas es crucial para el uso de catalizadores base cobre. Las nanopartículas de cobre están también siendo consideradas como una alternativa de las nanopartículas de oro, plata y paladio en varias áreas, tales como conductividad térmica, y microelectrónica (Eastman et al. 2001). En la microfabricación de conductores, tales como electrodos y líneas conductoras (C.P. Wong, 2007; Stephane Cuenot, 2004). La tecnología de impresión por inyección de tinta es recientemente aplicada como una alternativa de la tradicional litográfica. Rápidamente, metales nobles como el oro y la plata han sido utilizados en pinturas altamente conductoras en equipos electrónicos. Considerando el alto costo de estos metales, el cobre puede ser utilizado como una alternativa barata como material conductor. (C.P. Wong, 2007; Stephane Cuenot, 2004).

Las nanopartículas exhiben muchas propiedades únicas, por lo cual son intensamente estudiados en numerosos campos de la investigación. Por ejemplo, tienen una muy alta relación de su área superficial a su volumen comparado con el material en bulto. A temperatura ambiente la súper plasticidad en metales

nanocristalinos facilitando el proceso de fabricación para la producción de componentes con formas complejas. Las nanopartículas pueden también aumentar la resistencia de los materiales compuestos. Además, las nanopartículas muestran el efecto de confinamiento cuántico que es la base para el desarrollo en equipos de alta tecnología.

El cobre tiene aplicaciones antimicrobiales al igual que la plata pero aun cuando las nanopartículas de cobre no son efectivas como la de la plata, la ventaja principal es que el costo de las nanopartículas de cobre es mucho menor, además al tener tamaño nanométrico se espera que mejore las propiedades antimicrobiales de manera muy importante, dándole por lo tanto un valor agregado. Esto puede hacer las nanopartículas de cobre un producto de gran importancia en la industria de los plásticos, de la tinta (Alexander et. al 2011), del papel, de las pinturas etc.

Algunos métodos de síntesis actuales a nivel de laboratorio usan principalmente procesos en la fase de vapor a alta temperatura, tal como, evaporación térmica o plasma térmico (Hulyu y col., 2010). Aún cuando a través de estos métodos el proceso para sintetizar cobre y otros metales es muy sencillo, la superficie de las partículas de cobre sintetizadas no pueden ser tratadas con un agente dispersante orgánico. Así, los resultados de la redispersión son muy bajos y no pueden ser usados como nanopartículas. También las altas temperaturas de la fase de vapor pueden sintetizar tamaños de partículas muy grandes y muy polidispersas.

Recientemente, se han usado métodos para sintetizar nanopartículas de cobre en solución acuosa. En el caso de los sistemas acuosos, el método incluye el uso de micelas (Julian Eastoe y col. 2006).

Existen numerosos métodos para obtener nanopartículas metálicas de Ag, Cu, Pt, Fe, etc, utilizando extractos de plantas y extractos de especies (Monalisa Pattanayak, and P. L. Nayak).

Así mismo existen síntesis de nanopartículas como Ag, Au, Pt etc utilizando citrato de sodio, ácido tánico (C. A. dos S. Pegoraro, R. A. Oliveira, M. M. Seckler, Martínez Castañón Gabriel)

En el presente trabajo se propuso un método químico para la obtención de nanopartículas de cobre por precipitación en vía húmeda de una sal de cobre siendo sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) como precursor. Utilizando un agente quelante que sirva también como surfactante para evitar la aglomeración de las nanopartículas, proponiéndose dos agentes quelante: el extracto de soya texturizada y la etilendiamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) y como agente reductor en ambos casos el borohidruro de sodio (NaBH_4),

Los materiales obtenidos se caracterizaron por espectroscopía UV-vis para determinar el plasmon característico de las nanopartículas de cobre, difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases presentes, parámetros de red y tamaño de cristalito. Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) se observó la morfología y distribución de tamaño de las nanopartículas de cobre. Otra técnica utilizada para determinar el tamaño promedio de las partículas y su distribución de tamaño fue la de Escaneo Dinámico de Luz (DLS). Por último se realizó un Análisis Termogravimétrico para determinar la cantidad de agua presente en la muestra, presencia de orgánicos y reacciones posibles.

1.1 OBJETIVO, HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN.

1.1.1. Hipótesis

Mediante la síntesis por vía húmeda, controlando parámetros de síntesis como el pH, velocidad de agitación, velocidad de adición de precursores y usando un agente quelante es posible obtener nanopartículas de cobre con morfología esférica, tamaño menor de 100 nm, dispersables y escalable hasta nivel piloto.

1.1.2. Objetivo general

Obtener nanopartículas de cobre con morfología esférica, tamaño menor de 100 nm, estables, dispersables y escalable a nivel piloto mediante novedosa ruta química.

1.1.3. Objetivos particulares

- ❖ Desarrollar un método para sintetizar nanopartículas de cobre con morfología esférica y con tamaño de partícula menor de 100 nm.
- ❖ Validar la metodología desarrollada a nivel de laboratorio para la producción de las nanopartículas a nivel de planta piloto.
- ❖ El método de síntesis de nanopartículas de cobre debe ser de bajo costo y escalable a nivel piloto.

1.1.4. Justificación

La producción de nanopartículas es de gran interés en la actualidad por la gran demanda que están teniendo en sus diferentes aplicaciones industriales.

Los métodos de producción actuales a nivel laboratorio usan reacciones a la fase de vapor a alta temperatura, tal como, evaporación térmica o plasma térmico, reacciones en miscelas, reacciones con gases presurizados.

La plata nanométrica es considerado desde hace mucho tiempo el antibacterial más eficiente, el cobre no es tan eficiente como la plata nanométrica pero tiene muchas aplicaciones posibles, además su costo es menor al de la plata, por lo que, es conveniente contar con una síntesis amigable con el ambiente. Así mismo es importante que la síntesis sea sencilla y eficiente.

II. ANTECEDENTES

2.1. Materiales nanométricos

Un material con partículas del tamaño micrométrico aún presenta propiedades similares al del sólido volumétrico, en los nanomateriales debido a su tamaño reducido a menos de 100 nm, sus propiedades difieren en gran medida (El-Sayed, 2001). En la actualidad se ha sintetizado una gran variedad de materiales nanométricos con diferente morfología (esférica, cúbica, filamento, nanotubo, placa etc.) y se consideran nanométricos si al menos una de sus dimensiones (largo, ancho o espesor) se encuentra en el rango entre 1nm y 100 nm. Considerando lo anterior los nanomateriales se pueden clasificar como:

- Materiales de dimensión cero: en estos las tres dimensiones se ubican en el rango nanométrico, a esta corresponden las nanopartículas.
- Materiales de dimensión 1: dos dimensiones se encuentran en el rango nanométrico y otra fuera de el. Tal es el caso de nanotubos y nanoalambres. (Murphy y col. 2006)
- Materiales de dimensión 2: una de sus dimensiones se encuentran en el rango nanométrico y dos fuera de el.
- Materiales de dimensión 3: las tres dimensiones se encuentran fuera del rango nanométrico. (Dara Van Gough,2009)

Además, los efectos de superficie en los nanomateriales son de gran importancia, ya que se tiene un incremento notable en el área superficial por unidad de volumen y en las energías libres superficiales en comparación a los sólidos volumétricos. El incremento en la energía libre superficial afecta propiedades como temperatura de fusión y reactividad química (Stephane Cuenot, 2004).

2.2. Usos del cobre y sus aplicaciones

Con lo que respecta al cobre también tiene propiedades antimicrobianas, por lo que se puede utilizar como fungicida, medicinas antimicrobianas, productos de higiene oral, aparatos médicos higiénicos y antisépticos.

Definición de las propiedades antimicrobianas del cobre:

Bacteriostático/Honguistático: un agente “estático” inhibe el crecimiento microbiano limitando el crecimiento de bacterias y hongos patógenos y además, los puede inactivar.

Antimicrobiano: Una sustancia “antimicrobiana” química y física puede prevenir el crecimiento microbiano ya por acción estática o por la muerte de los microbios.

Bactericida/Honguicida: Un agente “cidal”, ya sea que daña un microorganismo en bajas concentraciones y/o reduce el tiempo de contacto por lo que cesa su función normal. Como agente daña un microorganismo sub letalmente, la total inactividad es función equivalente a matar al organismo (0% de supervivencia).

Los hongos, bacterias, levaduras y virus inactivados por el cobre son:

1) HONGOS.- *Actinomucor elegans*, *Aspergillus Níger*, *Penicillium chrysogenum*, *Rhizopus niveus*. (Gordon A.S., Howell L.D. , Harewood V. and Can J. Microbial 40(5) 408-411 (1994)) (William J.L. et. al., appl. Environ. Microbiol, 59(8), 2531-37 (1993)).

2) BACTERIAS.- *Compylobacter jejuni*, *Proteus*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus* grupo D y *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacterium lineus*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus Subtilis*, *Brevibacterium erythrogenes*, *Tubercle bacillus*, *Achromobacter fischeri*, *Photobacterium phosphoreum*. (Gordon A.S.,

Howell L.D. , Harewood V. and Can J. Microbiol 40(5) 408-411 (1994)) (William J.L. et. al., appl. Environ. Microbiol, 59(8), 2531-37 (1993)).

3) VIRUS.- Polivirus, rotavirus. (Gordon A.S., Howell L.D. , Harewood V. and Can J. Microbiol 40(5) 408-411 (1994)) (William J.L. et. al., appl. Environ. Microbiol, 59(8), 2531-37 (1993)).

Aplicaciones actuales del cobre

- Agricultura.- Como fungicida. Se utiliza el sulfato de cobre para inhibir el crecimiento de hongos en las semillas.
- Herraduras de caballo.- Para evitar la proliferación de hongos que corroen sus cascos, y por ende, su movilidad y vida útil.
- Formulaciones higiénicas para instrumentación medica. La solución de cloruro de cobre inhibe el Bacillus subtilis, por lo que, se utiliza para esterilizar instrumentación medica.
- Productos de consumos. Productos higiénicos como anti placa bacteriana y en pastas dentales. En refrigeradores para evitar el crecimiento de bacterias y algas.

2.3. Propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas.

Un aspecto interesante de las nanopartículas metálicas es que sus propiedades ópticas dependen fuertemente del tamaño y forma de la partícula. Como un ejemplo, El oro en bulto refleja una luz amarillenta, pero en películas delgadas se ve azul por transmisión. Este color azul cambia a naranja cuando el tamaño de la partícula decrece a 3 nm. Esto efectos son el resultado de cambios en el plasmon de resonancia en la superficie (T. Klar, M. Perner, S. Grosse, 1996), la frecuencia a la cual oscilan los electrones de conducción es la respuesta a una alternancia del campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente. Sin embargo, solo los metales con electrones libres tales como Au, Ag, Cu, y metales alcalinos tienen

plasmon en el espectro visible, los cuales causan tales colores intensos (Jack J. Mock, 2003). La longitud de onda de oscilación depende de varios factores, incluyendo el tamaño de partícula y forma y la naturaleza del medio en que se encuentren (Mulvaney 1996). La distancia promedio entre las nanopartículas metálicas vecinas es también importante. Por consiguiente, el espectro característico de partículas aisladas es diferente de nanopartículas estrechamente cercas. Estas propiedades ópticas lineales de las nanopartículas metálicas también se pueden usar en sensores y filtros ópticos (Li Zeng, 2006). El cobre nanométrico tiene una banda de absorción en 550 nm. Las nanopartículas de cobre al tener una capa de óxido cuproso (Cu_2O) en su superficie provoca un corrimiento en el valor plasmon que puede llegar hasta 720 nm que corresponde al pico de excitación del óxido cuproso puro (Oviedo Peña, 2011).

2.4. Mecanismos de nucleación y crecimiento.

La formación de núcleos y el sucesivo crecimiento, son dos procesos independientes en que se basa la síntesis de las nanopartículas y son los principales responsables de los cambios en parámetros como estructura, forma, tamaño y composición y consecuentemente, en las propiedades ópticas, térmicas, electrónicas y catalíticas de nanoestructuras.

En la siguiente figura 1 se muestra el mecanismo propuesto por Turkevich para la formación gradual de nanoclústeres basado en la nucleación, crecimiento y aglomeración, lo cual ocurre en diferentes etapas como se muestra en la figura 1.

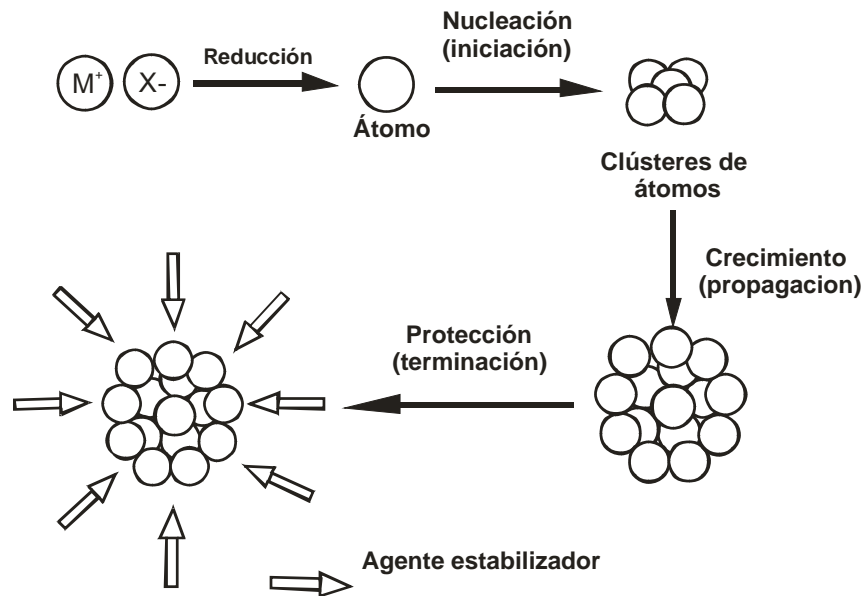


Figura 1.- Etapas de nucleación y crecimiento de Turkevich.

El mecanismo se basa en primer lugar en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico cerovalente. Estos chocan en la solución con átomos de metal (0) o con "sub-clústeres" que ya se han unido para formar un núcleo estable. A continuación estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos o clústeres cuyo crecimiento continuara mientras existan átomos, formándose así la partícula. Sin embargo, los coloides sólo son estables cinéticamente, por esta razón es necesario estabilizar las partículas. Inmediatamente, la partícula se envuelve de moléculas estabilizadoras en su superficie y de esta manera se previene su aglomeración.

Para partículas metálicas, la nucleación es el resultado de una compleja interacción de factores como la diferencia entre los potenciales redox de la sal metálica y el agente reductor, y las condiciones de reacción incluyendo la velocidad de adición, la temperatura de reacción e incluso la velocidad de agitación. Para lograr una muestra monodispersa, la etapa de nucleación, debe estar completa antes de que comience la etapa de crecimiento. (LaMer y Dinegar)

La velocidad de nucleación y crecimiento son determinadas principalmente por la probabilidad de choques entre:

- Átomo-átomo
- Átomo- núcleo
- Núcleo-núcleo

La primera es la responsable de la etapa de nucleación y las otras dos del crecimiento. Por regla general, los tiempos de nucleación cortos son los que favorecen la formación de partículas monodispersas. Esto significa que si la velocidad de reducción es muy alta de tal manera que casi todos los iones son reducidos antes de la formación de los núcleos y así las probabilidades de choques átomo-átomo es mucho mayor que las otras dos.

Si la etapa de nucleación y de crecimiento se empalman, entonces el resultado es una amplia distribución de tamaño. Además, se puede tener el proceso de maduración de Oswald provocando la desaparición de partículas pequeñas y el aumento de las más grandes, figura 2.

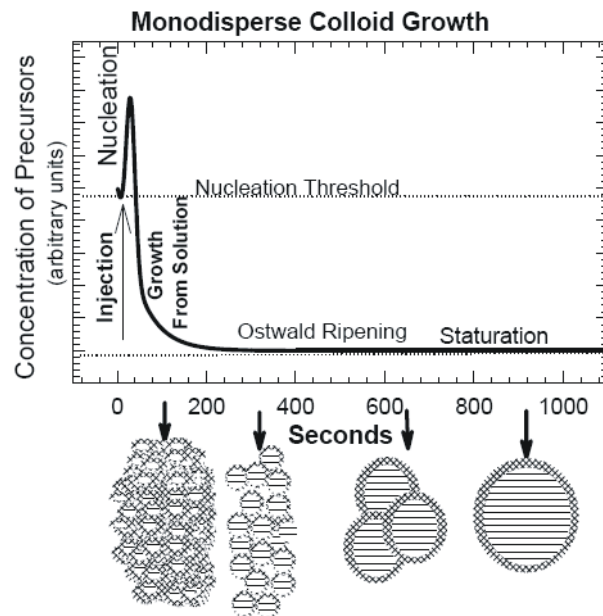


Figura 2.- Nucleación y crecimiento.

En la práctica, la forma más eficaz de garantizar que la nucleación quede separada de la etapa de crecimiento es la rápida inyección de agentes reductores fuertes como hidruros de sales metálicas. (Corain, B, Schid G, and Toshima, N. 2008)

2.5. Influencia de los agentes reductores.

Una fuerte reacción reductora promueve una velocidad de reacción rápida y favorece la formación de nanopartículas pequeñas. Un agente reductor débil induce una reacción lenta y favorece la formación de partículas grandes. Existe una gran variedad de agentes reductores que pueden ser usados, entre ellos se encuentran los alcoholes, borohidruros ya sea de sodio o de potasio, citrato de sodio, etc. (Wolfe, E. G, and Coskren, T.D.,1965)

2.6. Agentes quelantes.

La quelatación es la habilidad de un compuesto químico a formar una estructura en anillo con un ión metálico resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original.

Los metales de transición tienen una tendencia a formar compuestos de coordinación o quelatos, por disponer de orbitales vacíos de baja energía que pueden aceptar con facilidad pares de electrones. Otro factor que favorece la formación de complejos de los elementos de transición es la especial distribución de las energías relativas de los orbitales de valencia de estos elementos lo que posibilita una fácil hibridación.

Los iones metálicos existen en solución en una forma altamente hidratada; esto es rodeados por moléculas de agua. Por ejemplo el cobre (2+) está hidratado con cuatro moléculas de agua. Otros metales pueden tener más o menos moléculas de agua rodeándolos. Al remplazo de estas moléculas de agua por una molécula

de un agente quelante forma una estructura compleja en forma de anillo, a esto se le llama quelatación. A la molécula que reemplaza el agua se le llama “Ligando”. Se puede formar un anillo o se pueden formar varios anillos dependiendo del número de coordinación del metal. El número de coordinación corresponde al número de sitios del ligando que puede formar uniones de coordinación. Un ligando con dos sitios se llama bidentado, un ligando con 3 sitios se llama tridentado y así sucesivamente. Ejemplo de ligandos son: el ácido Cítrico, ácido Málico, ácido Tartárico, ácido Glucónico, ácido Láctico, ácido Acético, ácido Nitrilo-Tri-Acético (NTA), ácido Etilen-Diamino-Tetra-Acético (EDTA), ácido Tri-Poli-Fosfórico (TTPA), Etilendiamina (En). Hay muchos otros ligandos pero estos son los más importantes. Muchos otros compuestos químicos como los ácidos húmicos, ácidos lignosulfónicos, poliflavonoides, algunos aminoácidos, algunos polisacáridos, y algunos polialcoholes tienen propiedades quelantes.

Solo los metales con una valencia igual o superior a +2 forman quelatos en presencia de ligandos. Los iones metálicos con valencia +1 no forman quelatos sino sales con el ligando como anión o un complejo monodentado sin estructura de anillo. (Fred Basolo and Ronald Johnson, 1978)

En este trabajo de tesis utilice como agentes quelantes el extracto de soya texturizada y la etilendiamina, por varias razones:

- Forman un quelato de cobre estable.
- Se puede trabajar en pH neutro.
- Forma una capa orgánica en la superficie de la partícula evitando la aglomeración de las partículas.

2.7. Contenido en la soya.

Aminoácidos (AA): El porotito de soja (*Glycine max*) proporciona proteínas de alto valor biológico y los 8 *aminoácidos esenciales* (aminoácidos que el cuerpo humano no puede sintetizar y por lo que debemos recurrir a obtenerlos

directamente de los alimentos): *fenilalanina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, treonina, triptófano y valina*. También posee una buena proporción de los otros 12 aminoácidos denominados esenciales. La FAO (Organización de la Agricultura y Alimentación, ONU) y la OMS (Organización Mundial de la Salud, ONU) le han conferido a la soya la calificación de PDCAAS 1, valor máximo que puede alcanzar un alimento proteico, por su contenido de aminoácidos necesarios para el crecimiento., tabla I.

Tabla I.- Porcentaje de aminoácidos / 100 gramos de proteína

Aminoácido	Porcentaje
Triptófano	1,01
Lisina	5,05
Histidina	1,16
Arginina	10,95
Ácido aspártico	13,95
Treonina	6,88
Serina	4,19
Ácido Glutámico	18,53
Prolina	5,61
Glicina	3,52
Alanina	2,84
Valina	5,08
Metionina	0,92
Isoleucina	4,77
Leucina	8,13
Tirosina	1,68
Fenilalanina	4,21

Vitaminas: La soya también es rica en vitaminas, especialmente del complejo B: *vitamina B1 (tiamina), B2 (riboflavina), B3 (niacina), ácido fólico*. También posee 2 notables denominados vitaminoideos lopotrópicos del complejo B, colina e inositol, útiles para la emulsión de las grasas, formación de la membrana celular y para el control de un buen nivel del colesterol en la sangre. Contiene también vitaminas liposolubles como las vitaminas A, E y K, tabla II.

Tabla II.- Perfil de Vitaminas en 100 gr:

VITAMINA	CANTIDAD
A	1.500 UI
D	400 UI
E	2 UI
B1	0,5 mg
B2	0,8 mg
PP	9,0 mg
B12	0,9 mg
C	20,0 mg
Ácido fólico	100 mcg

La tabla III muestra la cantidad de minerales que contiene.

Tabla III.- Perfil de Minerales en 100 gr:

Elemento	Cantidad (mg)
Calcio	400,0
Fósforo	200,0
Hierro	5,0
Yodo	0,1 mg

Otros nutrientes: Además la soya posee un interesante contenido de isoflavonas (fitoestrógenos), estudiadas actualmente por sus propiedades anti-cancerígenas, sus funciones anti-oxidantes, y un rol en la mejoría de la mineralización ósea, tabla IV.

Tabla IV.- Perfil de otros parámetros en 100gr

	Cantidad (gramos)
Proteínas	30,0
Aceites	26,0
Fibras	0,5
Cenizas	5,0
Carbohidratos	35,5
Humedad	3,0

Los aminoácidos y vitaminas pueden servir como agentes quelantes de metales, además, algunas compañías que producen alimentos de soya y en su proceso es necesario cocer la soya y como subproducto se obtiene un licor madre rico en proteínas, vitaminas, minerales etc., por estas razones y con la finalidad de obtener un proceso no contaminante utilizando un agente quelante natural decidí utilizar un extracto de soya para sintetizar nanopartículas de cobre.

2.8. Etilendiamina

La etilendiamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) se utiliza como ligando quelante. Es un ligando bidentado que utiliza el par de electrones que hay en cada nitrógeno para quelar cationes metálicos.

Algunas de las propiedades físicas más importantes de la etilendiamina se enlistan a continuación.

- Líquido incoloro
- Miscible con agua
- Densidad a 20°C: 0,898
- Índice de refracción a 20°C: 1,454
- Punto de fusión: 8,5°C
- Punto de ebullición: 116,5°C
- Punto de inflamación: 34°C
- Temperatura de autoignición: 385°C

En el apéndice B se puede consultar la ficha de seguridad de la etilendiamina.

La finalidad de obtener la etilendiamina como agente quelante es porque forma un quelato muy estable de cobre y además puede servir como agente surfactante al final de la síntesis de las nanopartículas impidiendo su aglomeración.

2.9. Borohidruro de sodio

El borohidruro de sodio es un agente reductor inorgánico fuerte (Kamat, 2002; Wei y col., 2005) debido a que sus enlaces moleculares son débiles, lo que le facilita donar electrones. Es soluble en agua y tiene las siguientes características:

- 1 mol de NaBH_4 puede proveer hasta 8 moles de electrones, debido a que tiene un bajo peso equivalente de 4.75 g/mol e^- .
- Tiene un alto poder reductor, su potencial reductor es -1.24 V vs. ENH a pH 14, disminuyendo a -0.48 V a pH 0.
- La reacción redox del NaBH_4 puede llevarse cabo en diferentes medios, tales como agua y solventes orgánicos, y bajo condiciones ácidas, neutras y alcalinas.

La figura 3 muestra la estructura molecular del borohidruro de sodio NaBH_4 .

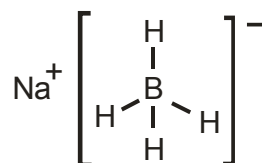


Figura 3.- Estructura molecular del borohidruro de sodio (NaBH_4)

La hidrólisis del borohidruro depende de la cantidad de agua durante la reacción, teniéndose las siguientes posibilidades: (Bernard and Laetitia, 2006)

i) Si la cantidad de agua es únicamente la estequiométrica, los productos de la hidrólisis son:



ii) Si la cantidad de agua es mayor por ejemplo 4 moles de agua, los productos de la hidrólisis son:



2.10. Reacciones de síntesis de cobre utilizadas en este trabajo.

En este trabajo se ha usado el método de reducción en vía húmeda para sintetizar las nanopartículas de cobre. El proceso total consta de dos reacciones:

i) Formación de un quelato de cobre utilizando extracto de soya texturizado como agente quelatante y una sal de cobre siendo preferentemente sulfato de cobre.

ii) Reducción del cobre utilizando el borohidruro de sodio como agente reductor.

Las reacciones en forma general son:

La primera reacción que se realiza es la formación del complejo de cobre-etilendiamina, para la cual se debe disolver el sulfato de cobre en agua, agitando constantemente y en seguida agregar la etilendiamina, manteniendo la agitación por unos minutos para homogenizar la solución. En forma general la reacción es:



Dependiendo del pH de la solución la etilendiamina (1,2-diaminoetano) puede ionizarse en tres formas diferentes en solución acuosa: $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (H_2En^{2+} , predominando por debajo de pH 6.848), $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (HEN^+) y $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (En , predominando por encima de pH 9.928). En estado neutro, forma complejos solubles tanto con el cobre (I) y el cobre (II) formando iones: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^{2+}$, $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)^+$, y $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^+$. Estas especies las designaremos como CuEn^{2+} , CuEn_2^{2+} , CuOHEn^+ y CuEn_2^+ , respectivamente. (Serdan and Fiona, 2002)

En la figura 4 se muestra un diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-etilendiamina-agua. (Serdan and Fiona, 2002)

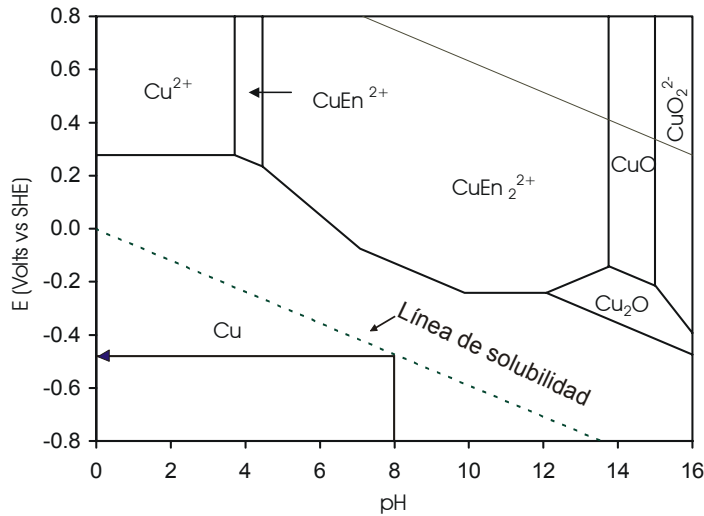
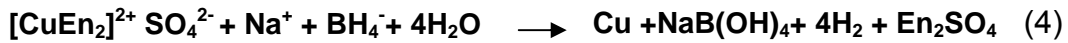


Figura 4.- Diagrama Potencial-pH para el sistema cobre-agua-etilendiamina, a 25°C y 1 atm. Concentración etilendiamina 10^{-3} M y de cobre 10^{-2} M

La segunda reacción es la reducción del cobre utilizando borohidruro de sodio como agente reductor la reacción general es de la forma:



Las fuerzas de repulsión hacen que se separen las nanopartículas de cobre con la absorción del ión borohidruro, como se muestra en la figura 5. (Sally et al. 2007)

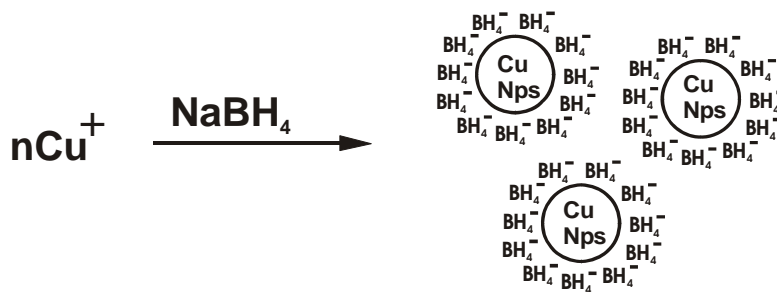


Figura 5.- Repulsión de las nanopartículas de cobre

2.11. Oxidación de las nanopartículas de cobre durante la síntesis

Aunque el cobre es uno de los materiales más ampliamente usado en varias aplicaciones, su síntesis en tamaños nanométricos requiere ciertos cuidados debido a su alta tenencia a oxidarse. En comparación al oro y la plata, el cobre es extremadamente sensible al aire, y las fases de óxido de cobre son las más estables termodinámicamente (Jeong et al. 2008). Por lo tanto, la formación de una capa de óxido en la superficie de las nanopartículas de cobre es inevitable. La presencia de óxidos de cobre sobre la superficie de las nanopartículas no es muy deseable en muchas industrias, tales como electrónica que cuenta con el cobre como una alternativa barata. La conductividad eléctrica de las nanopartículas de cobre decrece dramáticamente si contiene las fases de óxidos. Uno puede encontrar en la literatura métodos para obtener nanopartículas de cobre puro para lo cual utilizan atmosfera inerte durante sus síntesis (Chen y Sommers 2001; Salzemann et al. 2004). Khanna et al. (2007) describe su síntesis de nanopartículas puras de cobre por la reducción de una sal de cobre con sulfoxilato formaldehído de sodio (SFS) en presencia de un ácido carboxílico o sus sales como surfactante. Sin embargo, ellos no investigaron la estabilidad de las nanopartículas preparadas después de ser expuestas al aire por varios días. Por otra parte, no es claro el mecanismo por el cual el ácido carboxílico previene la oxidación, cuando, en contraste, un polímero protector tal como Poly(vinyl alcohol) resulta en la formación de una mezcla de Cu_2O y Cu bajo las mismas condiciones experimentales.

Otra opción es controlar el espesor de la capa de óxido. Esta técnica de preparación, fue introducida por Jeong *et al.* (2008), reduciendo la oxidación superficial durante la síntesis de las nanopartículas de cobre usando un agente capante polimérico, el cual provee un gran control sobre el espesor de esta capa dependiendo del peso molecular del polímero. Polímeros con alto peso molecular

forman una capa más compacta en la superficie de la nanopartícula de cobre, y por lo tanto, la capa de óxido que se forma es más delgada.

En este trabajo se eliminó la parte del oxígeno disuelto en el agua utilizada en la síntesis burbujeando nitrógeno gaseoso (otra forma es mantener a temperatura de ebullición el agua durante 10 minutos) y guardar en un recipiente para que se enfríe, así mismo se espera que el extracto de soya texturizada forma una capa orgánica en la superficie que evite su oxidación después de su recuperación con la finalidad de disminuir el porcentaje de óxido cuproso formado durante la reacción y durante su almacenaje. Después de realizada la síntesis se recuperó inmediatamente el producto y se lavó tres veces utilizando etanol al 96%, se dejó secar al ambiente y se guardó en un recipiente cerrado. La caracterización de este producto se discute más adelante en el Capítulo 3.

2.12. Recuperación y almacenaje de las nanopartículas.

Lo ideal es recuperar el producto por filtración y lavar mínimo tres veces utilizando algún solvente exento de oxígeno, como pueden ser acetona, alcohol metílico, alcohol etílico. Utilizándose en este trabajo alcohol etílico al 96% debido a que se puede conseguir de grado industrial a bajo costo. Después de lavarlo dejarlo secar al ambiente extendiéndolo para facilitar su secado y en seguida guardarlo en un recipiente cerrado.

2.13. Estado del arte

Las nanopartículas de cobre han sido sintetizadas por diferentes técnicas, típicamente categorizadas como procesos físicos y químicas (Siegel et al. 1999). Métodos físicos, tales como irradiación protónica, ablación láser (Yeh et al. 1999), deposición de vapor al vacío (Jong Seok Jeong, 2003), y métodos de radiación (Joshi et al. 1998) son capaces de producir un amplio rango de nanopartículas metálicas, los cuales requieren pequeñas modificaciones para producir cada material, sin embargo, la calidad de las partículas producidas no es muy alta en comparación a los métodos de síntesis química. Estos métodos físicos usualmente requieren un sistema de vacío muy caro para generar el plasma.

En las técnicas de síntesis química, podemos controlar el crecimiento y ensamble de las nanopartículas metálicas optimizando los parámetros de reacción, tales como temperatura, la concentración de surfactantes, agentes capantes, solventes y precursores (Xie et al. 2004). Así, las nanopartículas sintetizadas tendrán una estrecha distribución de tamaños. Algunos métodos son apropiados solo a escala de laboratorio debido a que su escalamiento no es económicamente considerable. Técnicas de microemulsión coloidales (Nafiseh Dadgostar, 2008), reducción sonoquímica (Kenneth et al. 1996), y reducción química (Zhang Qiu-li, 2009) son ejemplos de síntesis química.

Las secciones siguientes detallan las técnicas de síntesis química antes mencionada.

2.13.1. Deposición de vapor al vacío (D V V)

Debido a la alta conductividad eléctrica, los alambres de cobre son los más comúnmente usados en varias aplicaciones electrónicas, para interconectar circuitos electrónicos. Como el tamaño de los dispositivos electrónicos decrece rápidamente, los nanotubos y nanoalambres de cobre pueden jugar un rol esencial en las futuras generaciones de los nanodispositivos electrónicos. Hasta ahora, nanotubos de cobre han sido sintetizados por reducción de compuestos de cobre (Susan Huang, 2005) y por deposición electroquímica (Molares et al. 2001a, Molares et al. 2001b). La principal desventaja de estos métodos son el bajo rendimiento y la producción de nanopartículas defectuosas. Los pioneros en la deposición de vapores al vacío (V V D) fueron Liu y Bando (2003), su procedimiento consistía en un método de una sola etapa que solo involucraba la generación de vapores de cobre y su re-deposición sobre algún sustrato a presiones muy bajas o condiciones de vacío. Los nanotubos y nanoalambres de cobre producidos por este método están libres de defectos y con un diámetro

uniforme. Por otra parte, estas nanopartículas pueden ser sintetizadas en grandes cantidades.

Este método fue descubierto durante una observación en un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Cuando una rejilla de cobre fue calentada usando un Gatan TEM holder. A pesar de que el punto de fusión del cobre es de 1083°C el cobre empieza a evaporarse alrededor de los 800°C bajo presiones muy bajas (Liu et al. 2002). El vapor de cobre generado se puede depositar y crecer en la forma de tubo en sustratos a relativamente baja temperatura, tal como una película de carbono amorfo en ausencia de cualquier catalizador.

Una película de carbono parece ser el sustrato más adecuado para depositar los vapores de cobre y para su re-nucleación. Este método puede ser aplicado para sintetizar nanotubos y nanoalambres de otros metales también, como la plata, oro, aleaciones e incluso semiconductores.

2.13.2. Síntesis de nanopartículas metálicas por la técnica de Microemulsión

Las técnicas de síntesis por microemulsión para producir nanopartículas metálicas fueron resumidas por Kitchens (2004).

Una emulsión se forma cuando una molécula surfactante es introducida a un sistema de dos fases líquido-líquido tal como agua y aceite. Estos dos líquidos son esencialmente inmiscibles, sin embargo, después de la adición del surfactante la tensión interfacial entre ellos disminuye y se empieza a emulsificar. Como se menciono antes, el surfactante tiene una estructura molecular amphiphilic: un grupo terminal o cabeza hidrofílica, con preferencia a un medio acuoso y una cadena hidrofóbica con preferencia a medios orgánicos. Esta característica estructural permite a los surfactantes usarse en líquidos polares y no polares tales como agua y aceite.

Lo anterior permite la formación de pequeñas gotas de agua llamadas aisladas del líquido orgánico por medio del surfactante. Estas miscelas actúan como un

pequeño microreactor lo que permite controlar el tamaño y forma de las nanopartículas (Salzemann et al. 2004). Este control requiere un mejor entendimiento de la cinética y mecanismos de reacción y el control de las propiedades físicas y termodinámicas. Este método por miscelas para la producción de nanopartículas ha sido estudiado desde los años 1900. Diferentes tipos de materiales, incluyendo nanopartículas metálicas puras (Cu, Ag, Co, Al), sulfuros metálicos (CdS, ZnS), óxidos (TiO₂, SiO₂), y varios nanocompositos, han sido producidos por este método (S. Hingorani, et al. 1993, E. N. Venkatram, 2005, Tawatchai, 2005, Dmitry , 2004).

La idea fundamental de este trabajo se basa en el concepto anterior para que la reacción de reducción de los iones de cobre se efectúe en micro volúmenes, por esta razón se utiliza en el proceso una válvula pulverizadora para inyectar la solución de borohidruro de sodio en una solución muy diluida del quelato etilendiamina-cobre, con la idea de que la formación del complejo anterior permita aislar los iones de cobre dentro de la solución y de esta manera la reacción ocurra en forma aislada dentro de la mezcla reactante.

2.13.3. Por descomposición química

Recientemente, métodos para producir nanopartículas de cobre usando descomposición térmica han sido reportados después de designar un precursor de cobre y utilizando la técnica CVD (Chemical Vaporization Descomposition) (K.R. Patent No. 10-2005-353606). Esta tiene la ventaja de que se puede sintetizar las nanopartículas de cobre por descomposición térmica a baja temperatura menor de 200°C. Sin embargo, requiere del diseño de nuevos precursores y los costos de producción son altos.

Otros métodos para preparar nanopartículas metálicas de cobre con tamaños menores que varias decenas de nanómetros es por descomposición térmica del acetato de cobre, sugerido por O'Brein et al. Este método es una descomposición

térmica (solicitud de patente estadounidense US 2008/138643 A1) de un acetato metálico tal como acetato de manganeso $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, acetato de cobre $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ en ácido oleico $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH})$, en donde el ácido oleico actúa como un solvente y un aislante molecular. En el caso de las nanopartículas metálicas de cobre, la muestra se prepara usando simultáneamente trioctilamina $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)$ lo cual fue publicado en J. Am. Chem. Soc. 2005. Estos métodos son un ejemplo del uso de la descomposición térmica en solución a alta temperatura, con la desventaja de que se forma una gran cantidad de óxido cuproso (Cu_2O).

Como métodos para preparar nanopartículas de cobre con tamaños menores que varias decenas de nanómetros, TDMA (thermal decomposition of metal acetate) (sugerido por O'Brein et al.) a sido bien conocido. Este método es una descomposición térmica de un acetato metálico tal como $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ en ácido oleico, el donde el ácido oleico actúa como un solvente y un aislante molecular. En el caso de las nanopartículas de cobre, la muestra se prepara usando simultáneamente trioctilamina lo cual fue publicado en J. Am. Chem. Soc. 2005. También, el grupo de Albert G. Nasibulin (b), 2001, publico que las partículas de cobre se pueden sintetizar utilizando la descomposición térmica de acetil acetato de cobre en oleyamine. Estos métodos son un ejemplo del uso de la descomposición térmica en solución a alta temperatura.

2.13.4. Reducción química

En contraste a los sistemas de microemulsiones, las nanopartículas son sintetizadas en una fase en la cual la sal del metal fue inicialmente disuelta. Una sal de cobre y un agente reductor son disueltos en un mismo solvente en la presencia de un estabilizador. Wang et al. (2006) reporto la síntesis de nanocubos de cobre con un tamaño en el rango de 100 ± 25 nm. Estas nanopartículas fueron producidas usando ácido ascórbico como agente reductor y Poly (vinylpyrrolidone)(PVP) como agente capante. El solvente usado durante el

procedimiento fue etilenglicol, debido a que este tiene un alto punto de ebullición ya que la temperatura de la reacción fue de 140°C. En base a estos estudios, la temperatura de reacción y aditivos son los factores que afectan la morfología de las nanopartículas de cobre. Altas temperaturas de reacción son necesarias para proveer de suficiente energía para el crecimiento de nanocubos.

El documento de solicitud de patente WO 2010/035258 A2 usa una sal órgano metálica, usando como agentes reductores fosfato diácido de sodio (NaH_2PO_4) y zinc (Zn), y un aditivo orgánico como el B-mercaptoetanol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) obteniendo nanopartículas de cobre con morfología cúbica. El inconveniente es que las nanopartículas metálicas de cobre en el producto obtenido se encuentran muy aglomeradas, además se forma mucho óxido cuproso y los precursores son muy caros.

III. METODOLOGIA DE SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE COBRE

3.1. Materiales

Como parte de los objetivos de este trabajo se plantea el uso del extracto de soya texturizada y etilendiamina como agentes quelantes de los iones de Cu^{2+} y además que sirvan como surfactantes para controlar el tamaño de las nanopartículas y evitar la formación de aglomerados. Los precursores utilizados para la síntesis son: sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) y grado industrial, etilendiamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) (Sigma-Aldrich, 75-80%), borohidruro de sodio (NaBH_4) (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), gas N_2 (Infra, 99.999%) y agua desionizada (3.73 μs).

3.2. Metodología en técnicas de caracterización.

3.2.1. Técnicas de caracterización

Las muestras obtenidas de nanopartículas de cobre en los diferentes procesos, se caracterizaron utilizando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX), dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopia Uv-vis, TGA (Análisis Termo gravimétrico).

3.2.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica se utilizó para conocer la morfología de las partículas y su tamaño.

Las imágenes de MET se obtuvieron en un microscopio marca JEOL modelo JEM 1230 a 100 KV.

La muestra se preparó dispersando 0.01 gramos de nanopartículas de cobre sintetizado en 100 ml de agua desionizada en un baño ultrasónico por 15

segundos, de esta dispersión se tomaron 50 μL , los que se depositaron sobre una rejilla (Formvar Coated 200 mesh de Cu) y se dejó evaporar al ambiente.

3.2.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se utilizó para determinar la estructura cristalina de las diferentes fases existentes en el cobre sintetizado. Los análisis de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro de rayos X marca GBC-Difftech modelo MMA, con cátodo de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) y monocromador de Ni operando a 34.2 mA y 35 kV.

Para obtener los polvos utilizados en este análisis se recuperó por filtración y se lavó tres veces utilizando alcohol etílico al 96%.

La identificación de las fases se realizó refinando el difractograma obtenido por el método de Rietveld utilizando el programa Maud asignando el sistema cristalino, parámetros de red, grupo espacial y posiciones atómicas obtenidos de la base de datos del Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences de las dos fases existentes Cu y Cu_2O .

3.2.1.3. Dispersión dinámica de luz (DLS).

El análisis de tamaño de partícula se llevó a cabo en un equipo de dispersión dinámica de luz marca Malvern modelo Zetasizer Nano ZS. Para esta prueba se dispersaron 0.001 gramos de muestra en 100 ml en agua utilizando el baño ultrasónico por 15 segundos.

Es conveniente recordar que este método da el diámetro promedio de las partículas que se encuentran en el medio, las cuales pueden ser un aglomerado de partículas pequeñas, pero que no detecta como tales el equipo.

3.2.1.4. Espectroscopía UV-VIS

El cobre nanométrico tiene una banda de absorción a los 560 nm y el del óxido cuproso (Cu₂O) a los 720 nm, en el espectro de luz, el cual fue determinado para las muestras de cobre sintetizado por los diferentes procesos utilizando un equipo marca OceanOptics Inc. Modelo S2000-UV-vis, para lo cual se prepararon muestras dispersando 0.001 gramos de la muestra en 100 ml de agua desionizada y sonicando en una bañó ultrasónico por 15 segundos.

3.2.1.5. Análisis Termo gravimétrico (TGA)

Este método de Análisis Termo gravimétrico TGA (Termo Gravimetric Analysis), detecta las transiciones térmicas que ocurren durante el calentamiento del material, lo que puede deberse a cambios de fase, evaporación, descomposición, etc., estos cambios van acompañados por una absorción o liberación de energía, así como también de una pérdida o ganancia de peso y cambios dimensionales. El equipo utilizado es un DSC, SDT Q 600.

3.2.1.6. Sonda de ultrasonido

Para descomponer los aglomerados y dispersar el producto en medio líquido se utiliza una sonda de ultrasonido marca SONICS de alta intensidad. Modelo 750 watt, programado para trabajar a una amplitud máxima del 40%.

3.2.1.7. Sensor de oxígeno disuelto en el agua.

Este sensor se utilizó para determinar la cantidad de oxígeno disuelto en el agua que se utiliza para efectuar las síntesis, utilizando un Dissolved Oxygen Meter marca AOKTON Acorn Series DO6.

3.2.1.8. Conductímetro.

El conductímetro se utilizó para determinar la conductividad del extracto de soya, el agua y de la solución del quelato de soya- cobre utilizado para la síntesis marca Myron L Comany, Tech Pro II, TPI.

IV. Síntesis de las nanopartículas de cobre

En la primera parte de este capítulo se describen las técnicas y métodos utilizados en la síntesis de las nanopartículas de cobre por vía húmeda utilizando extracto de soya texturizada como agente quelante y surfactante y en la segunda parte utilizando etilendiamina como agente quelante y surfactante.

4.1. Obtención del extracto de la soya texturizada.

Se prepararon 4 extractos de soya texturizada utilizando diferentes cantidades de soya texturizada: 1 gramo, 2 gramos, 3 gramos, 4 gramos y 5 gramos, respectivamente. El proceso consiste en colocar los gramos de soya texturizada antes mencionada en 100 ml de agua desionizada y calentar a ebullición durante 10 minutos, inmediatamente filtrar para separar el extracto de la fibra de soya y guardar inmediatamente en un recipiente herméticamente cerrado, para evitar que se oxigene ya que al mantener en ebullición durante los 10 minutos gran parte del oxígeno disuelto en el agua se elimina.

Se determina la conductividad de cada uno de los extractos utilizando un conductímetro y se determina la cantidad de oxígeno disuelto.

4.2. Síntesis de las nanopartículas de cobre utilizando extracto de soya.

Para obtener las nanopartículas de cobre se siguió el siguiente procedimiento: Un extracto de soya texturizada fue preparada usando 100 ml de agua desionizada y 3 gramos de soya texturizada la cual se calentó hasta ebullición durante 10 minutos, en seguida se filtró para eliminar toda la fibra de soya posible y se guardó en un recipiente cerrado para dejar que se enfriara. Una solución 0.5 M de CuSO_4 fue preparada; la solución se burbujeó con N_2 gaseoso durante 10 minutos con la finalidad de remover oxígeno disuelto en el agua. Para obtener el quelato de cobre- extracto de soya texturizada mezclaron 50 ml de la solución del extracto de

soya texturizada con 50 ml de la solución 0.5 M de CuSO_4 agitando durante 15 minutos utilizando una parrilla de agitación magnética. Las nanopartículas de cobre se prepararon reduciendo el ión cobre Cu^{2+} de la solución del quilato de cobre-extracto de soya con borohidruro de sodio como agente reductor para lo cual a 100 ml de solución de quelato de cobre-extracto de soya texturizada se le añadieron 10 ml de solución de borohidruro de sodio 0.1M, añadiendo por goteo y bajo una agitación constante utilizando un agitador magnético. La solución cambió de color a negro indicando la formación de las nanopartículas de cobre, se filtró para recuperar las nanopartículas de cobre y se lavó tres veces utilizando cada vez 50 ml de alcohol etílico al 96%.

El tamaño de las partículas fue determinado por medio del microscopio electrónico de transmisión (MET) y por dispersión dinámica de luz (DLS). Las fases presentes, tamaño de cristalito y parámetro de red se determinó por difracción de rayos X. La banda de absorción y el plasmon correspondiente a las nanopartículas de cobre se obtuvieron por espectroscopia UV-vis.

4.3.- A nivel de laboratorio utilizando etilendiamina

En esta segunda parte de este capítulo se describen las técnicas y métodos utilizados en la síntesis de las nanopartículas de cobre, primero a nivel de laboratorio en seguida a nivel de banco y finalmente a nivel de planta piloto utilizando etilendiamina como agente quelante y surfactante.

Es importante probar si realmente el uso de la etilendiamina como agente quelante y surfactante es significativo para obtener nanopartículas menores de 100 nm, con morfología esférica. También es necesario determinar la cantidad mínima de etilendiamina que se debe utilizar de tal manera que el tamaño de partícula y morfología no se vea afectado notablemente y además que no se formen aglomerados. Así mismo se necesita determinar la cantidad mínima de borohidruro de sodio para que el rendimiento de la reacción sea mayor del 90%.

Finalmente es necesario determinar el efecto que tiene el oxígeno disuelto en el agua sobre el producto final ya que provoca la formación de óxido cuproso.

Por lo cual el trabajo de investigación a nivel de laboratorio se desglosará en los siguientes pasos:

- ✓ Como primer paso se hará una comparación de las características finales del producto que se obtiene al realizar la síntesis utilizando etilendiamina como agente quelatante y sin utilizar ningún tipo de agente quelatante.
- ✓ Como segundo paso se determinó la cantidad mínima necesaria de etilendiamina a utilizar durante la síntesis sin que las características del producto final se vieran afectadas.
- ✓ Como tercer paso se determinó la cantidad de borohidruro de sodio mínimo necesario para obtener un rendimiento mayor del 90%.
- ✓ Como cuarto paso se analizará el efecto que tiene el oxígeno disuelto en el agua durante la síntesis sobre la cantidad de Cu y Cu₂O que se obtiene en el producto final.
- ✓ Como quinto paso se analizará el efecto de la velocidad de adición del borohidruro de sodio en el producto final.

4.3.1. Comparación del efecto sobre el producto final al utilizar etilendiamina como agente quelatante o ningún agente quelatante durante la síntesis.

Para determinar el efecto que tiene el uso de etilendiamina como agente quelatante o ningún agente quelatante durante la síntesis del cobre en su morfología, tamaño de partícula y dispersibilidad se prepararon dos muestras A y B. La muestra A contendrá etilendiamina como agente quelatante y se usará agua desionizada a la cual se removió parte del oxígeno disuelto, y la muestra B sin ningún agente quelatante usando también agua desionizada a la cual se le removió parte del oxígeno disuelto.

4.3.1.1. Síntesis de la muestra A.

A 1.2 litros de agua desionizada se le burbujea nitrógeno gaseoso durante 15 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto hasta una concentración de 2.03 ppm, guardándose al final en un recipiente cerrado. Esta agua se utilizara para preparar el quelato de etilendiamina-cobre y la solución reductora de borohidruro de sodio. La síntesis se realizó a 25 °C y pH de 8.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución en seguida se añaden 0.125 gramos de etilendiamina, manteniendo la agitación por 5 minutos más, para permitir que la formación del complejo se complete. La relación óptima en peso entre ellos se encontró que debe de ser de 1 a 20 ($W_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{en}} = 20$ siendo W peso). El pH de la solución es de 8.

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{en}/\text{NaBH}_4$ es 5:1:12 respectivamente.

Finalmente las nanopartículas de cobre se obtienen añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre, agitando a 750 rpm utilizando un agitador mecánico. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersables es muy importante que durante la síntesis la agitación sea lo más vigorosa posible mínimo 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 250 ml/min.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial electroquímico debe quedar por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix para el sistema Cobre-agua-etilendiamina (figura 2), debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

En este trabajo de tesis se recupero inmediatamente después de la síntesis el producto por filtración y se lavo tres veces utilizando 50 ml de etanol 96 % en cada lavada, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido. La muestra se caracterizó utilizando DLS, MET y rayos X.

4.3.1.2. Síntesis muestra B.

A 1.2 litros de agua desionizada se le burbujea nitrógeno gaseoso durante 15 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto hasta una concentración de 2.03 ppm, guardándose al final en un recipiente cerrado. Esta agua se utilizara para disolver el sulfato de cobre y preparar la solución reductora de borohidruro de sodio. La síntesis se realizó a 25°C y pH de 7.9.

Se prepara una solución disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua desionizada, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución.

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{en}/\text{NaBH}_4$ es 5:0:12 respectivamente.

Las nanopartículas de cobre se obtienen añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el sulfato de cobre, agitando a 750 rpm utilizando un agitador mecánico. Para obtener las nanopartículas de cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersable es muy importante que durante la síntesis la agitación sea lo más vigorosa posible, mínimo 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 250 ml/s.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial electroquímico debe quedar por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix (figura 2) para el sistema Cobre-agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

El producto se recuperó inmediatamente después de la síntesis por filtración y se lavó tres veces utilizando 50 ml de etanol 96 % en cada lavada, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido. La muestra se caracterizó utilizando DLS, MET y rayos X.

4.3.2. Efecto de la concentración de la etilendiamina en el producto final.

Para determinar la cantidad mínima de etilendiamina a utilizar de tal manera que se obtengan nanopartículas de cobre de tamaño nanométrico, morfología esférica y que el grado de aglomeramiento de las mismas en el producto final sea mínimo, se realizó la síntesis a tres concentraciones diferentes, variando la relación en peso de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a utilizar y el peso de etilendiamina utilizado. La muestra C

se obtuvo utilizando la siguiente relación en pesos: gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /gramos de etilendiamina=30. La muestra D con una relación de: gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /gramos de etilendiamina =20. La muestra E con una relación: gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /gramos de etilendiamina =10.

Las muestras se caracterizaron utilizando DLS y MET.

4.3.2.1. Síntesis de la muestra C.

A 1.2 litros de agua desionizada se le burbujea nitrógeno gaseoso durante 15 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto hasta una concentración de 2.15 ppm, guardándose al final en un recipiente cerrado. Esta agua se utilizara para preparar el quelato de etilendiamina-cobre y la solución reductora de borohidruro de sodio. La síntesis se realizó a 25°C y pH de 8.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución en seguida se añaden 0.083 gramos de etilendiamina para que la relación en peso entre ellos sea igual a 30 ($W_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{en}} = 30$ siendo W peso), manteniendo la agitación por 5 minutos más, para permitir que la formación del complejo se complete.

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua desionizada.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{en}/\text{NaBH}_4$ es 5:0.7:12 respectivamente.

La síntesis de las nanopartículas de cobre se obtienen añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre, agitando a una velocidad de 750 rpm, utilizando un agitador mecánico. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, morfología esférica, monodisperso y dispersable es muy

importante que durante la síntesis la velocidad de agitación sea de al menos 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 250 ml/min.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial electroquímico debe quedar por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix (figura 2) para el sistema Cobre-agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

El producto se recuperó inmediatamente después de la síntesis por filtración y se lavó tres veces utilizando 50 ml de etanol 96 % en cada lavada, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido.

La muestra se caracteriza utilizando DLS y MET.

4.3.2.2. Síntesis de la muestra D.

A 1.2 litros de agua desionizada se le burbujea nitrógeno gaseoso durante 15 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto hasta una concentración de 2.15 ppm, guardándose al final en un recipiente cerrado. Esta agua se utilizara para preparar el quelato de etilendiamina-cobre y la solución reductora de borohidruro de sodio. La síntesis se efectuó a 25°C y pH de 7.9.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución en seguida se añaden 0.125 gramos de etilendiamina para que la relación en peso entre ellos sea igual a 20 (W_{CuSO_4}

$5\text{CuSO}_4/W_{\text{en}} = 20$ siendo W peso), manteniendo la agitación por 5 minutos más, para permitir que la formación del complejo se complete.

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{en}/\text{NaBH}_4$ es 5:1:12 respectivamente.

Las nanopartículas de cobre se obtienen añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre, agitando a una velocidad de 750 rpm, utilizando un agitador mecánico. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersable es muy importante que durante la síntesis la velocidad de agitación sea de al menos 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 250 ml/min.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial electroquímico debe quedar por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix (figura 2) para el sistema Cobre-agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

El producto se recuperó inmediatamente después de la síntesis por filtración y se lavó tres veces utilizando 50 ml de etanol 96 % en cada lavada, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido.

La muestra se caracterizó utilizando DLS y MET.

4.3.2.3. Síntesis de la muestra E.

A 1.2 litros de agua desionizada se le burbujea nitrógeno gaseoso durante 15 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto hasta una concentración de 2.15 ppm, guardándose al final en un recipiente cerrado. Esta agua se utilizara para preparar el quelato de etilendiamina-cobre y la solución reductora de borohidruro de sodio. La síntesis se llevo a cabo a 25°C y pH de 7.8.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución en seguida se añaden 0.25 gramos de etilendiamina para que la relación en peso entre ellos sea igual a 10 ($W_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{en}} = 10$ siendo W peso), manteniendo la agitación por 5 minutos más, para permitir que la formación del complejo se complete.

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{en}/\text{NaBH}_4$ es 5:2:12 respectivamente.

Las nanopartículas de cobre se obtienen añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre, agitando a una velocidad de 750 rpm utilizando un agitador mecánico. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersable es muy importante que durante la síntesis la velocidad de agitación sea de al menos 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 250 ml/min.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial reductor queden por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix (figura 2) para el sistema Cobre-

agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

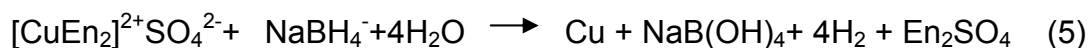
El producto se recuperó inmediatamente por filtración y se lavó tres veces utilizando 50 ml de etanol 96 % en cada lavada, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido.

La muestra se caracteriza utilizando DLS y MET.

4.3.3. Cantidad mínima de borohidruro de sodio a utilizar.

La cantidad de borohidruro a utilizar se determino en base a la estequiométrica de la reacción:



Teóricamente de acuerdo a la reacción 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reaccionan con 0.375 gramos de NaBH_4 , pero de esta manera el rendimiento real es muy bajo, aproximadamente 45%. Por lo tanto se recomienda utilizar 0.9 gramos de NaBH_4 por cada 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para obtener un rendimiento ó eficiencia de reacción por encima del 90%.

4.3.4. Efecto del oxígeno disuelto en el agua sobre el producto final.

Para comparar el efecto producido por la cantidad de oxígeno disuelto en el agua durante la síntesis, se realizara la síntesis utilizando agua a la cual se le burbujeo nitrógeno gaseoso para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto, a esta le llamaremos “muestra F” y se comparara con otra síntesis utilizando agua sin

ningún tratamiento para remover su oxígeno disuelto, la que será llamada “muestra G”.

4.3.4.1.- Síntesis de la muestra F.

A 1.2 litros de agua desionizada se le burbujea nitrógeno gaseoso durante 15 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto hasta una concentración de 2.03 ppm, guardándose al final en un recipiente cerrado. Esta agua se utilizara para preparar el quelato de etilendiamina-cobre y la solución reductora de borohidruro de sodio. La síntesis se efectuó a 25°C y pH 7.9.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución en seguida se añaden 0.125 gramos de etilendiamina, manteniendo la agitación por 5 minutos más, para permitir que la formación del complejo se complete. La relación óptima en peso entre ellos se encontró que debe de ser de 1 a 20 ($W_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{en}} = 20$ siendo W peso).

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{En}/\text{NaBH}_4$ es 5:1:12 respectivamente.

Las nanopartículas de cobre se obtienen añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre, agitando a una velocidad de 750 rpm utilizando un agitador mecánico. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersable es muy importante que durante la síntesis la velocidad de agitación sea de al menos 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 250 ml/min.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial reductor queden por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix (figura 2) para el sistema Cobre-agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

El producto se recuperó inmediatamente después de la síntesis por filtración y se lavó tres veces utilizando 50 ml de etanol 96 % en cada lavada, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido. La muestra se caracteriza utilizando UV-visible, rayos X, DLS y MET.

4.3.4.2. Síntesis de la muestra G.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua desionizada conteniendo 7.72 ppm de oxígeno disuelto y no se le dio ningún tratamiento para remover el oxígeno disuelto, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución en seguida se añaden 0.125 gramos de etilendiamina, manteniendo la agitación por 5 minutos más, para permitir que la formación del complejo se complete. La relación óptima en peso entre ellos se encontró que debe de ser de 1 a 20 ($W_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{en}} = 20$ siendo W peso).

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{en}/\text{NaBH}_4$ es 5:1:12 respectivamente.

La nanopartículas de cobre se obtiene añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre, agitando a una velocidad de 750 rpm utilizando un agitador mecánico. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersable es muy importante que durante la síntesis la agitación sea por lo menos de 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 250 ml/min.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial reductor queden por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix (figura 2) para el sistema Cobre-agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

El producto se recuperó inmediatamente después de la síntesis por filtración y se lavó tres veces utilizando etanol, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido. La muestra se caracteriza utilizando UV-visible, rayos X, DLS y MET.

4.3.5. Efecto de la velocidad de adición del agente reductor sobre el producto final.

Para comparar el efecto producido por la velocidad de adición de la solución del agente reductor de borohidruro de sodio durante la síntesis. Se realizaron dos síntesis con las mismas concentraciones de sulfato de cobre, etilendiamina y borohidruro de sodio. La primera síntesis se efectuó añadiendo a una velocidad de 500 ml/min a la cual llamaremos muestra H y la otra síntesis se efectuó añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la cual llamaremos muestra I.

4.3.5.1 Síntesis de la muestra H.

A 1.2 litros de agua desionizada se le burbujea nitrógeno gaseoso durante 15 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto hasta una concentración de 2.47 ppm, guardándose al final en un recipiente cerrado. Esta agua se utilizara para preparar el quelato de etilendiamina-cobre y la solución reductora de borohidruro de sodio. La síntesis se llevo a cabo a 25°C y pH de 8.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución en seguida se añaden 0.125 gramos de etilendiamina, manteniendo la agitación por 5 minutos más, para permitir que la formación del complejo se complete. La relación óptima en peso entre ellos se encontró que debe de ser de 1 a 20 ($W_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{en}} = 20$ siendo W peso).

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{en}/\text{NaBH}_4$ es 5:1:12 respectivamente.

La síntesis de las nanopartículas de cobre se llevó a cabo añadiendo a una velocidad de 500 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre, agitando a 750 rpm utilizando un agitador mecánico. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersable es muy importante que durante la síntesis la agitación sea lo más vigorosa posible mínimo 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 250 ml/min.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial reductor queden por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix (figura 2) para el sistema Cobre-

agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

El producto se recuperó inmediatamente después de la síntesis por filtración y se lavó tres veces utilizando 50 ml de etanol 96 % en cada lavada, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido. La muestra se caracteriza utilizando UV-vis, rayos X, DLS y MET.

4.3.5.2. Síntesis de la muestra I.

A 1.2 litros de agua desionizada se le burbujea nitrógeno gaseoso durante 15 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno disuelto hasta una concentración de 2.47 ppm, guardándose al final en un recipiente cerrado. Esta agua se utilizara para preparar el quelato de etilendiamina-cobre y la solución reductora de borohidruro de sodio. La síntesis se llevó a cabo a 25°C y pH de 7.9.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua, agitando por 3 minutos utilizando un agitador mecánico hasta homogenizar la solución en seguida se añaden 0.125 gramos de etilendiamina, manteniendo la agitación por 5 minutos más, para permitir que la formación del complejo se complete. La relación óptima en peso entre ellos se encontró que debe de ser de 1 a 20 ($W_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{en}} = 20$ siendo W peso).

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 0.9 gramos de borohidruro de sodio en 200 ml de agua.

La relación molar $\text{CuSO}_4/\text{en}/\text{NaBH}_4$ es 5:1:12 respectivamente.

Las nanopartículas de cobre se obtuvieron añadiendo a una velocidad de 250 ml/min la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre y agitando a 750 rpm utilizando un agitador mecánico. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersable es muy importante que durante la síntesis la agitación sea lo más vigorosa posible mínimo 750 rpm, que la solución de borohidruro de sodio tenga una concentración en el rango de 0.1 M a 0.13 M y se adicione a una velocidad de 500 ml/min.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial reductor queden por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix para el sistema Cobre-agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-En.

El producto se recuperó inmediatamente después de la síntesis por filtración y se lavó tres veces utilizando 50 ml de etanol 96 % en cada lavada, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se añaden a 100 ml de agua desionizada y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido. La muestra se caracteriza utilizando UV-vis, rayos X, DLS y MET.

4.4. A nivel de banco.

Considerando los resultados obtenidos a nivel de laboratorio se construyó un sistema de producción a nivel de banco con una capacidad de 25 litros, como el que se muestra en la siguiente figura 6.

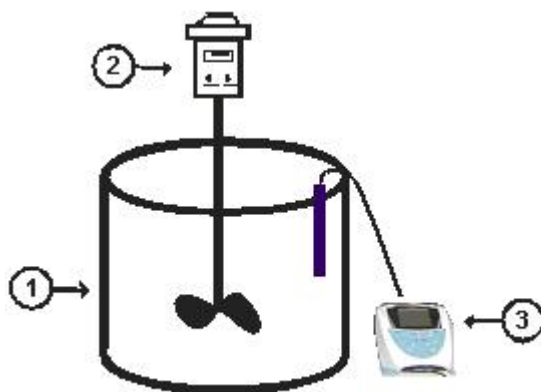


Figura 6.- Diagrama sistema de producción de nanopartículas de cobre a nivel de banco. Este sistema de producción consta de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable con capacidad de 25 litros (1), un agitador mecánico, de velocidad variable (2), un peachimetro (3).

La cantidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizada a nivel de laboratorio fue de 2.5 gramos por litro, aquí conservamos la misma relación por lo que la cantidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 20 litros será de 50 gramos. La relación en peso de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / etilendiamina también se conserva por lo que se deben añadir 2.5 gramos, De igual manera la relación en peso de borohidruro de sodio utilizado con respecto al $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se mantiene, por lo que se deben utilizar 18 gramos de NaBH_4 . A continuación se muestra una corrida típica a nivel de banco.

Para preparar el quelato de etilendiamina-cobre y la solución reductora de borohidruro de sodio se utilizó agua desionizada a la cual no se le dio ningún tratamiento para remover el oxígeno disuelto conteniendo 4.65 ppm de oxígeno.

El complejo etilendiamina-cobre se prepara disolviendo 50 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 16 litros de agua destilada que se añadieron previamente en el recipiente de reacción agitando constantemente a 750 rpm durante 3 minutos para homogenizar la solución, en seguida se añaden 2.5 gramos de etilendiamina manteniendo la agitación por cinco minutos más para permitir que se complete la formación del quelato en-Cu.

En seguida se prepara la solución reductora disolviendo 18 gramos de borohidruro de sodio en 4 litros de agua desionizada.

Las nanopartículas de cobre se obtienen añadiendo a razón de 20 ml/s la solución de borohidruro de sodio a la solución que contiene el quelato de etilendiamina-cobre, agitando a 750 rpm. Para obtener cobre con las características deseadas, tamaño nanométrico, monodisperso, dispersable es muy importante que durante la síntesis la agitación sea de por lo menos 950 rpm. Y la solución de borohidruro se adicione a razón de 20 ml/s.

Es muy importante que si el producto final no se separa inmediatamente de la solución madre y se lava, el pH y su potencial reductor queden por debajo de la línea de solubilidad del diagrama de Pourbaix (figura 2) para el sistema Cobre-agua-etilendiamina, debido a que ocurre la reacción opuesta y en 24 horas se vuelve a formar el complejo Cu-en.

El producto se recuperó inmediatamente por filtración y se lavó tres veces utilizando 100 ml de etanol al 96%, dejarlo secar al ambiente y guardarlo en un recipiente cerrado, para evitar que se oxide por contacto con el medio ambiente.

Para dispersarlo se pesan 0.001 gramos de cobre se coloca en 100 ml de agua y se sonica por 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido.

La muestra se caracteriza utilizando UV-visible, rayos X, DLS y MET.

4.5. Planta piloto.

De acuerdo a los resultados obtenidos con el prototipo de planta piloto se diseñó la planta que se muestra en la figura 7 y en la figura 8 una foto de la planta piloto que se construyó para producir nanopartículas de cobre.

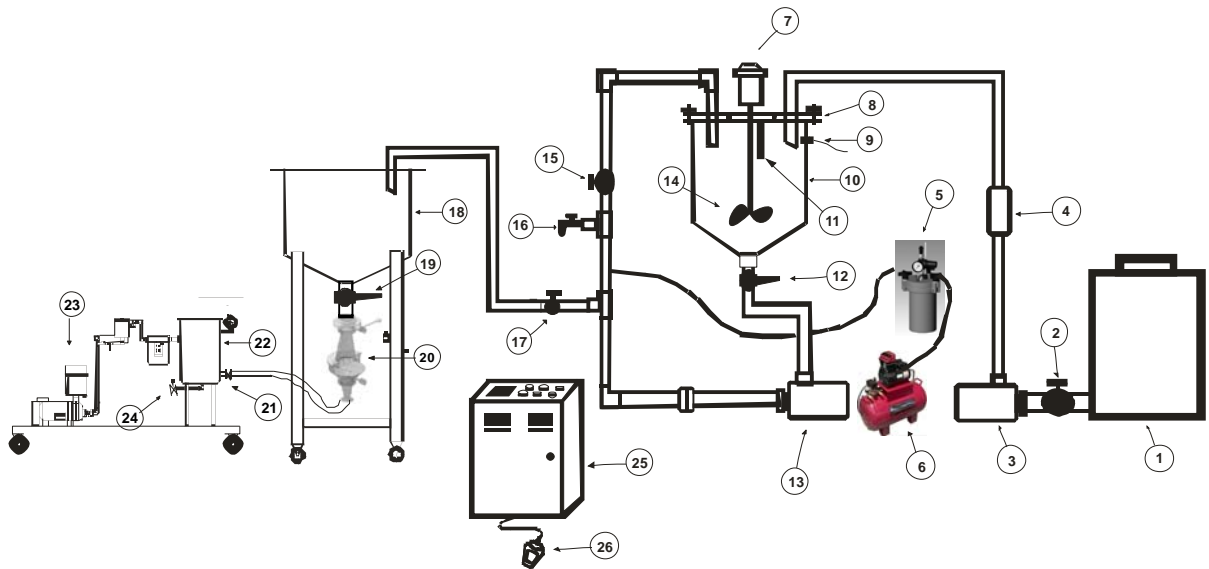


Figura 7.- Esquema general de la planta piloto.



Figura 8.- Foto de la planta piloto construida para producir nanopartículas de cobre.

La planta de producción de nanopartículas de cobre, esta integrada por un panel de control, un reactor – mezclador cilíndrico con fondo cónico de acero inoxidable, un agitador mecánico, 3 válvulas globo de PVC para tubo de 1” de diámetro, 1 bomba centrífuga de ¼ HP, 1 bomba centrífuga de ½ HP, 1 flujo metro de 1 a 20 GPM para tubo de ¾” de diámetro, 1 depósito presurizado para reactivos secundarios, 2 válvulas globo de PVC para tubo de ¾” de diámetro, 1 válvula

dosificadoras pulverizadora, un tanque de almacenamiento de producto cilíndrico con fondo cónico de acero inoxidable, un sistema de recuperación del producto por filtración, un sistema de vacío, conexiones eléctricas y tubería de PVC de 3/4" y 1" de diámetro para el transporte del producto, y un gabinete de instrumentación y control.

Una descripción más detallada de las partes que componen la planta piloto, especificaciones, modo de operación, cuidados, limpieza, medidas de seguridad en su manejo, mantenimiento, limpieza, manejo del producto y de los residuos se puede consultar en el manual de operación.

En base a la Figura 5 que es un diagrama correspondiente al diseño de la planta piloto para producir nanopartículas de cobre metálico utilizando etilendiamina como quelatante, en la siguiente sección se muestra la secuencia de operación para efectuar una corrida de 100 litros.

Además de las ventajas antes mencionadas a nivel de banco como son: inyección del borohidruro de sodio en un gran volumen de solución del complejo Cu-en y recirculación de la mezcla reactante, también cuenta ahora con una agitación mecánica de la mezcla reactante permitiendo una mayor dispersión de los reactantes y que la inyección de la solución de borohidruro de sodio en forma pulverizada lo cual permite una mayor dispersión del mismo en volúmenes muy pequeños dentro de la mezcla reactante. Con lo anterior se espera tener partículas de cobre menores de 100 nm de morfología esférica y no muy aglomeradas, lo cual permita su dispersión posterior.

4.5.1. Corrida típica de la planta piloto.

En la tabla V se muestran los reactivos y cantidades utilizadas de cada uno en esta corrida.

Tabla V.- Reactivos y cantidades de los mismos necesarios para una corrida.

Reactivos	Cantidad
etilendiamina	50 ml ó 45 gramos
CuSO ₄ 5H ₂ O	250 gramos
Borohidruro de sodio	70 gramos
Agua purificada	100 litros

Las condiciones del agua desionizada utilizada en esta corrida se muestran en la tabla VI.

Tabla VI.- Condiciones del agua desionizada

Volumen de agua purificada utilizada	100 litros
Conductividad	4.17 μ s a 24 °C
Porcentaje de oxígeno disuelto	3.15 ppm

Partiendo de que el tanque de reposo del producto y el reactor se encuentran vacíos y limpios, se programa en la pantalla táctil del panel de control para añadir 95 litros de agua al reactor (1) y prender la bomba (3), para lo cual es necesario abrir manualmente la válvula (2) del depósito de agua (1), en este punto deben de permanecer todas las otras válvulas del sistema cerradas.

Una vez concluida la alimentación de agua, se prende el agitador mecánico (7) a 1080 rpm, se abren manualmente las válvulas (12) y (15) y se prende la bomba de recirculación (13) y se añaden los 250 gramos de CuSO₄ 5H₂O por la parte superior del reactor abriendo la tapa abatible (8), se espera 30 minutos para que la solución sea homogénea y se añaden los 12.5 gramos de etilendiamina por la parte superior del reactor (1) levantando la tapa abatible (8), previamente disuelta en 100 ml de agua desionizada se mantiene la agitación y recirculación por 15 minutos más para permitir la formación completa del quelato de etilendiamina.

Se coloca la solución de borohidruro de sodio en el deposito (5), el cual fue preparado previamente disolviendo los 90 gramos de NaBH₄ en 5 litros de agua desionizada.

Terminada la formación del complejo de cobre-etilendiamina, se prende el compresor (6) para presurizar el tanque (5) a 5 psi y añadir el borohidruro de sodio programando en el panel de control (25) la velocidad de alimentación del reactivo 10 gramos de NaBH_4/min (equivalente a 16 ml/s de solución de borohidruro de sodio previamente preparado), es conveniente tomar muestras continuamente abriendo la llave (16) del circuito de recirculación.

Terminada la reacción, para vaciar el reactor se debe cerrar la válvula (15) y mantener abiertas solo las válvulas de desalojo (12) y (17) y accionar la bomba (13), esta línea está conectada al depósito de producto terminada (18), donde se recolectará el mismo.

El tiempo de duración total del proceso de producción de las nanopartículas se estima en 55 minutos.

Para recuperar las nanopartículas se pone un papel filtro Wathman #40 dentro del filtro recuperador (20), se abren la válvula (21) y se debe de comprobar que el tanque (22) este vacío el cual se puede drenar abriendo la válvula (24) y se hace vacío prendiendo la bomba de vacío (23), al terminar se apaga todo el sistema presionando el interruptor de paro total (11) en el panel de control, se quita el filtro recuperador (20), se abre y se recolecta todo el producto.

Al terminar de extraer el agua se lava tres veces el producto añadiendo 500 ml de alcohol etílico grado industrial cada vez y enseguida se extiende sobre papel aluminio dejándose secar al medio ambiente.

Para realizar un nuevo lote, será necesario realizar el lavado de cada uno de los componentes del sistema, hasta dejarlo en una condición de limpieza adecuada. Terminado lo anterior el equipo estará disponible para una nueva corrida de producción. La muestra se caracteriza utilizando UV-vis, rayos X, DLS, MET y SEM.

V. Resultados y análisis de las muestras preparadas.

5.1. Resultados síntesis de nanopartículas de cobre utilizando extracto de soya texturizada.

Las nanopartículas obtenidas utilizando extracto de soya texturizada como agente quelante se deben caracterizar. Además de la determinación del tamaño promedio de partícula obtenido del Nanosizer y la determinación del plasmon correspondiente al cobre en 520 nm, también se le caracterizara utilizando el microscopio electrónico de transmisión (MET), análisis termo gravimétrico (TGA) y difracción de rayos X, para determinar fases presentes, su tamaño, distribución de tamaño y morfología.

5.1.1. Resultados de la caracterización del extracto de la soya texturizada.

En la tabla VII se muestran los resultados de conductividad y la cantidad de oxígeno disuelto en el agua, de cuatro muestras preparadas de extracto de la soya texturizada utilizando las diferentes cantidades de la misma.

Tabla VII. Conductividad y ppm de oxígeno disuelto del los extractos de la soya texturizada

	1 gramo soya texturizada	2 gramos soya texturizada	3 gramos soya texturizada	5 gramos soya texturizada
Conductividad (μs)	459.1	454.7	836.6	1191
ppm de oxígeno disuelto en el agua	2.10	2.10	2.10	2.10

5.1.2. Determinación de la cantidad de gramos de soya texturizada a utilizar.

Para determinar la cantidad óptima de extracto de soya a utilizar por cada 100 ml de agua se formo el quelato de cobre preparando siete soluciones de

concentraciones diferentes de CuSO_4 , 0.025M, 0.1M, 0.15M, 0.2M, 0.25M y 0.3M respectivamente y en seguida se formo el quelato de cobre mezclando 1 ml de cada una de ellas con 10 ml de cada uno de los extractos de soya preparados utilizando diferentes cantidades de extracto de soya como son: 1 gramo, 2 gramos, 3 gramos y 5 gramos en 100 ml de agua desionizada, se midió la conductividad de cada una de ellas y se le resto la conductividad de la solución de extracto de soya correspondiente en cada caso, las cuales se muestran en la tabla I, Los resultados se muestran en la tabla VIII y su grafica correspondiente en la figura 7.

Table VIII. Conductividad de la mezcla de los extractos de soya texturizada con las soluciones preparadas de CuSO_4

Concentracion CuSO_4 (M)	1 gramo soya (μs)	2 gramos soya (μs)	3 gramos soya (μs)	5 gramos soya (μs)
0.025	481.8	402	401.4	443
0.05	958.9	645.3	853.4	835
0.1	2157.9	1857.3	1619.4	1685
0.15	2569.9	2969.3	2479.4	2614
0.2	3195.9	3503.3	2876.4	3340
0.25	3407.9	4310.3	3968.4	3952
0.3	3780.9	4836.3	4590.4	4631

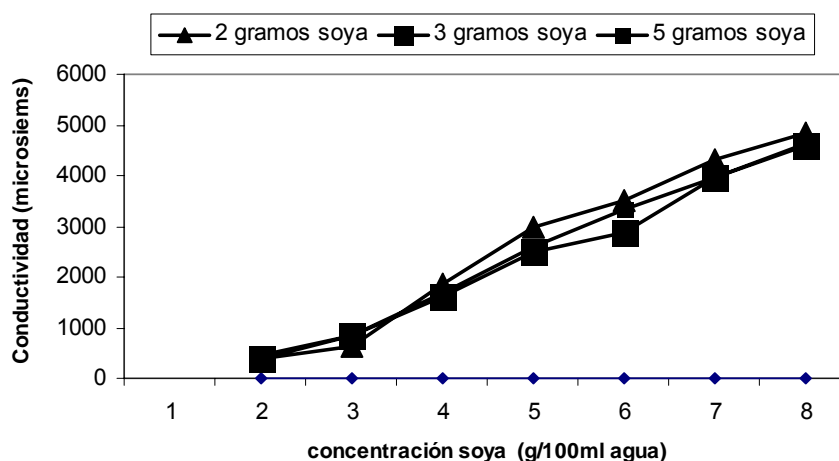


Figura 9.- Gráfica de conductividad contra quelato de cobre obtenido por los extractos de soya obtenidos y las seis soluciones de diferente concentración de CuSO_4 .

De acuerdo a los resultados anteriores la muestra que quelata al cobre con mayor eficacia es la que contiene 3 gramos de extracto de soya texturizada en 100 ml de agua desionizada. Por lo que la síntesis de las nanopartículas de cobre se obtendrá utilizando este extracto.

5.1.3. Medición de potencial contra pH.

Antes de realizar la síntesis del cobre es conveniente determinar el potencial a diferentes pH, para esto se prepara primero extracto de soya, colocando 6 gramos de soya texturizada en 200 ml de agua y se calienta a ebullición por 10 minutos, después de los cuales se filtra el extracto para eliminar toda la posible fibra de soya. En seguida a 100 ml del extracto de soya con pH igual a 7 se le vario el pH utilizando una solución 0.1M de HCl hasta llegar a un pH de 1 midiendo el potencial reductor a diferentes valores de pH. De igual manera a otros 100 ml de extracto de soya se le agrego NH_4OH diluido hasta llegar a un pH 11, midiendo también el potencial reductor a diferentes pH. Los resultados se muestran en la tabla IX.

Tabla IX.- Valores de pH y potencial reductor obtenidos para 100 ml de extracto de soya que contiene 2 gramos de soya en 100 ml de solución.

pH	1.50	2.00	2.52	3.09	3.51	4.09	4.46	5.00	5.36	6.01	6.45
Potencial reductor (mV)	241.3	230.6	215.5	197.8	186.5	172.5	164	153	144	130	118

pH	8.59	9.17	9.54	10.00	10.51	11.01
Potencial reductor (mV)	32.5	49,5	14.3	10.3	-27.3	-60

Para determinar con mayor exactitud el punto donde cambia el potencial reductor de positivo a negativo se dieron valores entre pH 10 y 10.32, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla X.

Tabla X.- Potenciales reductores del extracto de soya entre pH 10 y 10.30.

pH	10.00	10.01	10.03	10.04	10.06	10.08	10.11	10.14	10.16	10.17	10.19
Potencial reductor (mV)	10.3	9.6	8.9	7.9	7.8	6.4	4.6	3.4	2.6	1.5	0.7

pH	10.20	10.21	10.22	10.24	10.25	10.26	10.27	10.29	10.30	10.32
Potencial reductor (mV)	0.4	-0.3	-0.7	-1.6	-2.1	-2.6	-3.2	-4.1	-4.7	-5.9

La grafica correspondiente a estos resultados se muestra en la figura 10. En donde se puede apreciar que el punto de cambio de potencial positivo a negativo se encuentra en aproximadamente pH igual a 10.21.

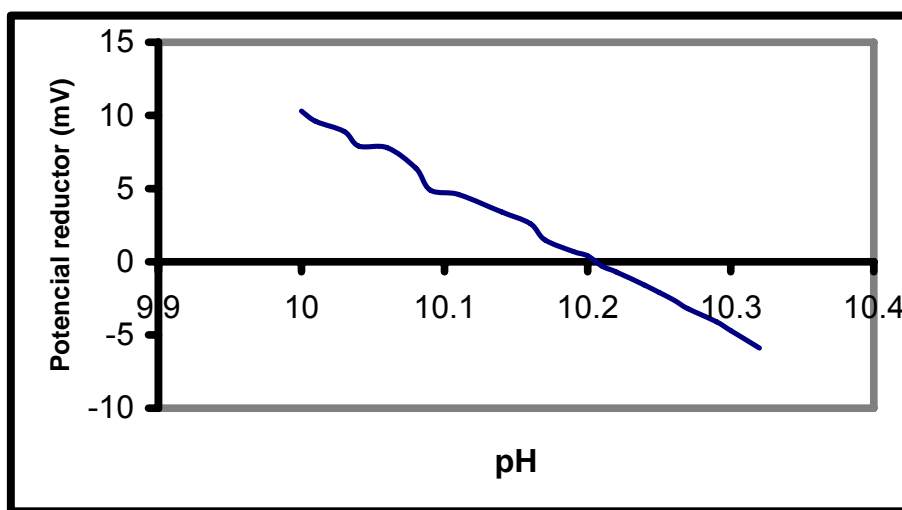


Figura 10.- Gráfica de pH vs Potencial Reductor para el extracto de soya.

5.2. Síntesis de las nanopartículas de cobre.

Las nanopartículas de cobre fueron sintetizadas de acuerdo al proceso indicado en la sección 4.2., la muestra después de lavada con alcohol etílico se dejó secar al medio ambiente durante 6 horas y se guardó en un recipiente cerrado, para enseguida continuar con su caracterización.

5.2.1. Espectro UV-vis. del cobre reducido en la solución madre.

La dispersión coloidal del metal exhibe dos bandas de absorción una en la región violeta y la otra en la región visible. En la figura 11 se muestra el espectro de absorción UV-vis del extracto de soya puro indicando con una línea sólida y que se encuentra en el rango entre 350 nm y 500 nm, y el de la dispersión coloidal que contiene las nanopartículas de cobre formadas indicándose con una línea punteada, en donde se observa la banda típica de absorción de las nanopartículas de cobre en aproximadamente los 580 nm, y la banda ancha en el rango entre 320 nm y 540 nm indica algunos complejos de sodio, boro que pudieron formarse o remanentes del extracto de soya.

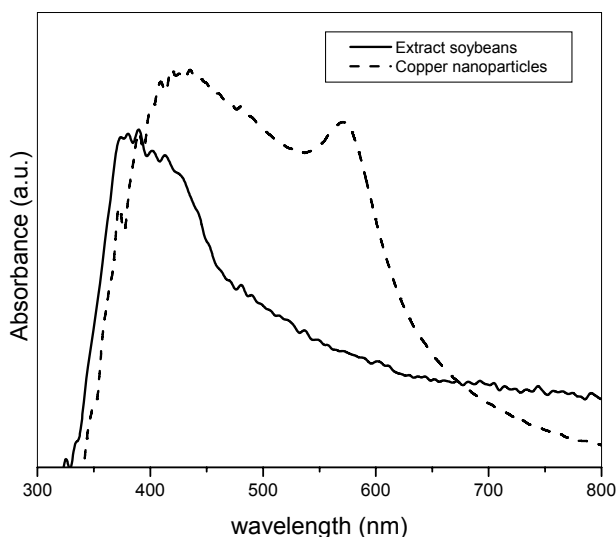


Figura 11.- UV-vis del extracto de soya puro (línea continua) y de las nanopartículas de cobre sintetizadas en la solución madre (línea punteada).

5.2.3. Resultados del análisis de rayos X.

Con respecto a la caracterización por difracción de rayos X, la figura 12 muestra el refinamiento de Rietveld utilizando el programa Maud del difractograma obtenido para la muestra preparada por este método, en donde se observan picos de difracción del cobre en $2\theta = 43^\circ$ que corresponden a la familia de planos (111), el pico en 50° corresponde a (200), 74° (220) y 89° a (113), por mencionar los más importantes en intensidad. Los otros picos en $2\theta = 36^\circ$ y 61° corresponden a la

familia de planos (111) y (220) respectivamente de la fase de óxido cuproso (cuprita), los picos correspondientes se encuentran indexados en el difractograma.

En la tabla IX se muestran los resultados obtenidos del refinamiento de Rietveld utilizando el programa Maud del difractograma de una muestra de nanopartículas de cobre preparadas por este método, en donde se puede observar que las nanopartículas se encuentran oxidadas en su superficie conteniendo aproximadamente un 53 % de cobre y 47 % de óxido cuproso.

La cantidad de óxido de cobre (II) se puede reducir removiendo la cantidad de oxígeno disuelto en el agua y lavando con etanol el producto inmediatamente después de la síntesis.

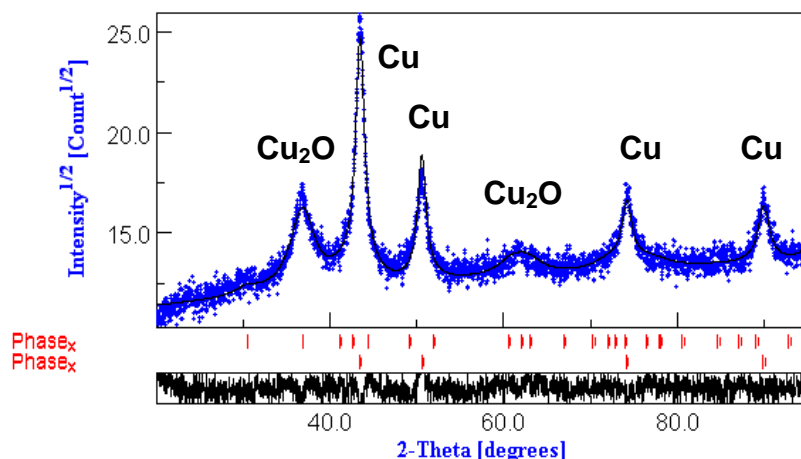


Figure 12.- Difractograma refinado por el método de Rietveld.

Tabla XI.- Resultados del refinamiento de Rietveld para una muestra de nanopartículas de cobre utilizando extracto de soya.

	% en volumen	Parámetros de red (Å)	Tamaño Cristalito (nm)	Porcentaje de error (%)
Cobre	52.85	3.632	13.94	12.38 %
Oxido cuproso (Cu ₂ O)	47.14	4.2639	4.40	

5.2.4. Resultados del TEM.

La figura 13 muestra una imagen de MET de una muestra de nanopartículas de cobre preparadas por este método, en donde se puede observar que las nanopartículas son esféricas con un diámetro promedio de 9 nm. La imagen de MET también muestra que las nanopartículas de cobre tienen una estrecha distribución de tamaño y la misma morfología.

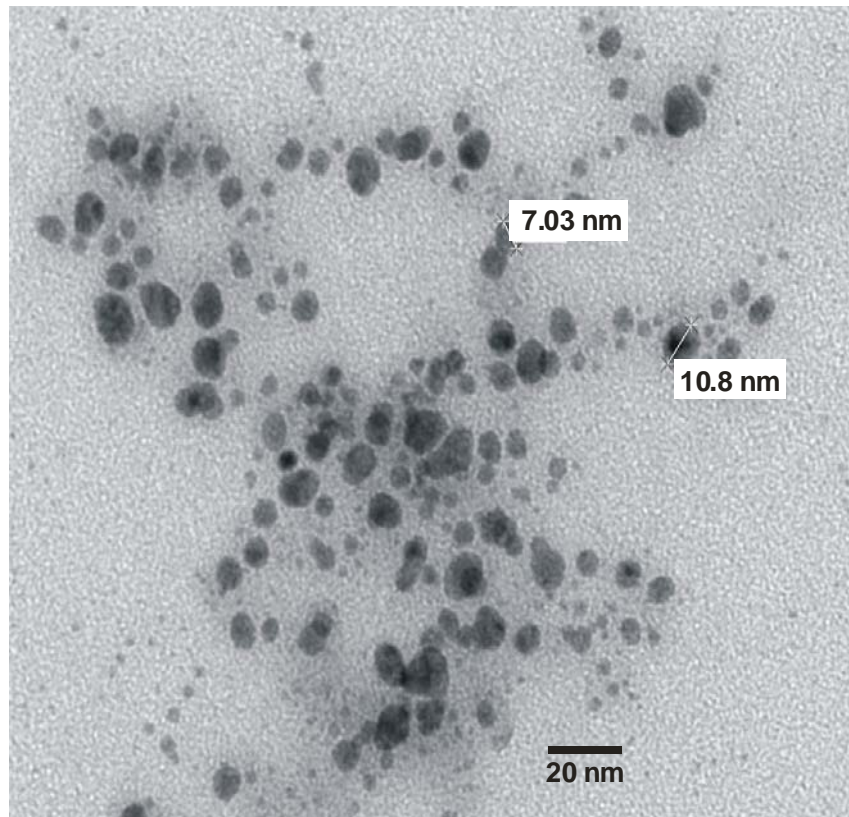


Figura 13.- Imagen de MET de una muestra de nanopartículas de cobre preparadas utilizando extracto de soya.

5.2.5. Resultados del DLS

La figura 14 muestra la distribución de tamaño de las nanopartículas de cobre obtenida con el DLS nanosizer, en donde se puede apreciar que el 99.9 % de las partículas tienen un diámetro promedio de 11.25 nm y un 0.1% tienen un diámetro

promedio de 40.96 nm, sin mostrar que existan aglomeramientos grandes de nanopartículas y teniendo una estrecha distribución de tamaño.

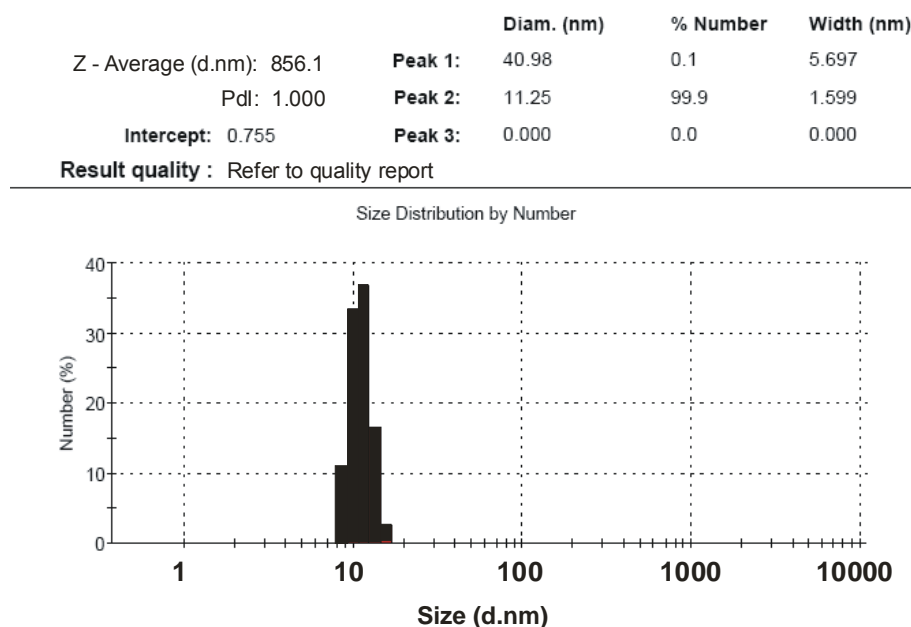


Figure 14. Distribución de tamaño de una muestra de nanopartículas de cobre preparadas utilizando extracto de soya.

5.3. Resultados de la síntesis de nanopartículas de cobre utilizando etilendiamina.

A continuación se muestran los resultados obtenidos a nivel de laboratorio utilizando etilendiamina como agente quelante.

Las nanopartículas obtenidas tanto a nivel de laboratorio, banco, prototipo de planta piloto y planta piloto, se deben caracterizar. Además de la determinación del tamaño promedio de partícula obtenido del Nanosizer y la determinación del plasmon correspondiente al cobre, también se le caracterizara utilizando el microscopio electrónico de transmisión (MET), TGA y difracción de rayos X, estos resultados se compararan para determinar si existe o no mucha diferencia en el producto final obtenido en cada caso, con respecto a su tamaño, dispersión de tamaño, dispersibilidad y morfología.

5.3.1. Efecto del uso de la etilendiamina sobre el producto obtenido a nivel laboratorio.

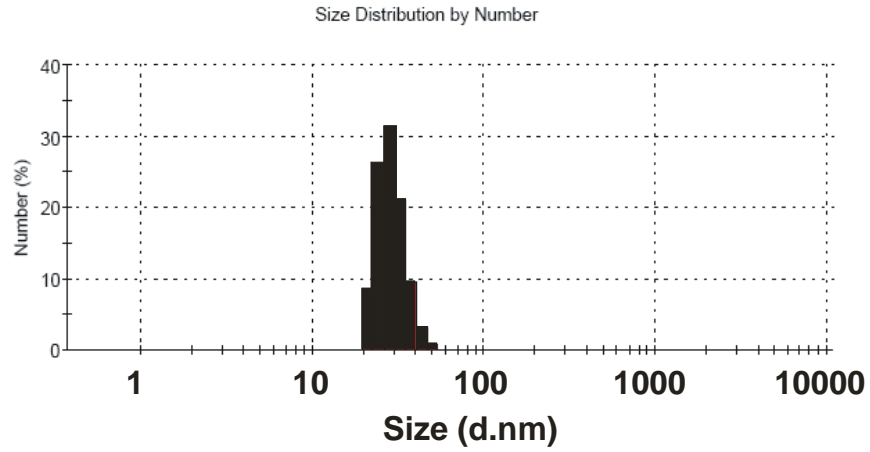
Para comparar el efecto producido por el uso de un agente quelante durante la síntesis. Se prepararon dos muestras la primera utilizando etilendiamina como agente quelatante y agua desionizada, removiendo parte del oxígeno disuelto en el agua, a esta le llamamos “Muestra A” y la otra muestra se preparo sin utilizar ningún agente quelante y utilizando agua desionizada, removiendo parte del oxígeno disuelto en el agua, llamada “Muestra B”. Las concentraciones de las soluciones de CuSO_4 y NaBH_4 son las mismas, de igual manera la concentración de oxígeno disuelto en el agua, la temperatura son las mismas, el pH final es muy similar. Las condiciones de preparación de las muestras se pueden observar en la tabla XII.

Tabla XII.- Condiciones de preparación de las muestras A y B

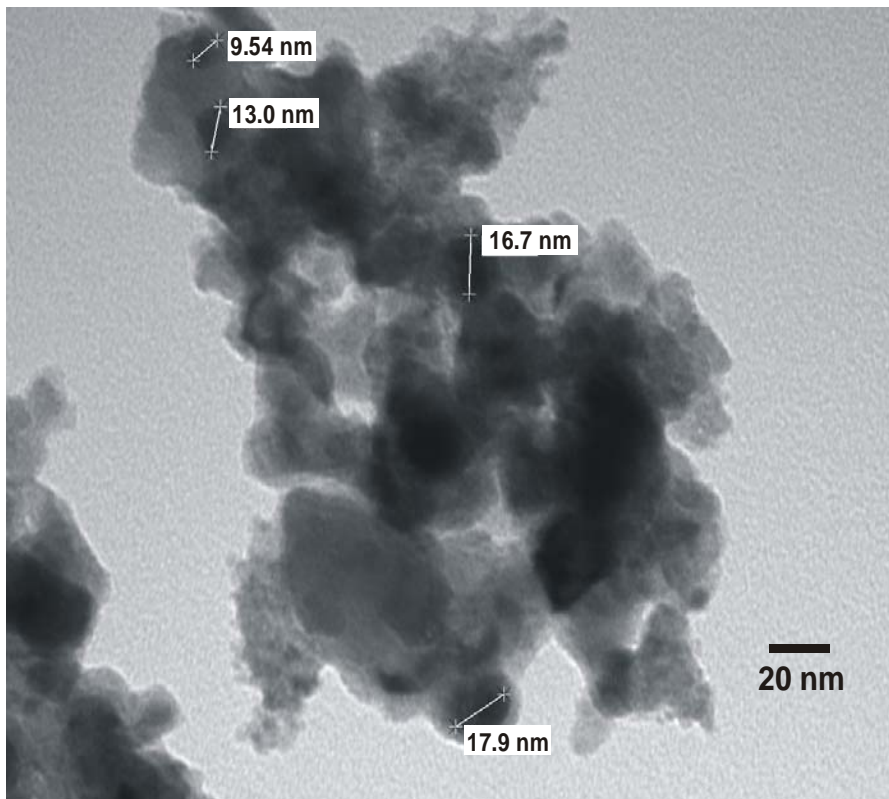
	Muestra A	Muestra B
Oxigeno disuelto (mg/l)	2.03	2.03
Temperatura (°C)	25	25
pH final	8	7.9
Solución En (M)	0.002	-----
Solución $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (M)	0.01	0.01
Solución NaBH_4 (M)	0.12	0.12
Relación molar $\text{CuSO}_4/\text{En}/\text{NaBH}_4$	5:1:12	5:0:12

En la figura 15(a) se muestra el DLS y en la 15(b) el MET de la muestra A, preparada utilizando etilendiamina como agente quelante.

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm): 193.9	Peak 1: 29.10	99.8	5.663
Pdl: 0.397	Peak 2: 129.3	0.2	52.22
Intercept: 0.919	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



(a)



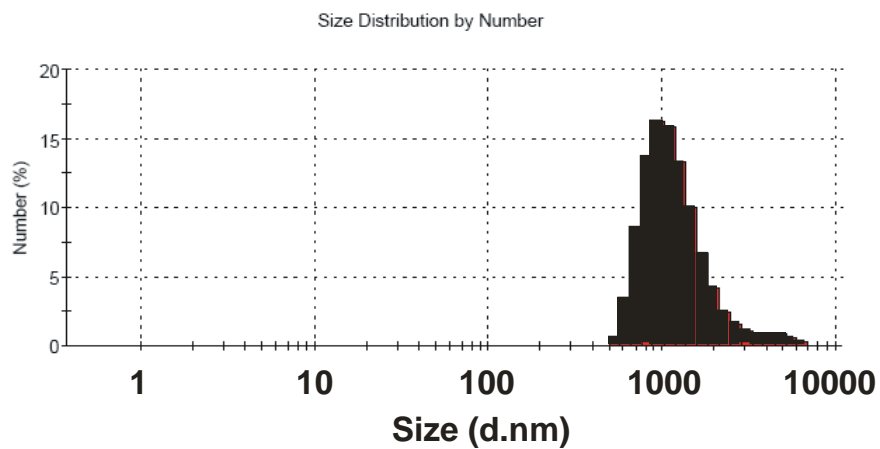
(b)

Figura 15.- (a) DLS de la muestra A y (b) imagen de MET de la muestra A.

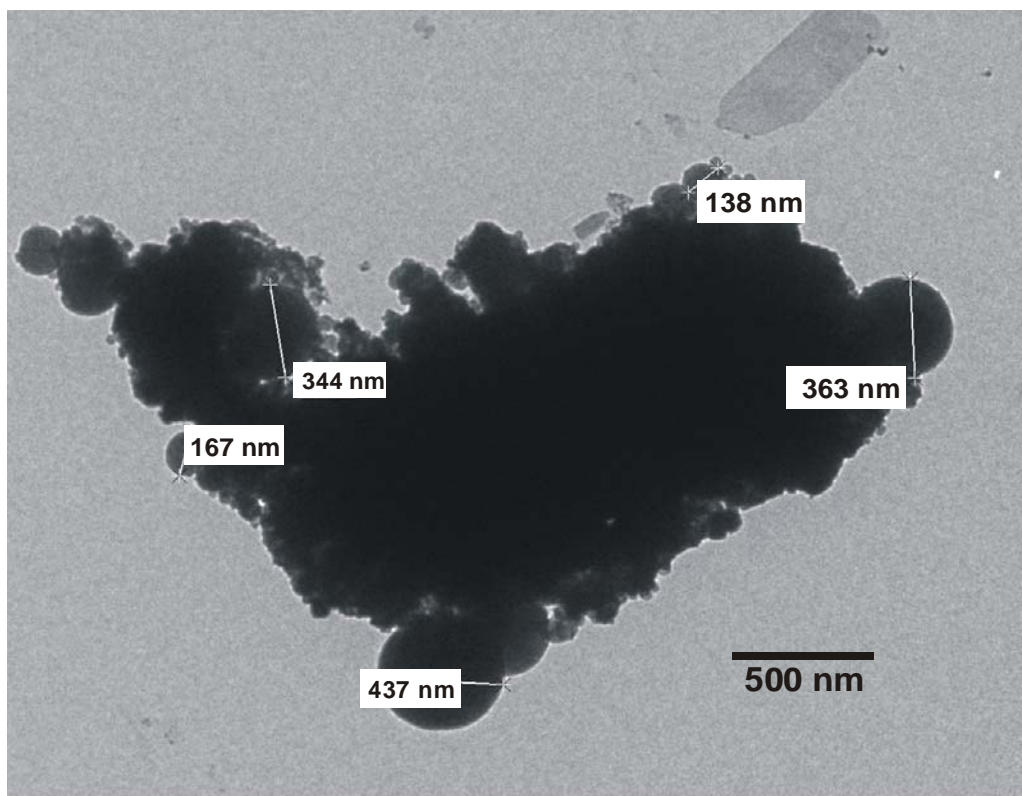
En la figura 16(a) se muestra el DLS y en la 16(b) el MET de la muestra B, sin utilizar ningún agente quelate.

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm): 2007	Peak 1: 1310	100.0	756.1
Pd: 0.322	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.928	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Refer to quality report



(a)



(b)

Figura 16.- (a) DLS de la muestra B y (b) imagen de MET de la muestra B.

La figura 17 muestra los difractogramas normalizados obtenidos de las muestras A y B utilizando etilendiamina como agente quelante y los resultados del refinamiento de Rietveld utilizando el programa Maud se muestran en la tabla XIII.

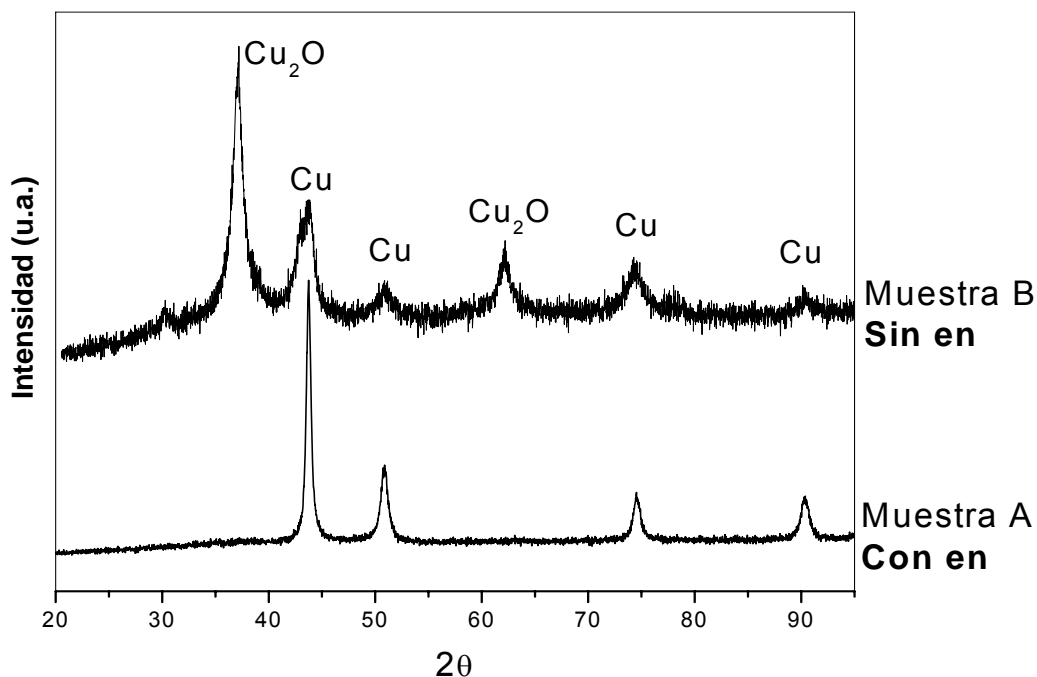


Figura 17.- Difractogramas correspondientes a las muestras A y B.

Tabla XIII.- Resultados de refinamiento de Rietveld de las muestras A y B.

Muestra	Tamaño promedio MET (nm)	Tamaño promedio DLS (nm)	Porcentaje de cobre	Porcentaje de Cu ₂ O
A	20	29	99.99	0.01
B	250	1310	54.5	45.5

En la figura 18 se muestra el potencial zeta de la muestra A.

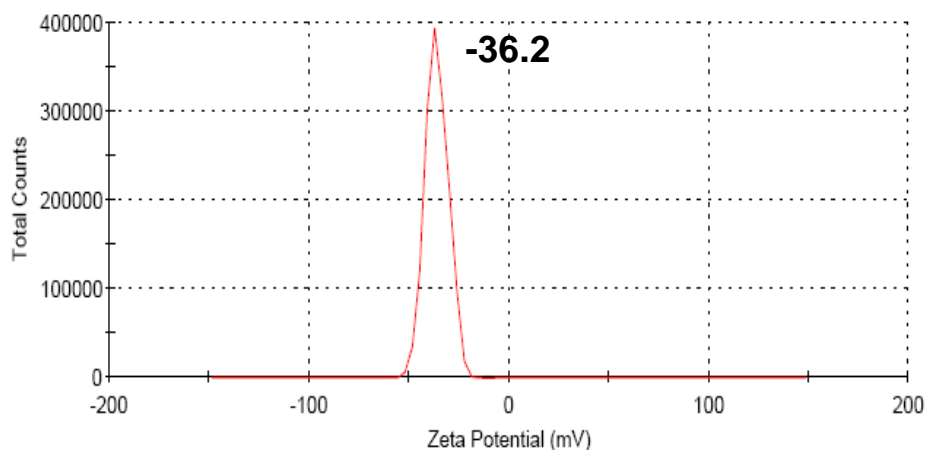


Figura 18.- Potencial zeta de la muestra A.

En la micrografía obtenida con el Microscopio Electrónico de transmisión (MET) para la muestra A en polvo, se puede observar que las partículas tienen un diámetro promedio de 20 nm y al efectuar la prueba por dispersión dinámica de luz dispersando 0.001 gramos de la muestra en polvo en 100 ml de acetona grado reactivo y sonicando por 15 segundos, se obtiene un diámetro promedio de 29 nm el cual es congruente con el resultado del MET ya que en el DLS se obtiene el diámetro hidrodinámico el cual es mayor que el observado en el MET, además, la distribución de tamaño obtenida en el DLS indica que las partículas se encuentran monodispersas en el rango entre los 20 y 50 nm. Su morfología es esférica y no se encuentran aglomeradas. Se recuperan por filtración lavándolas tres veces utilizando etanol y dejándolas secar al medio ambiente. Pudiéndose redispersar después de recuperadas en polvo añadiendo 0.002 gramos de la muestra en 100 ml de agua como medio de dispersión y sonicando durante 30 segundos con una sonda de ultrasonido de 500 watts.

Para la muestra B en la micrográfica de MET obtenida se observan grandes aglomerados con partículas de diámetro promedio de 250 nm y por DLS se obtiene un tamaño promedio de 1310 nm con una distribución de tamaño entre 500 nm y 7000 nm.

En un coloide las partículas en suspensión tienen una carga eléctrica que suele ser negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostáticas entre los coloides vecinos y si el potencial es mayor de 20-25 mV los coloides permanecen dispersos y en suspensión, si el potencial es menor predominan las fuerzas de atracción de London-Van der Waals se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan. El potencial zeta determinado con el zetámetro para las nanopartículas sintetizadas en la muestra A tiene un valor de -36 mV el cual es suficiente para evitar que las nanopartículas se aglomeren.

El estudio cristalográfico por difracción de rayos X de la muestra A en polvo depositadas en un sustrato plano de vidrio amorfo, fue caracterizada mediante difracción de rayos X para la identificación de fases cristalinas y en la cual se observan picos de difracción de la fase cobre en $2\theta = 43^\circ$ que corresponden a la familia de planos (111), el pico en 50° corresponde a (200), 74° (220) y 89° a (113), por mencionar los más importantes en intensidad. Los otros picos en $2\theta = 36^\circ$ y 61° corresponden a la familia de planos (111) y (220) respectivamente de la fase de óxido cuproso (cuprita).

El refinamiento de Rietveld para el difractograma de la muestra A donde se utilizó la etilendiamina la cantidad de óxido cuproso es de 0.01 % y 99.99% de cobre, en cambio para la muestra B sin utilizar etilendiamina la cantidad de óxido cuproso es de 54.5 % y 45.5 % de cobre.

Por lo que podemos responder a la pregunta inicial diciendo que la etilendiamina sí favorece a la síntesis de nanopartículas de cobre con un porcentaje pequeño de óxido y además evitando que las partículas se aglomeren.

5.3.2. Efecto de la concentración de etilendiamina sobre el producto final

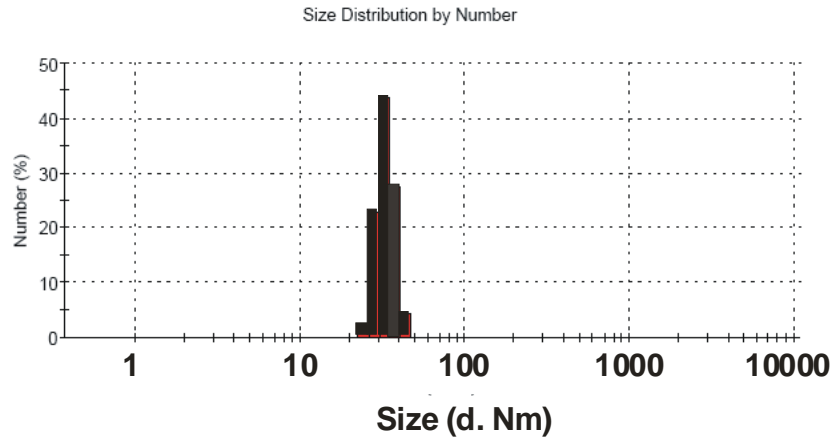
La tabla XIV muestra las condiciones de preparación de tres muestras C, D y E para determinar la cantidad de etilendiamina a utilizar durante la síntesis de las nanopartículas de cobre. La cantidad de oxígeno disuelto en el agua, las concentraciones de las soluciones de NaBH_4 y CuSO_4 son las mismas, la temperatura durante la síntesis es la misma y el pH final es muy similar en las tres muestras. Lo único que varía es la concentración de la etilendiamina, siendo la muestra C la de menor concentración y la E la de mayor concentración.

Tabla XIV.- Condiciones de preparación de las muestras C, D y E.

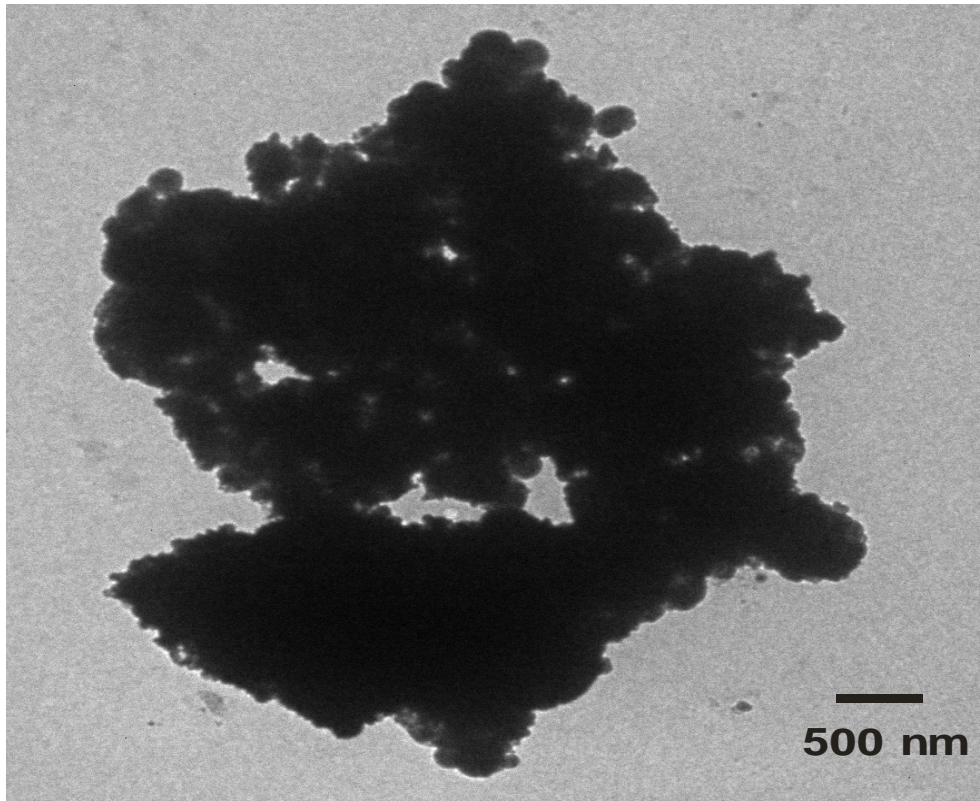
	Muestra C	Muestra D	Muestra E
Oxígeno disuelto (mg/l)	2.15	2.15	2.15
Temperatura (°C)	25	25	25
pH final	8	7.9	7.8
etilendiamina (M)	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-3}	4.1×10^{-3}
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M)	0.01	0.01	0.01
NaBH_4 (M)	0.12	0.12	0.12
Relación molar $\text{CuSO}_4/\text{En}/\text{NaBH}_4$	5:0.7:12	5:1:12	5:2:12

En la figura 19 (a) se muestra el DLS y en la 19 (b) el MET de la muestra C, con una relación en peso de 30 ($W_{\text{CuSO}_4}/W_{\text{En}} = 30$).

		Diam. (nm)	% Number	Width (nm)	
Z - Average (d.nm):	867.4	Peak 1:	215.4	0.0	32.51
	Pdl: 0.985	Peak 2:	33.41	100.0	4.258
Intercept:	1.02	Peak 3:	0.000	0.0	0.000
Result quality : Refer to quality report					



(a)

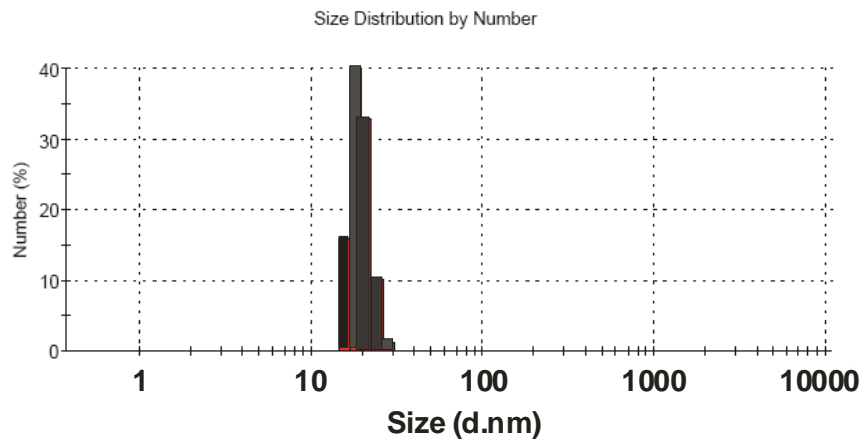


(b)

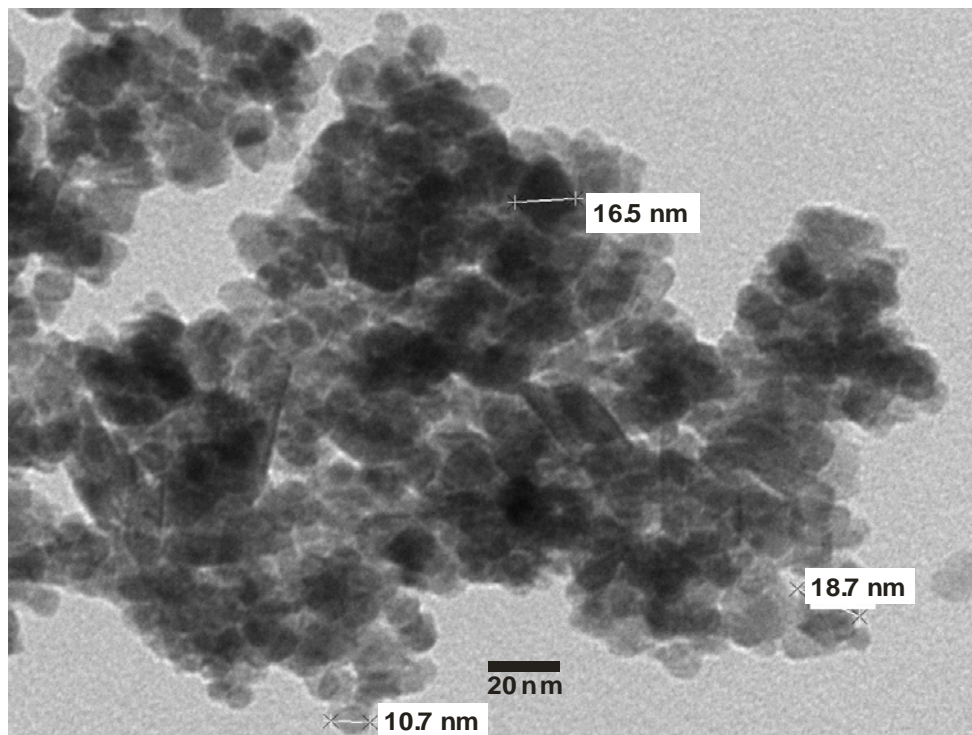
Figura 19.- (a) DLS de la muestra C y (b) imagen de MET de la muestra C.

En la figura 20(a) se muestra el DLS y en la 20(b) el MET de la muestra D, con una relación en peso igual a 20 ($WCuSO_4/WEn = 20$).

		Diam. (nm)	% Number	Width (nm)	
Z - Average (d.nm):	267.6	Peak 1:	123.0	0.0	21.05
Pdl:	0.543	Peak 2:	19.46	100.0	2.657
Intercept:	0.934	Peak 3:	0.000	0.0	0.000
Result quality : Refer to quality report					



(a)



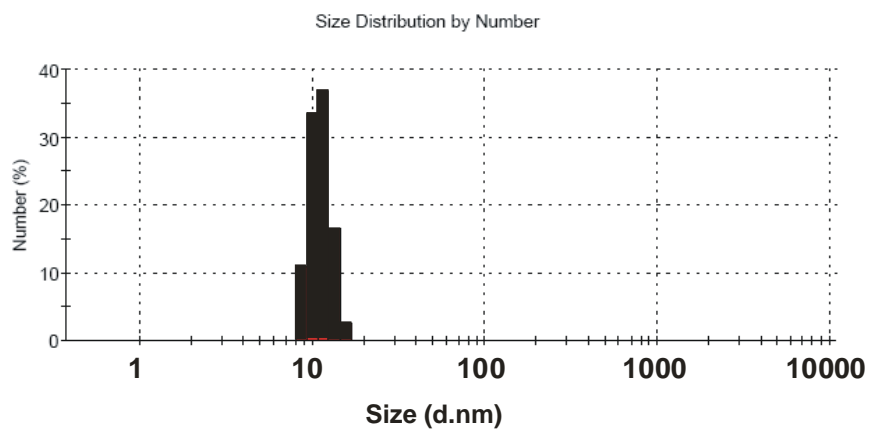
(b)

Figura 20.- (a) DLS de la muestra D y (b) imagen de MET de la muestra D.

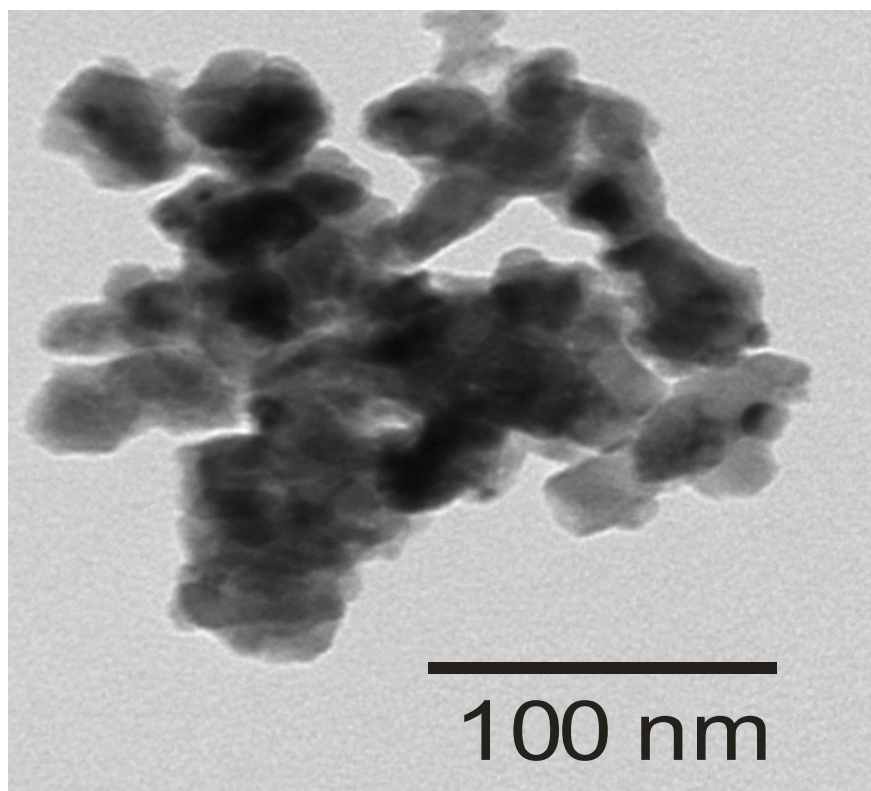
En la figura 21(a) se muestra el DLS de la muestra E y en la 21(b) imagen de MET de la muestra E.

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm): 856.1	Peak 1: 40.98	0.1	5.697
Pdl: 1.000	Peak 2: 11.25	99.9	1.599
Intercept: 0.755	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Refer to quality report



(a)



(b)

Figura 21.- (a) DLS de la muestra E y (b) imagen de MET de la muestra E.

En la micrografía obtenida en el MET para la muestra C el diámetro promedio de las partículas es de 400 nm y se encuentran muy aglomeradas. La determinación del tamaño de la partícula por DLS se obtuvo dispersando 0.001 gramos de la muestra en polvo en 100 ml de acetona grado reactivo y sonicando por 15 segundos dando un diámetro promedio de 484 nm con una distribución de tamaño entre 200 nm y 1050 nm aproximadamente, este valor tan grande indica la medición de aglomerados de partículas. Lo anterior nos indica que a esta concentración de etilendiamina las partículas tienden a aglomerarse.

En la micrografía obtenida en el MET para la muestra D el diámetro promedio de las partículas es de 15 nm de morfología esférica y no se encuentran aglomeradas. La determinación del diámetro promedio de la partícula por DLS se obtuvo dispersando 0.001 gramos de la muestra en polvo en 100 ml de agua y sonicando por 15 segundos dando un diámetro promedio de 19 nm con una distribución de tamaño entre 15 nm y 30 nm aproximadamente, estos valores indican que las partículas no tienden a aglomerarse.

En la micrografía obtenida en el MET para la muestra E el diámetro promedio de las partículas es de 20 nm con morfología esférica y no se encuentran aglomeradas. La determinación del diámetro promedio de la partícula por DLS se obtuvo dispersando 0.001 gramos de la muestra en polvo en 100 ml de agua grado reactivo y sonicando por 15 segundos dando un diámetro promedio de 11 nm con una distribución de tamaño entre 8 nm y 16 nm aproximadamente, estos valores indican que las partículas no tienden a aglomerarse.

De acuerdo a los resultados anteriores con una concentración de 1.4×10^{-3} M las partículas son tienden a aglomerarse y para concentraciones de 2.0×10^{-3} M o mayores los tamaños de partículas son pequeños y no tienden a formar aglomerados, por lo que se utilizara una concentración de 2.0×10^{-3} M que es la menor cantidad necesaria para obtener las nanopartículas de cobre con tamaños

menores de 100 nm, sin aglomerar y que sean redispersables en algún solvente para su posterior aplicación.

5.3.3. Efecto del oxígeno disuelto en el agua sobre el producto obtenido.

En la tabla XV se muestran las condiciones de preparación de dos muestras: a la muestra F se le ha removido el oxígeno burbujeando nitrógeno gaseoso teniendo una concentración de 2.03 mg/l y la muestra G se preparo con agua a la cual no se le removió el oxígeno teniendo una concentración de 7.72 mg/l. La temperatura durante la síntesis es la misma y el pH final es muy similar. Las concentraciones de CuSO₄, NaBH₄ y etilendiamina son las mismas.

Tabla XV.- Condiciones de preparación de las muestras F y G

	Muestra F = muestra A	Muestra G
Oxígeno disuelto (mg/l)	2.03	7.72
Temperatura (°C)	25	25
pH final	7.9	7.6
Solución En (M)	0.002	0.002
Solución CuSO ₄ 5H ₂ O (M)	0.01	0.01
Solución NaBH ₄ (M)	0.12	0.12
Relación molar CuSO ₄ /En/NaBH ₄	5:1:12	5:1:12

En la Figura 22 se muestran los resultados de caracterización del cobre sintetizado a nivel de laboratorio para las muestras F y G.

En la figura 22 se muestra el plasmon característico de las nanopartículas de cobre teniendo una banda de absorción con un máximo a los 530 nm tanto para la muestra F como para la muestra G.

La figura 23 es una imagen de MET de la muestra F en donde se puede observar que el tamaño promedio de las nanopartículas es de 15 nm.

La figura 24 muestra el estudio cristalográfico por difracción de rayos X de una muestra de polvo de nanopartículas depositadas en un sustrato plano de vidrio amorfo.

La figura 25 muestra la distribución de tamaño de la muestras F y la figura 26 la distribución de tamaño de la muestra G utilizando el DLS.

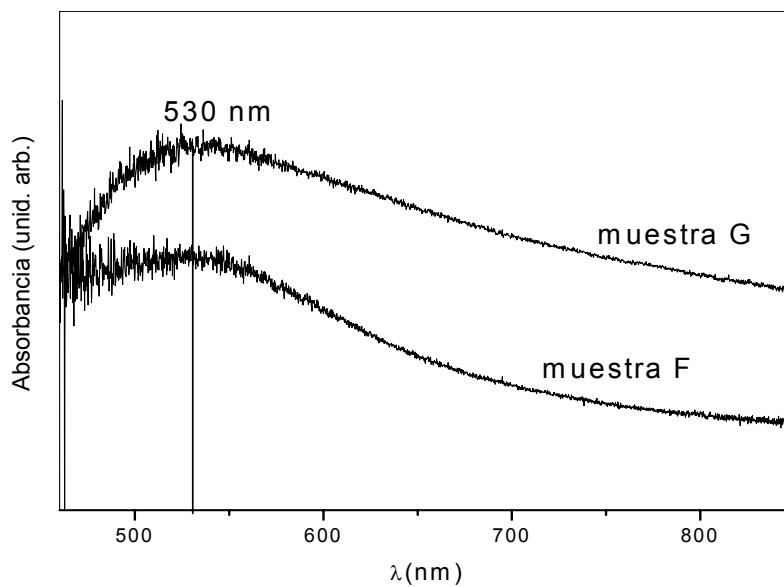


Figura 22.-. Espectro UV-vis de las muestras F y G.

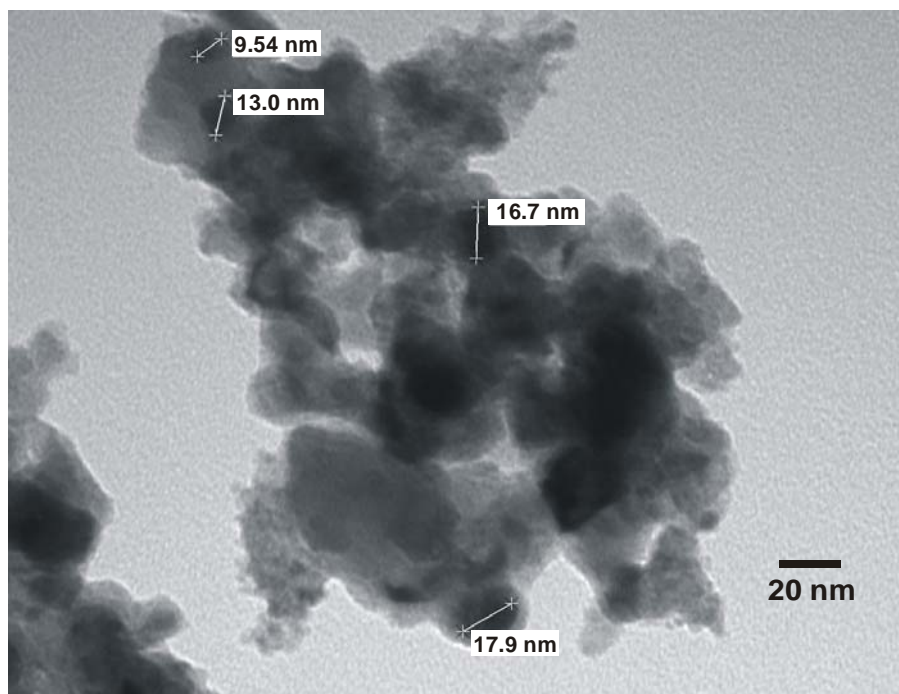


Figura 23.- Imagen de MET muestra F (muestra A).

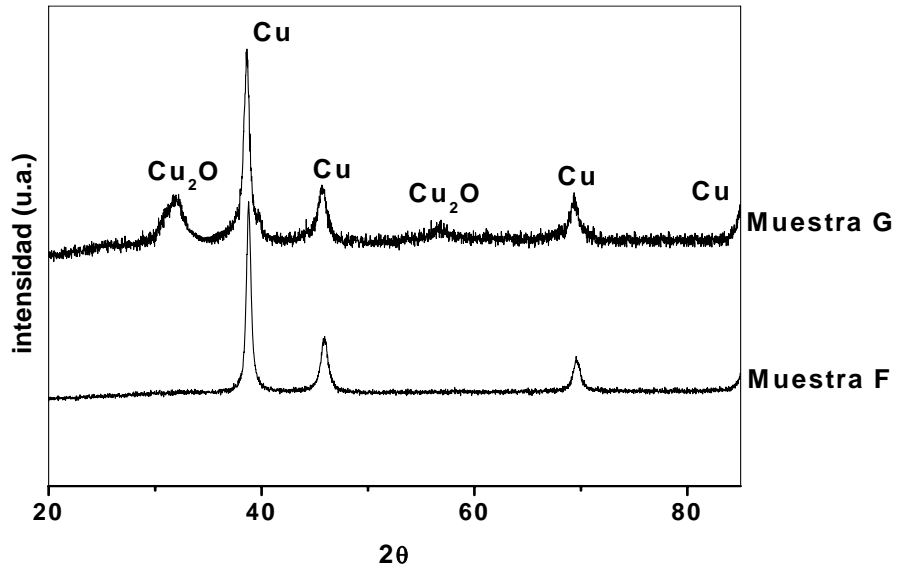


Figura 24.-. Difractogramas de las muestras F y G.

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm): 193.9	Peak 1: 29.10	99.8	5.663
PdI: 0.307	Peak 2: 129.3	0.2	52.22
Intercept: 0.919	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : **Good**

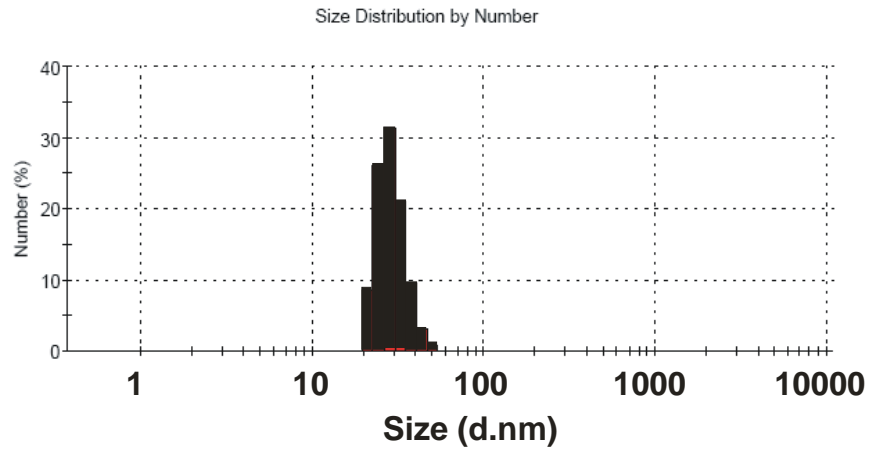


Figura 25.- Distribución de tamaño utilizando DLS de la muestra F.

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm): 416.8	Peak 1: 309.2	0.3	72.04
PdI: 0.581	Peak 2: 67.02	99.7	10.95
Intercept: 0.872	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Refer to quality report

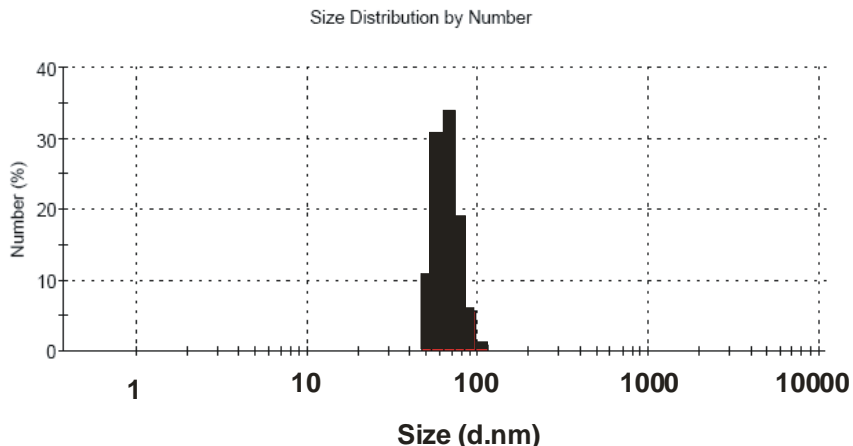


Figura 26.- Distribución de tamaño de la muestra G utilizando DLS.

La Tabla XVI muestra los resultados del refinamiento de los difractogramas de las muestras F y G utilizando el refinamiento de Rietveld con el programa Maud.

Tabla XVI.- Resultados del refinamiento de Rietveld de las muestras F y G.

		% en volumen	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristalito (nm)	Error de ajuste (%)
Muestra F	Cobre	93.24	3.621	22.5	7.98
	Óxido de Cobre (Cu ₂ O)	6.75	4.247	4.24	
Muestra G	Cobre	65.78	3.616	13.47	9.18
	Óxido de Cobre (Cu ₂ O)	34.21	4.263	7.54	

Las nanopartículas de cobre con un diámetro promedio de 25 nm tienen una banda de absorción en aproximadamente los 550 nm y el óxido cuproso a los 720 nm. Las muestra F y G tienen una banda de absorción con un máximo a los 530 nm.

nm, lo cual significa que el tamaño es pequeño y la cantidad de óxido cuproso es baja, puesto que, como ya se sabe un desplazamiento hacia la izquierda del plasmon (longitudes de onda menores) significa menor tamaño y hacia la derecha tamaños mayores o con recubrimiento de Cu_2O . Además la banda correspondiente a la muestra G es más amplia que la obtenida para la muestra F lo cual se puede deber a que las partículas de la muestra G tienen diámetros mayores y/o mayor cantidad de óxido cuproso que las de la muestra F.

De la imagen de MET de la muestra F se puede determinar que el diámetro promedio de las nanopartículas es de 15 nm y con morfología esférica.

El diámetro promedio de las partículas de las muestras F y G utilizando el DLS, dispersando 0.001 gramos de cada muestra en polvo en 100 ml de agua y sonicando por 15 segundos es de 29 nm para la muestra F con una distribución de tamaño entre 20 nm y 55 nm y para la muestra G es de 67 nm con una distribución de tamaño entre los 45 nm y 110 nm aproximadamente.

El estudio cristalográfico por difracción de rayos X de la muestra F en polvo depositadas en un sustrato plano de vidrio amorfo, fue caracterizada mediante difracción de rayos X para la identificación de fases cristalinas y en la cual se observan picos de difracción de la fase cobre en $2\theta = 43^\circ$ que corresponden a la familia de planos (111), el pico en 50° corresponde a (200), 74° (220) y 89° a (113), por mencionar los más importantes en intensidad. Los otros picos en $2\theta = 36^\circ$ y 61° corresponden a la familia de planos (111) y (220) respectivamente de la fase de óxido cuproso (cuprita).

El refinamiento de Rietveld para el difractograma de la muestra F donde se removió parte del oxígeno disuelto en el agua la cantidad de óxido cuproso es de 0.01 % y 99.9% de cobre, en cambio para la muestra G sin remover oxígeno disuelto en el agua la cantidad de óxido cuproso es de 34.21 % y 65.78 % de cobre.

La muestra F tiene aproximadamente un 70% menos de oxígeno disuelto en el agua y en base a los resultados del refinamiento de Rietveld se puede estimar que la cantidad de óxido cuproso es aproximadamente un 70 % mayor en la muestra G, por lo que se puede concluir que la cantidad de óxido cuproso formado durante la síntesis es proporcional a la cantidad de oxígeno disuelto en el agua.

Lo recomendable es realizar la síntesis utilizando agua a la cual se le remueva la mayor cantidad de oxígeno disuelto posible, pero debido a que al escalarlo a nivel de banco y planta piloto el volumen de agua es muy grande, yo recomiendo utilizar un calentador de paso para calentar el agua entre 60°C y 80°C, dejarla enfriar en un recipiente cerrado y después utilizarla.

5.3.4. Efecto de la velocidad de adición del agente reductor sobre el producto obtenido

La velocidad de adición de la solución del agente reductor, aunado con la velocidad de agitación, concentración de reactivos son parámetros muy importantes de determinar para poder obtener nanopartículas de cobre monodispersas, de tamaño menor de 100 nm y con la misma morfología. La temperatura se mantiene constante a temperatura ambiente, la velocidad de agitación la mantendré a 750 rpm, la concentración de los reactantes ya se ajusto solo falta determinar la velocidad de adición del agente reductor, lo cual, se hará en esta parte del trabajo de tesis.

Para observar el efecto producido por la velocidad de adición de la solución del agente reductor de borohidruro de sodio durante la síntesis. Se realizaron dos síntesis a la misma temperatura, pH final y con las mismas concentraciones de sulfato de cobre, etilendiamina, borohidruro de sodio y concentración de oxígeno disuelto en el agua, lo único que se va a variar es la velocidad de adición de la solución de borohidruro de sodio; la primera síntesis se efectuó añadiendo a una

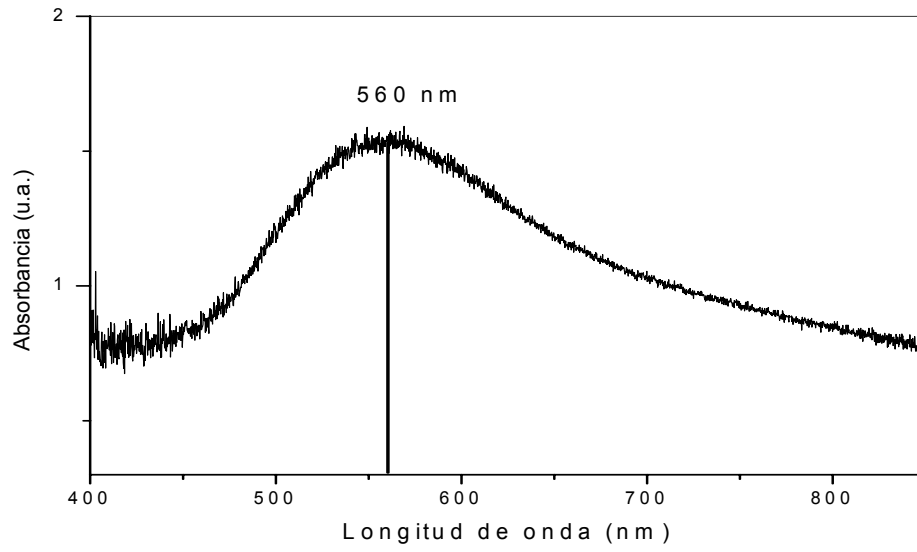
velocidad de 500 ml/min a la cual llamaremos muestra H y la segunda a una velocidad de 250 ml/min la cual llamaremos muestra I.

En la tabla XVII se muestran las condiciones de preparación de las tres muestras H e I.

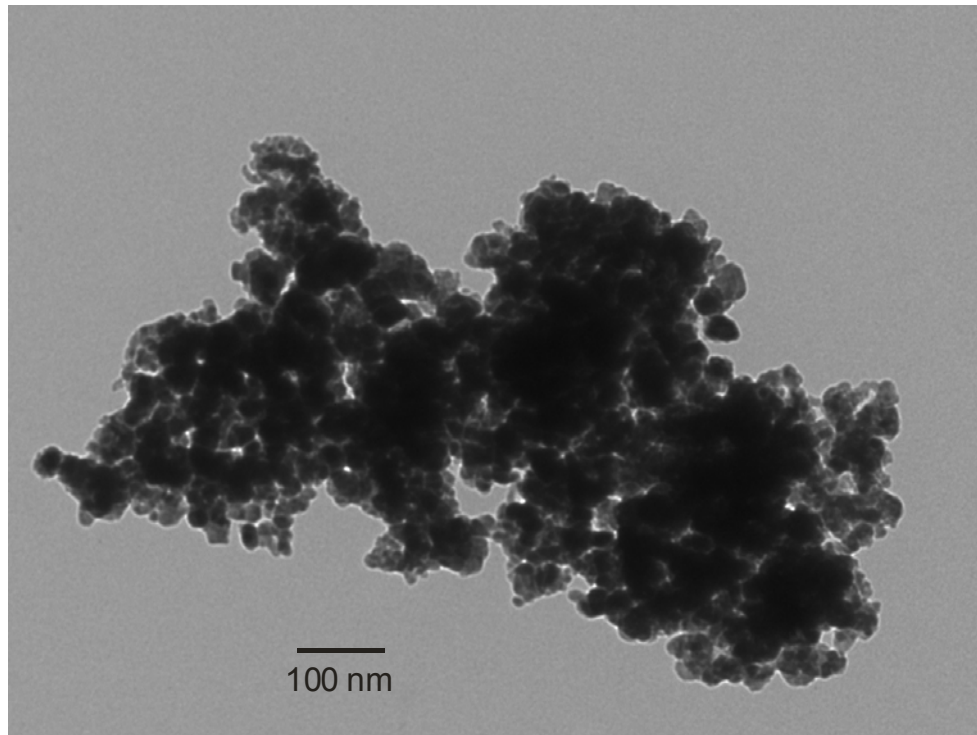
Tabla XVII.- Condiciones de preparación de las muestras H e I.

	Muestra H	Muestra I
Oxígeno disuelto (mg/l)	2.47	2.47
Temperatura (°C)	25	25
pH final	8	7.9
Solución En (M)	0.002	0.002
Solución CuSO ₄ 5H ₂ O (M)	0.01	0.01
Solución NaBH ₄ (M)	0.12	0.12
Relación molar CuSO ₄ /en/NaBH ₄	5:1:12	5:1:12
Velocidad de adición de la solución de borohidruro de sodio ml/min	500	250

En las figuras 27 y 28 se muestran los resultados de caracterización del cobre sintetizado para la muestra H a nivel de laboratorio, en la figura 27(a) se muestra la banda de absorción UV-vis característico de las nanopartículas de cobre, en la figura 27(b) imagen de MET, 28 (a) su difractograma y la figura 28 (b) distribución de tamaño utilizando el DLS.

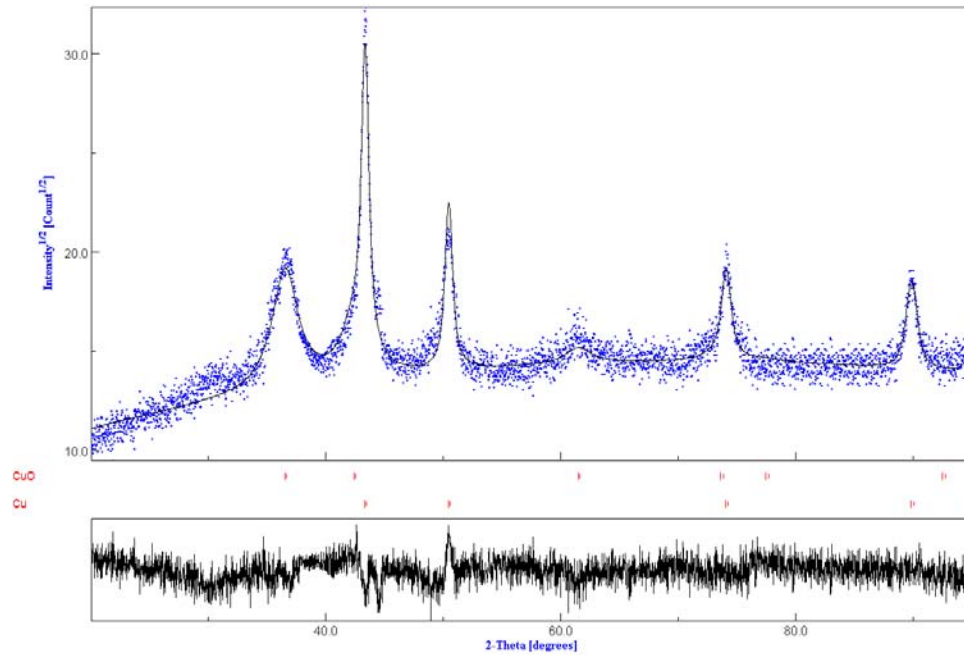


(a)



(b)

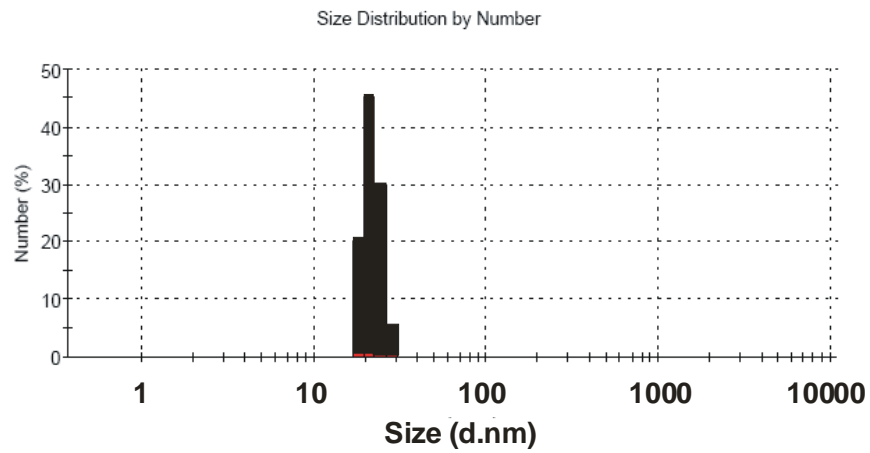
Figura 27.- (a) Espectro absorción UV-vis de la muestra H, (b) Imagen de MET muestra H.



(a)

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm): 1.431e4	Peak 1: 21.79	100.0	2.621
Pdl: 0.719	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 1.69	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

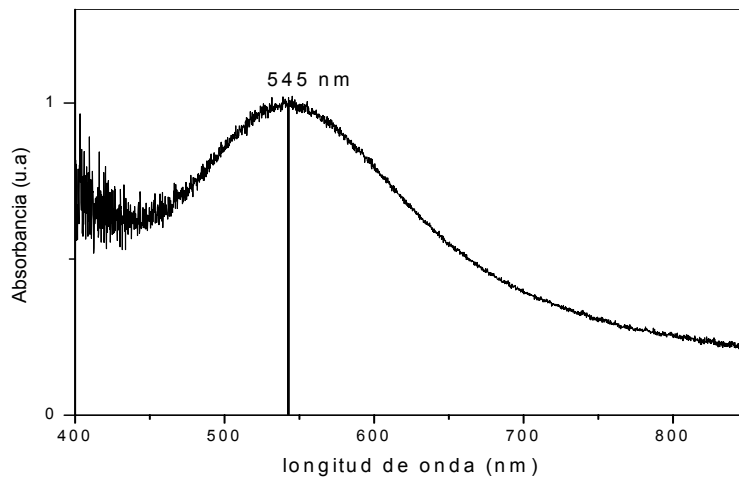
Result quality : Refer to quality report



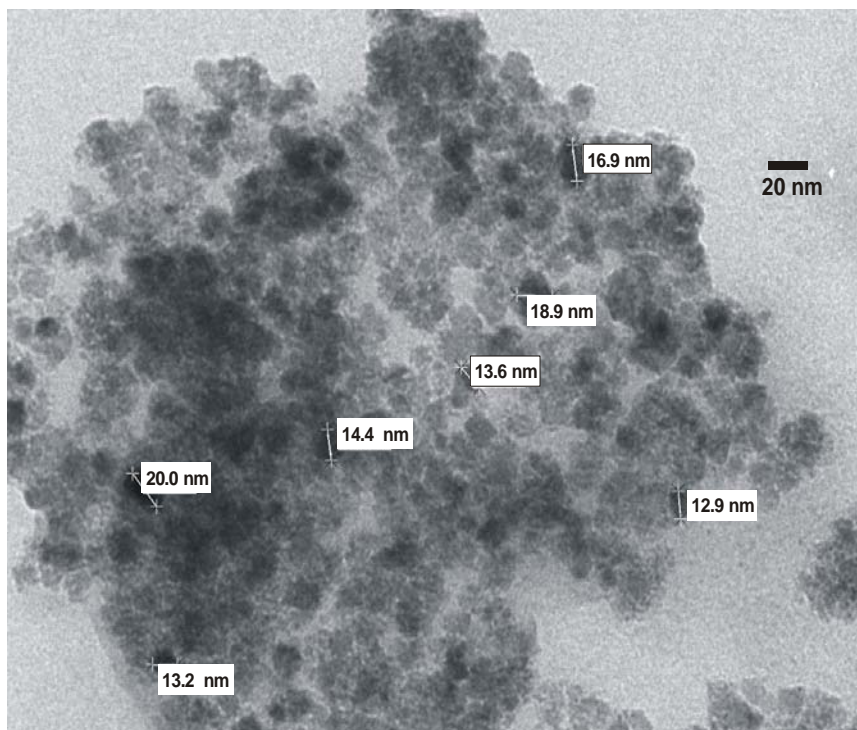
(b)

Figura 28.- (a) Difractograma de la muestra H, (b) Tamaño de partícula utilizando DLS de la muestra H.

En las figuras 29 y 30 se muestran los resultados de caracterización del cobre sintetizado para la muestra I a nivel de laboratorio, en la figura 29 (a) se muestra el plasmon característico de las nanopartículas de cobre, en la figura 29 (b) imagen de MET, 30 (a) su difractograma y la figura 30 (b) distribución de tamaño utilizando el DLS.

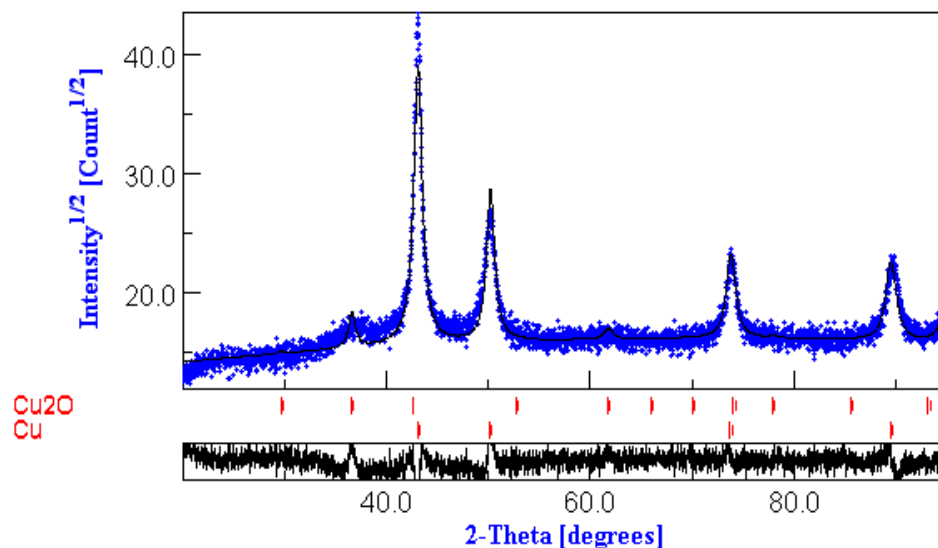


(a)



(b)

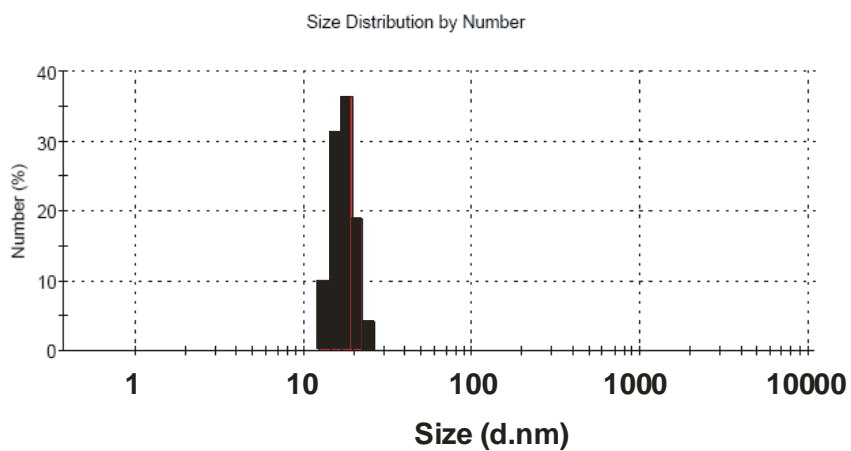
Figura 29.- (a) Espectro UV-vis de la muestra I, (b) imagen de MET muestra I.



(a)

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm): 320.7	Peak 1: 17.74	100.0	2.632
PdI: 0.799	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.742	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Refer to quality report



(b)

Figura 30.- (a) difractograma de la muestra I, (b) tamaño de partícula utilizando DLS de la muestra I.

La Tabla X muestra los resultados del refinamiento de los difractogramas de las muestras H e I utilizando el refinamiento de Rietveld con el programa Maud.

Tabla X.- Resultados del refinamiento de Rietveld usando el programa Maud para las muestras H e I.

		% en volumen	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristal (nm)	Error de ajuste (%)
Muestra H	Cobre	28	3.6248	19	7.6
	Óxido Cuproso (Cu ₂ O)	72	4.2719	4	
Muestra I	Cobre	93.24	3.615	23.5	9.08
	Óxido de Cobre (Cu ₂ O)	6.76	3.620	10	

El plasmon correspondiente a la muestra H obtenido al dispersar 0.001 gramos de la muestra H en polvo en 100 gramos de agua y sonicando durante 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido de 500 watts, se encuentra ligeramente corrido hacia la derecha teniendo un valor aproximado de 560 nm, lo cual indica que las partículas pueden estar oxidadas en su superficie, lo cual se comprueba con el DLS el cual da un diámetro promedio de 21.79 nm con una distribución de tamaño entre 18 y 30 nm. La imagen de MET muestra que las partículas son menores de 100 nm y presentan aglomeramiento. Con respecto a la formación de óxido cuproso el refinamiento de Rietveld utilizando el programa Maud de la muestra en polvo el porcentaje es de 28 % de Cu₂O que es alto y el cual también contribuye al corrimiento del plasmon a longitudes de onda mayores. Lo que significa que al añadir el borohidruro de sodio a esta velocidad da tamaños de partícula pequeña pero se favorece la aglomeración y la formación del óxido cuproso.

El plasmon correspondiente a la muestra I obtenido al dispersar 0.001 gramos de la muestra I en polvo en 100 gramos de agua y sonicando durante 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido de 500 watts, tiene un banda de absorción con un máximo en aproximadamente 545 nm, el pequeño corrimiento hacia la izquierda indica una disminución de tamaño, el DLS da un diámetro promedio de las partículas de aproximadamente 17 nm con una distribución de tamaños entre 12 nm y 26 nm.

El refinamiento de Rietveld del difractograma obtenido de la muestra I en polvo utilizando el programa MAUD da un tamaño de cristalito de 13.58 nm. Con respecto a la cantidad de óxido cuproso, el porcentaje es de aproximadamente 6 % que es muy bajo y 84% de cobre. Esta síntesis permite obtener nanopartículas de cobre con tamaños pequeños y las partículas se encuentran monodispersas.

Para lograr una muestra monodispersa, la etapa de nucleación, debe estar completa antes de que la etapa de crecimiento comience. Las velocidades de nucleación y crecimiento están determinadas básicamente por las probabilidades de colisiones entre átomo-átomo para la formación de núcleos y átomo - núcleo y núcleo -núcleo para el crecimiento.

Para la muestra H el tiempo de adición de los 200 ml de solución de borohidruro de sodio es de 24 segundos y para la muestra I es de 48 segundos.

En base a los resultados anteriores se recomienda efectuar la adición de la solución de borohidruro de sodio a una velocidad de 250 ml/min.

Las condiciones de preparación de la muestra I son las que se utilizarán para todas las síntesis que se efectúen tanto a nivel laboratorio como para su escalamiento a nivel de banco y planta piloto. La relación molar de CuSO_4 :en: NaBH_4 debe ser 5:1:12 respectivamente. El pH ligeramente básico en el rango entre 7 y 8, temperatura ambiente, y si se desea que la fase de óxido cuproso sea baja se deben mantener concentraciones de oxígeno disuelto menores a 2 ppm, velocidad de agitación 750 rpm y velocidad de adición del agente reductor 250 ml/min.

5.4. Análisis Termo gravimétrico de la muestra I

En la figura 31 se muestra el resultado de el análisis termo gravimétrico efectuado a la muestra I, mostrándose los puntos en donde ocurrió un cambio.

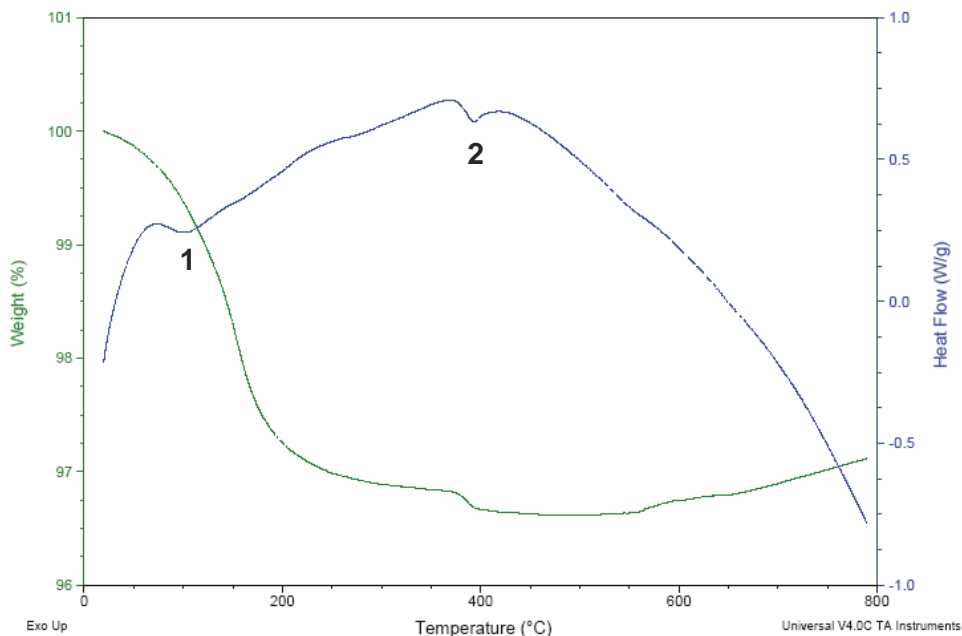


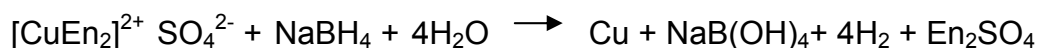
Figura 31.- Análisis Termogravimétrico de la muestra I.

En esta figura se muestra el TGA efectuado a la muestra I en polvo. Colocándose 16.904 mg de la muestra e incrementándose la temperatura a razón de 2°C/min desde 20°C a 800°C en una atmósfera inerte de N₂ gaseoso.

En el intervalo de temperatura de 20°C a 200°C tenemos el punto marcado como 1 que corresponde a la desorción de aproximadamente 2.5% de agua que contenía la muestra. En el intervalo de temperatura de 200°C a 450°C tenemos el punto 2 que puede deberse a la descomposición de la etilendiamina que contiene absorbido el cobre en su superficie, ya que el punto de auto ignición de la etilendiamina se encuentra a los 385°C, la cantidad de etilendiamina corresponde entre 0.10% y 0.30% en peso. En el intervalo de 450°C a 800°C se observa un incremento en el peso de la muestra lo cual se puede deber a la oxidación superficial de las nanopartículas de cobre correspondiendo aproximadamente a un aumento del 0.65% en peso, lo cual se debe a que el nitrógeno gaseoso al 99.99% de pureza contiene aproximadamente 8.1×10^{13} moléculas de O₂ por cm³.

5.5. Rendimiento real.

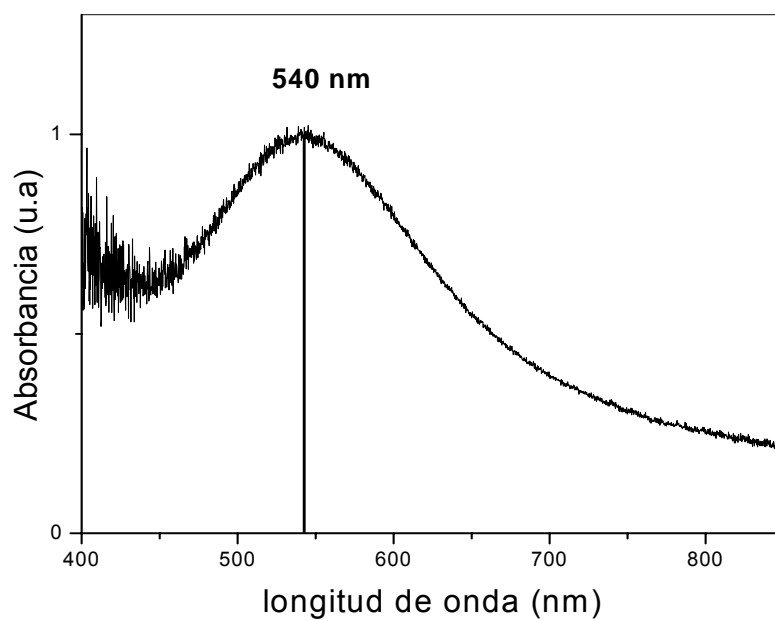
Como ya se menciona anteriormente la síntesis I es la que se va a tomar como preferente para las demás pruebas. Para el rendimiento teórico se repitió la misma síntesis I, obteniéndose 0.58 gramos de Cu, por lo que de acuerdo a la reacción:



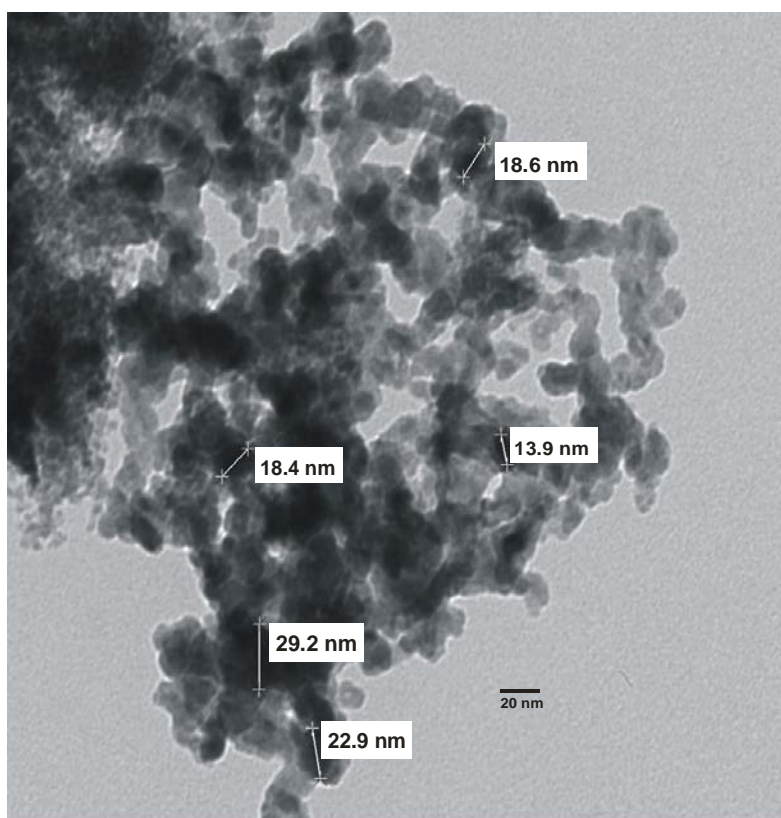
Con 2.5 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se deberían de obtener teóricamente 0.635 gramos de Cu, pero solo se obtienen 0.58 gramos de Cu, por lo que la eficiencia real o rendimiento real de la reacción es del 92 %.

5.6. Resultados a nivel de banco.

La síntesis a nivel de banco se realizó utilizando los parámetros determinados a nivel de laboratorio (muestra I) con una relación molar de 5:1:12 de CuSO_4 , etilendiamina y borohidruro de sodio respectivamente, velocidad de agitación de 950 rpm, velocidad de adición del borohidruro de sodio de 250 ml/min, temperatura ambiente y pH entre 7 y 8. Para la síntesis se utilizaron 20 litros de agua destilada con 2.64 ppm de oxígeno disuelto. Obteniéndose los resultados que se muestran en las figura 32 y 33. La figura 32(a) es la banda de absorción obtenida de las nanopartículas cobre por espectroscopia UV-vis, figura 32 (b) imagen de MET de la muestra preparada, La figura 33 (a) muestra la distribución de tamaño utilizando DLS y la figura 33 (b) el difractograma refinado con el programa Maud.



(a)



(b)

Figura.32.- (a) Espectro UV-vis, (b) Imagen de MET a nivel de banco.

		Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm):	228.3	Peak 1: 27.26	100.0	4.267
PdI:	0.462	Peak 2: 179.8	0.0	53.08
Intercept:	0.812	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Refer to quality report				

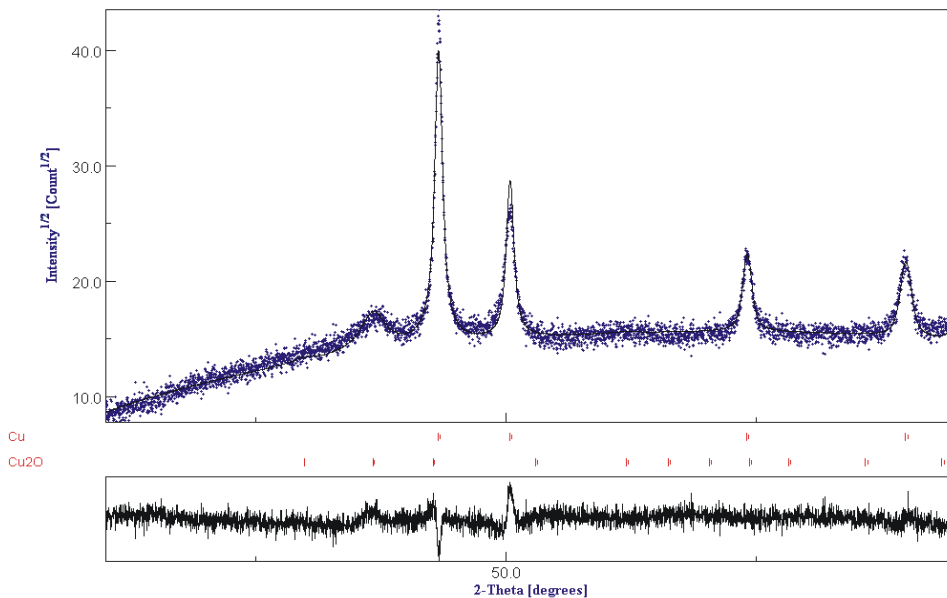
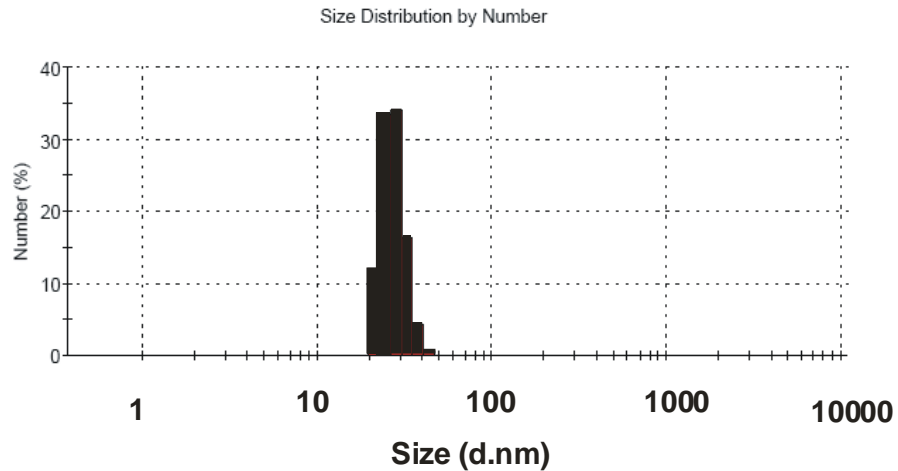


Figura.33.- (a) Distribución de tamaño de partícula utilizando DLS y (b) difractograma de la muestra de cobre obtenida a nivel banco.

La tabla XIX muestra los resultados del refinamiento de Rietveld realizado al difractograma de la muestra de cobre utilizando el programa Maud, obtenido a nivel de banco.

Tabla XIX.- Resultados del refinamiento de Rietveld de la muestra a nivel banco.

Datos	% en volumen	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristalito (nm)	Error de ajuste (%)
Cobre	83.53	3.631	15.0	8.88
Óxido de Cobre (Cu ₂ O)	16.57	4.246	10.00	

Para el análisis por espectroscopía UV-vis, 0.001 gramos de muestra se dispersaron en 100 ml de agua y se sonico durante 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido de 500 watts, la muestra presenta una banda de absorción con un máximo en aproximadamente los 540 nm, además no es muy ancha lo cual indica que el porcentaje de óxido cuproso no debe ser muy elevado.

La imagen de MET muestra que las partículas tienen un diámetro promedio menor de 20 nm con morfología esférica y no se encuentran muy aglomeradas, lo cual se comprueba con el DLS el cual nos da un diámetro promedio de 27 nm y una distribución de tamaño entre 20 y 50 nm.

Los resultados del refinamiento de Rietveld utilizando el programa MAUD para el difractograma obtenido se obtienen un tamaño de cristalito de aproximadamente 15.0 nm para el cobre y de 10.0 nm para el óxido de cobre, el porcentaje de cobre es del 83,53 % y con respecto a la cantidad de óxido cuproso obtenido es de 16.57 %, que es congruente con los resultados de laboratorio debido a que no se remueve oxígeno disuelto en el agua.

Estos resultados son congruentes con los obtenidos a nivel de laboratorio.

5.7. Resultados a nivel de Planta Piloto.

Las pruebas a nivel de planta piloto solo se realizaron para obtener cobre, sin remover oxígeno del agua, temperatura ambiente, pH entre 7 y 8, velocidad de agitación 1050 rpm, las concentraciones y secuencia de operación, están basadas en la experimentación a nivel de laboratorio y nivel banco, en la tabla XX se muestran las cantidades de agua y reactivos utilizados en las pruebas efectuadas, y la tabla XXI muestra las condiciones del agua desionizada utilizada, obteniéndose los resultados de caracterización que se muestran en la figura 26.

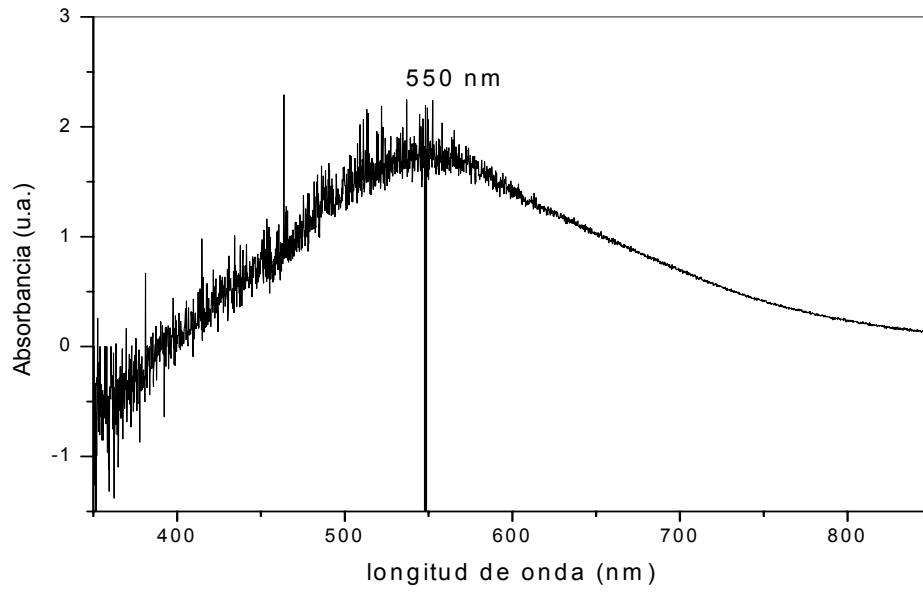
Tabla XX.- Reactivos y cantidades de los mismos necesarios para una corrida.

Reactivos	Cantidad
etilendiamina	12.5 gramos
CuSO ₄ 5H ₂ O	250 gramos
Borohidruro de sodio	90 gramos
Agua desionizada	100 litros

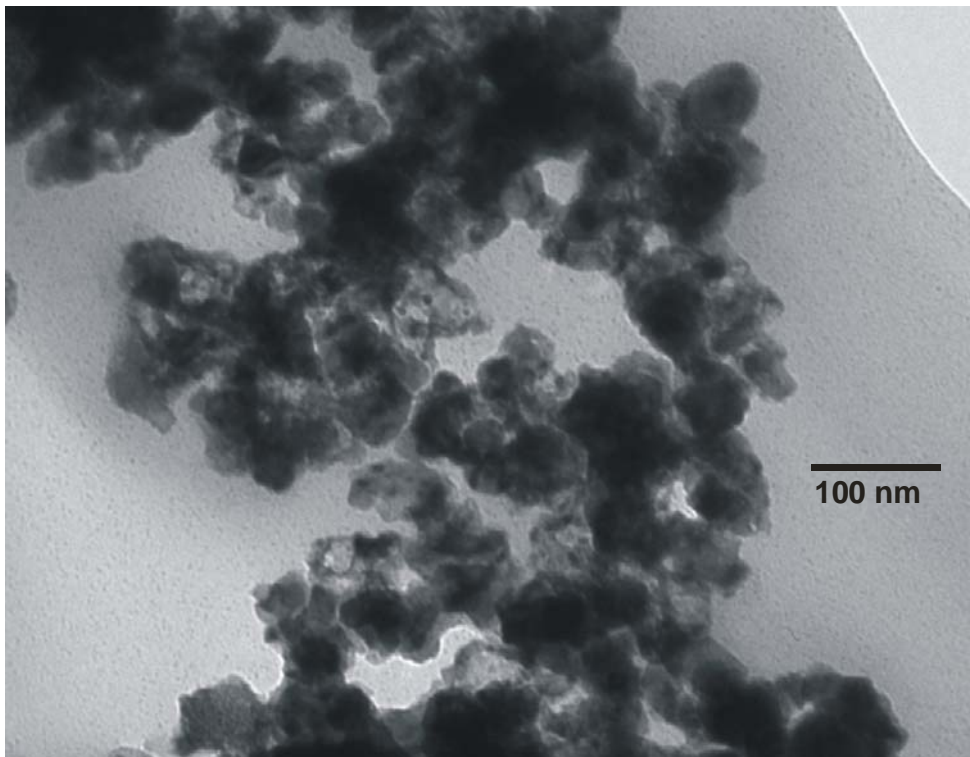
Tabla XXI.- Condiciones del agua desionizada

Volumen de agua desionizada utilizada	100 litros
Conductividad	3.73 μ s a 23.2 °C
Porcentaje de oxígeno disuelto	3.15 ppm

La Figura 34 (a) espectro de absorción UV-vis obtenido de la muestra preparada a nivel de planta piloto, figura 34 (b) imagen de MET de una muestra preparada a nivel piloto, figura 35 (a) distribución de tamaño de partícula utilizando DLS, figura 35 (b) potencial Z utilizando el nanosizer, figura 36 difractograma refinado con el programa Maud de una muestra preparada a nivel piloto.



(a)

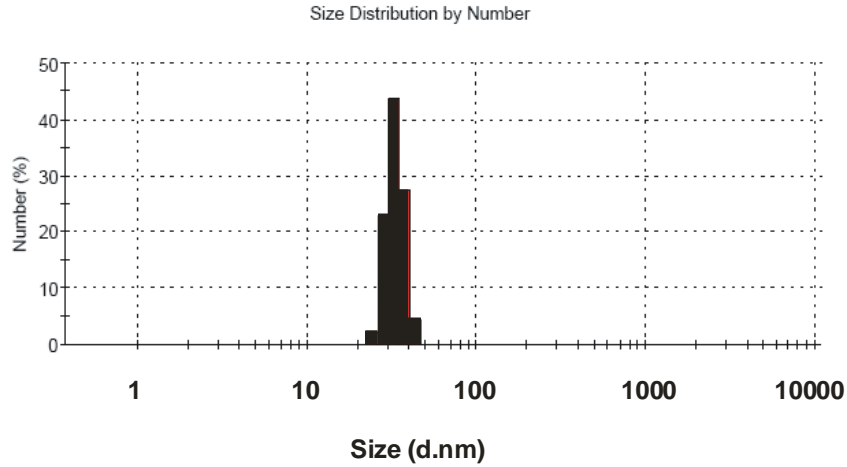


(b)

Figura.34.- (a) Espectro UV-vis e (b) imagen de MET de una muestra preparada a nivel planta piloto.

		Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z - Average (d.nm): 867.4	Peak 1:	215.4	0.0	32.51
Pdl: 0.985	Peak 2:	33.41	100.0	4.258
Intercept: 1.02	Peak 3:	0.000	0.0	0.000

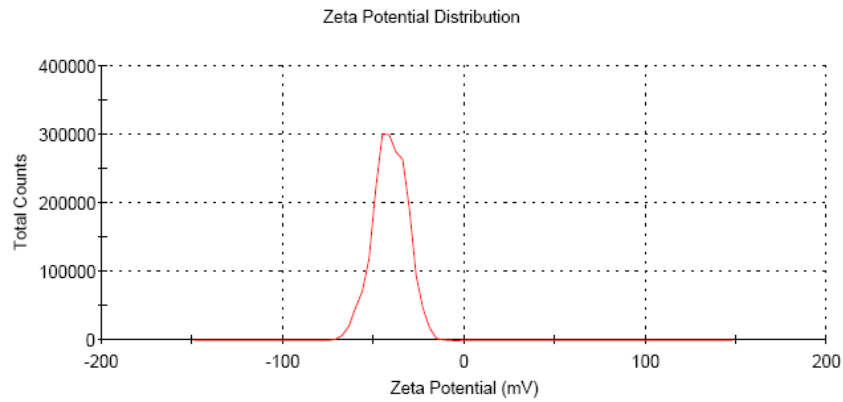
Result quality : Refer to quality report



(a)

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -40.9	Peak 1: -40.9	100.0	9.26
Zeta Deviation (mV): 9.26	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
Conductivity (mS/cm): 3.10	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : See result quality report



(b)

Figura.35.- (a) Distribución de tamaño de partícula utilizando DLS, (b) potencial zeta de una muestra preparada a nivel piloto.

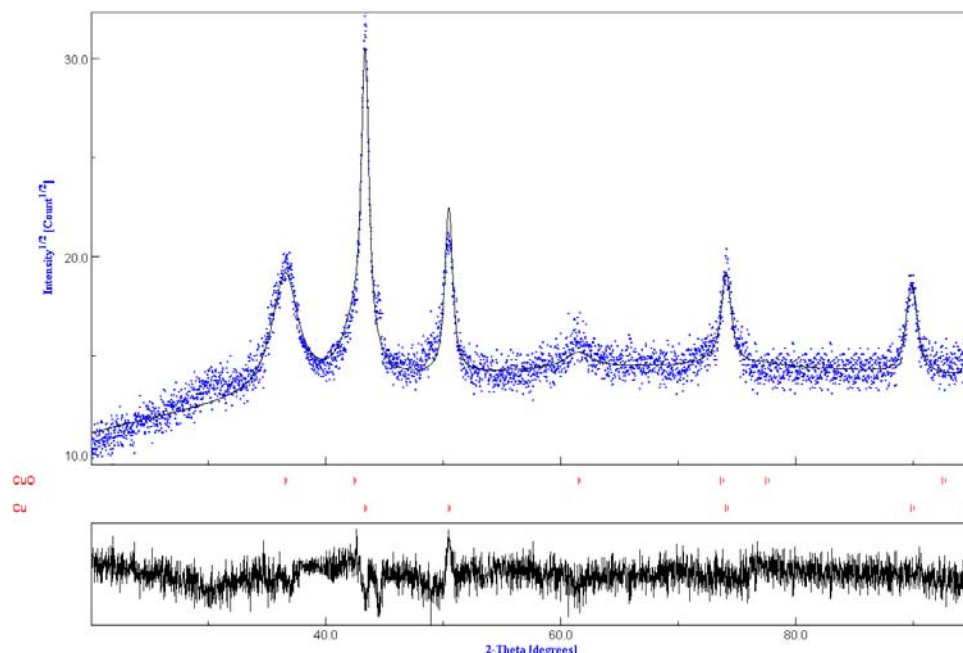


Figura.36.- Difractograma de la muestra de nanopartículas de cobre obtenida a nivel planta piloto.

La tabla XVII muestra los resultados del refinamiento de Rietveld realizado al difractograma de la muestra de cobre utilizando el programa Maud, obtenido a nivel de planta piloto.

Tabla XXII.- Resultados del refinamiento de Rietveld de la muestra obtenida con la planta piloto.

	% en volumen	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristal (nm)	Error de ajuste %
Cobre	88.29	3.626	13.58	7.93
Óxido de Cobre (Cu ₂ O)	11.71	4.266	6.6	

Para el análisis por espectroscopía UV-vis, 0.001 gramos de muestra se dispersaron en 100 ml de agua y se sonico durante 15 segundos utilizando una sonda de ultrasonido de 500 watts, la muestra presenta una banda de absorción característica de las nanopartículas de cobre con un máximo en aproximadamente

los 560 nm, además no es muy ancha lo cual indica que el porcentaje de óxido cuproso no debe ser bajo.

La imagen de MET muestra que las partículas tienen un tamaño promedio menor de 100 nm con morfología esférica, lo que se puede constatar con el resultado de DLS en donde el 100% tiene un diámetro promedio de 33.41 nm con una distribución de tamaño entre 25 nm y 50 nm y un porcentaje que debe ser menor del 0.1% debido a que no es detectado por el DLS tiene un diámetro promedio de 215 nm.

El refinamiento de Rietveld del difractograma obtenido para esta muestra utilizando el programa MAUD da un tamaño promedio del cristalito de aproximadamente 15 nm para el cobre y de 10 nm para el óxido de cobre, con respecto a la cantidad de óxido cuproso obtenido es de 16.57% que no es muy alto, pero es congruente con los resultados de laboratorio cuando no se remueve parte del oxígeno disuelto en el agua, como es el caso de esta prueba realizada a nivel de planta piloto.

El grado de aglomeramiento no es muy alto y esto se puede constatar con el resultado del potencial Z obtenido en donde tiene un valor promedio de -40 mV, lo que indica que las partículas se repelen entre sí impidiendo su aglomeramiento y pudiéndose dispersar y desaglomerar utilizando la sonda de ultrasonido.

En esta corrida se obtuvieron 50.84 gramos de cobre, por lo que el rendimiento real o eficiencia de la reacción es del 80 %. Pero podemos obtener hasta 100 gramos por corrida.

Los resultados obtenidos a nivel piloto coinciden con los obtenidos a nivel de laboratorio y piloto, por lo que la síntesis realizada por vía húmeda y utilizando etilendiamina permite obtener nanopartículas de cobre a nivel industrial.

En esta corrida se obtuvieron 50.84 gramos de cobre, por lo que el rendimiento real o eficiencia de la reacción es del 80 %.

La relación de área superficial por gramo de nanopartículas, considerando el resultado de DLS para partículas con un diámetro promedio de 34 nm, se tiene el siguiente resultado:

Radio promedio de las partículas formadas = 8.5 nm = 8.5×10^{-9} m

Área superficial de la esfera = $4 \pi r^2$

Área superficial de una partícula de Cu = 9.0792×10^{-16} m²

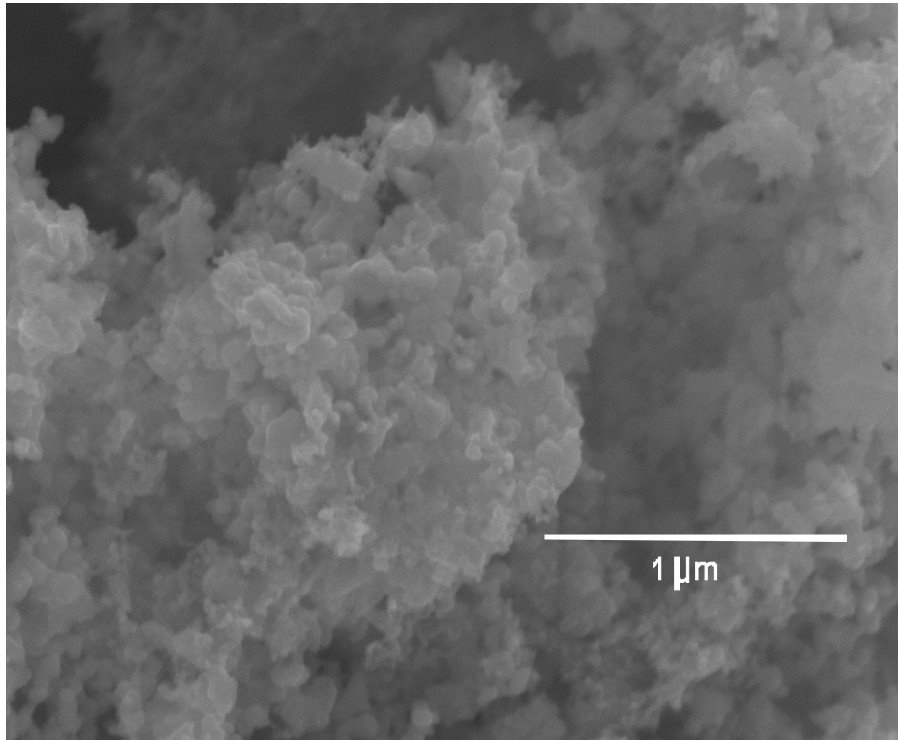
Volumen de una partícula de Cu = $\frac{4}{3} \pi r^3 = 2.5724 \times 10^{-24}$ m³

Densidad del cobre = 8930 Kg/m³ = 8930000 gr/m³

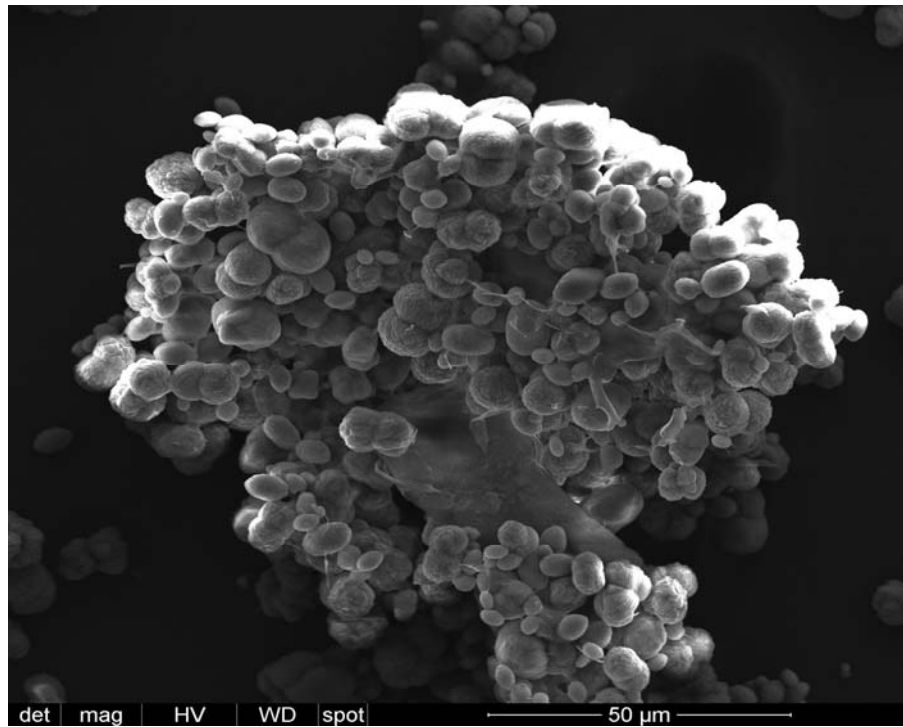
Masa de una nanopartícula de Cu = 2.2971×10^{-17} gramos

$$\text{Área superficial} = \frac{9.0792 \times 10^{-16}}{2.2971 \times 10^{-17}} = 39.5237 \text{ m}^2/\text{gramo}$$

La figura 37 muestra unas imágenes de SEM obtenidas de una muestra de nanopartículas de cobre preparada en la planta piloto.



(a)



(b)

Figura 37.- (a) y (b) Imágenes de SEM de una muestra de nanopartículas de cobre preparada en la planta piloto.

En la tabla XXIII se muestra el resumen de resultados obtenidos a nivel de laboratorio, nivel de banco y de planta piloto.

Tabla XVIII.- Resumen de resultados a nivel de laboratorio, banco y planta piloto.

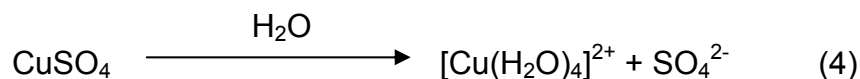
	Laboratorio	Banco	Planta piloto
Tamaño promedio partícula con DLS (nm)	29	27	33
Tamaño promedio partícula con TEM (nm)	20	21	25
Tamaño cristalito de Cu con RX (nm)	13.5	15.00	13.58
Tamaño cristalito de Cu ₂ O con RX (nm)	6.7	10.00	6.6
Parámetro de red Cu (Å)	3.615	3.631	3.626
Porcentaje de Cu	99.99	83.53	88.29
Porcentaje de Cu ₂ O	0.01	16.57	11.71
Velocidad agitación (rpm)	750	950	1050
Relación molar CuSO ₄ :en:NaBH ₄	5:1:12	5:1:12	5:1:12

5.8. Discusión de resultados

5.8.1. Reacciones posibles

En este trabajo se utilizó un agente quelante la etilendiamina (NH₂CH₂CH₂NH₂) (en) con la finalidad de formar un quelato de cobre, la reacción entre el sulfato de cobre y la etilendiamina es instantánea y la formación del quelato se puede resumir de la siguiente forma:

1) En primer lugar se tiene la solvatación de los iones del sulfato de cobre en presencia de agua:



Al disolver CuSO_4 en agua los iones formados son Cu^{2+} y SO_4^{2-} y se solvatan en la siguiente forma, ver figura 38:

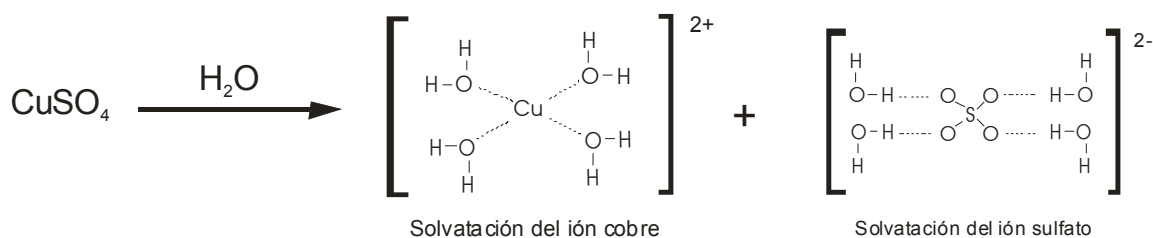
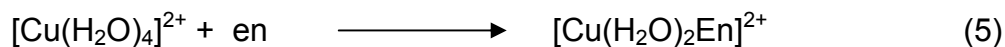


Figura 38.- Solvatación del sulfato de cobre.

2) Enseguida se forma el quelato Cu-en agregando etilendiamina, la cual en medio neutro reacciona inmediatamente con los iones de Cu^{2+} formando el quelato Cu-en en dos pasos (Fred Basolo y Ronald Johnson, Serdan Aksu and Fiona M. Doyle, 2002):



En general se puede expresar como se muestra en la figura 39:

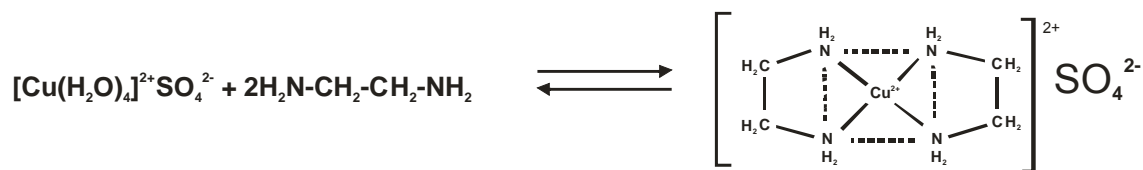
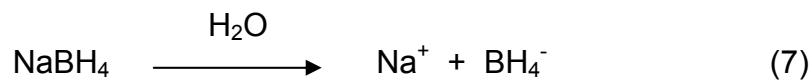


Figura 39.- Formación del quelato de cobre-etilendiamina.

La siguiente reacción es la obtención de las nanopartículas de cobre utilizando borohidruro de sodio como agente reductor.

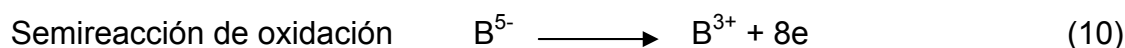
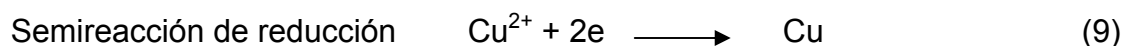
3) Por separado se llevo a cabo la disociación del NaBH_4 en presencia de agua (Bernard Bonnetot, and Laetitia Laversenne, 2006)



4) Enseguida, después de la adición del borohidruro de sodio, se forman las nanopartículas de cobre mediante una reacción de óxido-reducción,



En donde las semireacciones están dadas por las reacciones (9) y (10).



5) Efecto estérico

En la solución final existen nanopartículas de cobre con carga superficial negativa como se comprobó con el DLS, además, existen iones de en^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ y $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

Una vez agregado el agente reductor se forman las nanopartículas de cobre. El tamaño de la molécula de etilendiamina es lo suficientemente grande como para competir con los demás iones y así llegar hasta la superficie de las nanopartículas de cobre rodeándolas, como se muestra en la siguiente figura 40. En donde se puede observar que las nanopartículas se encuentran rodeadas de etilendiamina formando una capa que impide que las nanopartículas se adhieran evitando su aglomeración por impedimento estérico (R. Moreno, 1987).

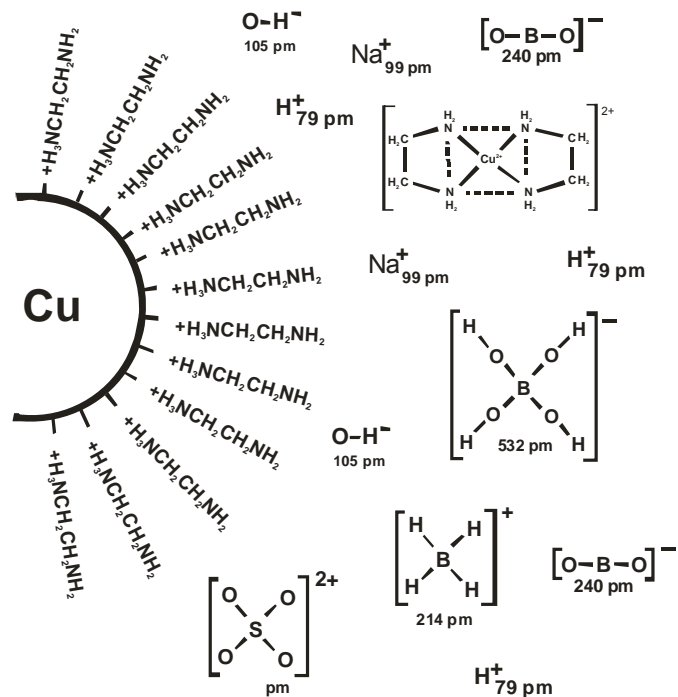


Figura 40.- Iones y complejos presentes en la reacción de formación de nanopartículas de cobre utilizando etilendiamina como agente quelante y NaBH₄ como agente reductor.

VI. Conclusiones

Mediante la síntesis por vía húmeda, usando etilendiamina como agente quelante y una relación molar 5:1:12 de CuSO_4 :etilendiamina: NaBH_4 se pueden obtener nanopartículas de cobre a nivel de laboratorio, banco y piloto, con morfología esférica, tamaño menor de 100 nm y dispersables .

La síntesis en los tres niveles se efectúa a temperatura ambiente, con un pH entre 7 y 8 y una velocidad de agitación de 750 rpm.

El uso de la etilendiamina como agente quelante permite controlar el tamaño y grado de oxidación de las nanopartículas, utilizando una concentración mínima de 2×10^{-3} M.

Se puede obtener las nanopartículas de cobre con una pureza del 99.99 % reduciendo la cantidad de oxígeno disuelto en el agua con una concentración menor de 2 ppm.

El rendimiento real de la reacción a nivel laboratorio, banco y piloto se encuentra entre el 80 y 90 %.

La cantidad de nanopartículas de cobre producidas en cada etapa son:

- A nivel laboratorio 0.57 gramos/litro de agua.
- A nivel banco 11 gramos, utilizando 20 litros de agua.
- A nivel piloto 100 gramos por corrida utilizando 100 litros de agua.

El costo de las nanopartículas de cobre producidas mediante la síntesis propuesta en esta tesis y con una pureza del 99.9% es de \$1.43 pesos/ gramo.

Estas nanopartículas reducen el costo entre 96.4 y 97.2% con respecto a las comerciales que tienen una pureza de 99.8%.

Este método es novedoso relativamente simple, barato, rápido y escalable a nivel planta piloto. Es un método que no requiere de condiciones especial de presión y temperatura para la síntesis.

Referencias

1. Alain Manceau, Kathryn L. Nagy, Matthew A. Marcus, Martine Lanson, Nicolas Geoffroy, Thierry Jacquet, and Tatiana Kirpichtchikova, 2008. "Formation of Metallic Copper Nanoparticles at the Soil-Root Interface". *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, p.p. 1766–1772.
2. A. S. Gordon, L. D. Howell, and V. Harwood, 1994. "Responses of diverse heterotrophic bacteria to elevated copper concentrations". *Liberty University*,
3. Albert G. Nasibulin (a), Olivier Richard, Esko I. Kauppinen, David P. Brown, Jorma K. Jokiniemi, and Igor S. Altman, 2002. "Nanoparticle Synthesis by Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition in the Presence of Oxygen". *Aerosol Science and Technology*, Vol. 36: p.p. 899–911.
4. Albert G. Nasibulin (b), P. Petri Ahonen, Olivier Richard, Esko I. Kauppinen, and Igor S. Altman, 2001. "Copper and copper oxide nanoparticle formation by Chemical vapor nucleation from copper (II) acetylacetonate". *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 3 : p.p. 385–400.
5. Alexander Kamyshny, Joachim Steinke and Shlomo Magdassi¹, 2011. "Metal-Based Inkjet Inks for Printed Electronics". *The Open Applied Physics Journal*, Vol. 4, p.p. 19-36.
6. Bao-Hang Han, and Markus Antonietti, 2003. "One-step synthesis of copper Nanoparticles containing mesoporous silica by nanocasting of binuclear Copper (II) complexes with cyclodextrins". *J. Mater. Chem.*, Vol. 13, p.p. 1793–96.
7. Bernard Bonnetot, and Laetitia Laversenne. Hydrogen Storage Using Borohydrides, 2006. WHEC Vol. 6, p.p. 13-16.

8. Beteley T. Meshesha, Noelia Barrabés, Francesc Medina, Jesus E. Sueiras. 2009. "Polyol Mediated Synthesis & Characterization of Cu Nanoparticles: Effect of 1-hexadecylamine as stabilizing agent". Proceedings of the 1st WSEA International Conference on NANOTECHNOLOGY (NANOTECHNOLOGY '09) ISBN: 978-960-474-059-8..
9. Chen, S., and J. M. Somers, 2001. "Alkanethiolate - Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid - State Morphological Evolution." *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, No. 37, p.p. 8816-20.
10. Choi, Stephen U. S., Xinwei Wang, and Xianfan Xu, 1999. "Thermal Conductivity of Nanoparticle-Fluid Mixture". *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. Vol. 13, No. 4, p.p. 474-480.
11. C.P. Wong, W. Lin, L. Zhu, H. Jiang, R. Zhang, Y. Li, K. Moon, "Nano Materials for Microelectronic and Photonic Packaging". *Materials Science and Engenerring*.
12. Cun Wen, Yi Liu, and Franklin (Feng) Tao, 2001. "Integration of Surface Science, Nanoscience, and Catálisis". *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 1, pp. 243-252.
13. Dara Van Gough, Abigail T. Juhl, and Paul V. Braun, 2009. "Programing Structure into 3D nanomaterial. Materials Today". Vol. 12, No. 6, p.p. 28-35, ISSN :13697021 © Elsevier Ltd.
14. Dmitry G. Schukin and Gleb B. Sukhorukov. 2004. "Nanoparticles Syntesis in Engineered Organic nnoscale Reactors". *Adv. Mater.*, Vol. 16, No. 8, p.p. 671-682.

15. Didier Astruc, 2008. "Nanoparticles and Catalysis". Wiley- VCH Verlag Gbh & Co. ISBN: 978-3-527-31572-7, (2008)
16. Eastman, J. A., S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thompson, 2001. "Anomalously Increased Effective Thermal Conductivities of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles" *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 6, 718-20, (2001).
17. El-Sayed M. A., "Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes". *Accounts of Chemical Research*, Vol. 34, p.p. 257-264.
18. Elisabetta Foresti, Guido Fracasso, Massimiliano Lanzi, Isidoro Giorgio Lesci, Luisa Paganin, Tommaso Zuccheri, and Norberto Roveri, 2008. "New Thiophene Monolayer-Protected Copper Nanoparticles: Synthesis and Chemical- Physical Characterization". *Journal of Nanomaterials*, Vol. Article ID 649130, 6 pages doi:10.1155/2008/649130.
19. Francisco Alonso, Yanina Moglie, Gabriel Radivoy,] and Miguel Yus. Unsupported Copper Nanoparticles in the 1,3-Dipolar Cycloaddition of Terminal Alkynes and Azides. Wiley InetrScience, DOI: 10.1002/ejoc.200901446
20. Fred Basolo, Ronald Johnson, edición en español por Rodolfo H. Busch., 1978. *Química de los Compuestos de Coordinación*. Ed. Reverte S.A. España
21. Geoffrey L. Williams, Jason K. Vohs, Jonathan J. Brege, and Bradley D. Fahlman, 2005. "Supercritical Fluid Facilitated Growth of Copper and Aluminum Oxide Nanoparticles". *Journal of Chemical Education*, Vol. 82, No. 5.

22. Hongwei Zhu, George John, Bingqing Wei, 2005. "Synthesis of assembled copper nanoparticles from copper-chelating glycolipid nanotubes". *Chemical Physics Letters*, Vol. 405, 49–52.
23. Hongwei Zhu, George John, Bingqing Wei, 2005. "Synthesis of assembled copper nanoparticles from copper-chelating glycolipid nanotubes". *Chemical Physics Letters*, Vol. 405, p.p. 49–52.
24. Huiyu Chen, Jong-Hak Lee, Yu-Hee Kim, Dong-Wook Shin, Sang-Cheol Park, Xianhui Meng, and Ji-Beom Yoo, 2010. "Metallic Copper Nanostructures Synthesized by a Facile Hydrothermal Method". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10, p.p. 629–636.
25. Il-Wun Shim, Won-Tae Noh, Jiwoon Kwon, Jung Young Cho, Kyung-Soo Kim, and Dong Hee Kang, 2002. "Preparation of Copper Nanoparticles in Cellulose Acetate Polymer and the Reaction Chemistry of Copper Complexes in the Polymer". *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 23, No. 4, p.p. 563-566.
26. Jack J. Mock, David R. Smith, and Sheldon Schultz, 2003. "Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles". *Nano Letters*, Vol. 3, No. 4, p.p. 485-491.
27. Jeong, S., K. Woo, D. Ki, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, and J. Moon, 2008. "Controlling the thickness of the Surface Oxide Layer on Cu Nanoparticles for the Fabrication of Conductive Structures by Ink-Jet Printing", *Advanced Functional materials*, Vol. 18, No. 5, p.p. 679-86.
28. Joshi, S.S., S. F. Patil, V. Iyer, and S. Mahumuni, 1998. "Radiation Induced Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles". *Nanostructured Materials*, Vol. 10, No. 7, p.p. 1135-44.

29. Jong Seok Jeong, Jeong Yong Lee, Jung Hee Cho, Han Jong Suh, and Cheol Jin Lee, 2005. Single-Crystalline ZnO Microtubes Formed by Coalescence of ZnO Nanowires Using a Simple Metal-Vapor Deposition Method. *Chem. Mater*, Vol. 17, p.p. 2752-2756
30. Joshi, S.S., S. F. Patil, V. Iyer, and S. Mahumuni, 1998. "Radiation Induced Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles". *Nanostructured Materials*, Vol. 10, No. 7, p.p. 1135-44.
31. Jong-Il Park, Eon Byeong Park, Young Joo Lee, Je Myung Oh, Chul Choi, Seung Dueg Choi. "Synthesis and dispersion of copper nanoparticles for lubricant applications".
32. Juh Tzeng Lue. Physical Properties of Nanomaterials, 2007. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Edited by H. S. Nalwa, Vol. X: p.p. 1-46. ISBN: 1-58883-058-6. (2007)
33. Julian Eastoe, Martin J. Hollamby, Laura Hudson, 2006. "Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles". *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 128, No. 130, p.p. 5–15.
34. Khanna, P. K., S. Gaikwad, P. V. Ahyapak, N. Sing, and R. Marimuthu, 2007. "Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles". *Materials Letters*. Vol. 61, No. 25, p.p. 4711-4
35. K. Muraia, Y. Watanabe, Y. Saito, T. Nakayama, H. Suematsu, W. Jianga, K. Yatsuya, K.B. Shimb and K. Niihara, 2007. "Preparation of copper nanoparticles with an organic coating by a pulsed wire discharge method". *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 8, No. 2, pp. 114-118.

36. Kamat P. V., 2002^a. "Photoinduced Transformations in Semiconductor-Metal nanocomposite assemblies". *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 74, p.p. 1693-1706.
37. Kenneth S. Suslick, Taeghwan Hyeon, and Mingming Fang, 1996. "Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies". *Chem. Mater.* Vol. 8, p.p. 2172-2179.
38. T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkel, and J. Feldmann. 1998. "Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles". *Physical Review Letters*. Vol. 80, No. 19, p.p. 4249-4252.
39. Lajos Balogh and Donald A. Tomalia J., 1998. "Poly(Amidomine) Dendrimer-Templated Nanocomposites. Synthesis of Zerovalent Copper Nanoclusters". *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 120, p.p. 7355-7356.
40. Lei Z. Zhang, Wei Sun† and Peng Cheng, 2003. "Spectroscopic and Theoretical Studies of Quantum and Electronic Confinement Effects in Nanostructured Materials". *Molecules*, Vol. 8, p.p. 207-222.
41. Limin Qi. 2006. "Synthesis of Inorganic Nanostructures in Reverse Micelles". *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. DOI: 10.1081/E-ESCS-120023694 Copyright # 2006 by Taylor & Francis.
42. Li Zeng, Evan W. Miller, and Christopher J. Chang, 2006. "A Selective Turn-On Fluorescent Sensor for Imaging Copper in Living Cells". *J Am Chem Soc.* Vol. 11; p.p. 1-6.

43. L. Guoa, Z.H.Wu, K. Ibrahim, T. Liu, Y. Tao, and X. Ju, 1999. "Research of nonlinear optical properties of copper nanoparticles". *The European Physical Journal*. p.p. 591-504.
44. Masaki Kogiso, Kaname Yoshida, Kiyoshi Yase and Toshimi Shimizu, 2002. "One-dimensional organization of copper nanoparticles by Chemicals reduction of lipid-copper hybrid nanofibers". *This journal is © The Royal Society of Chemistry*. p. p. 2492–2493.
45. Maxwell, J.C., 1904. "A treatise on Electricity and Magnetism". 2nd Ed. Ed. Cambridge: Oxford University Press.
46. Molaes, M. E. T., V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, and J. Vetter. 2001a. "Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track Membranes". *Advanced Materials* (FRG) (Germany). Vol. 13, No. 1, p.p. 62-5.
47. Morales, M. E. T., Brotz, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Scholtz, I. U. Schuchert, C. Trautmann, and J. Vetter, 2001b. "Etched Heavy Ion Tracks in Polycarbonate as Template for Copper Nanowires". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (Netherlands). Vol. 185, p.p. 192-7.
48. Murphy C. J., Gole A. M., Hunday S. E., Orendorff C. J., 2006. "One-Dimensional Colloidal Gold and Silver Nanostructures". *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, p.p. 7544-7554.
49. N. Venkatram and D. Narayana Rao, 2005. "Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles", *Optical Express*, Vol. 13, No. 3

50. Nafiseh Dadgostar, 2008, "Investigations on Colloidal Synthesis of Copper Nanoparticles in a Two-phase liquid-Liquid System". Tesis
51. Nikhil R. Jana, Zhong L. Wang, Tapan K. Sau and Tarasankar Pal, 2000. "Seed-mediated growth method to prepare cubic copper nanoparticles". *Current Science*, Vol. 79, No. 9, p.p. 10.
52. Oviedo Peña-Rodríguez and Umapada Pal, 2011, *J. Opt. Soc. Am. B*. Vol. 28, No. 11, p.p. 2735-2739.
53. Omar E, Rivera-Betancourt, Tesis "Synthesis and characterization of copper nanoparticle: architectural morphologies and applications in surface enhanced raman spectroscopy.
54. Patente K.R. Patent No. 10-2005-353606.
55. Philippe Colomban and Henry D. Schreiber, 2005 "Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass". *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 36, No. 9, p.p. 884-890.
56. Praven Jha. Tesis: Synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles.
57. Prajakta Kanitkar and R. C. Aiyer, Shashwati Sen, K.P. Muthe and S.K. Gupta, 2007. "Synthesis and Characterization of Copper Nanostructures on Silicon Substrates". *BARC Newsletter*.
58. Raj Kumar Swarnkar, S.C. Singh, M. K. Singh and R. Gopal, 2009. "CTAB Assisted Oxidation of Copper Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser

Ablation and It's Characterization". *Applied Science Innovations Private Limited, India. Proceeding of ICNM – 2009 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites, Kottayam, India.*

- 59.R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, 1987, "Electroquímica de Suspensiones Cerámicas", *Bol. Soc. Ceram. Vidr.* 26 (6), pp. 355-362.
60. Salzemann, C., I. Lisiecki, A. Brioude, J. Urban, and M. P. Pileni, 2004. "Collections of Copper Nanocrystals Characterized by Different Sizes and Shapes: Optical Response of these Nanoobjects". *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 108, No. 35, p.p. 13242-8.
61. Sally D. Salomon, Mozghan Bahadory, Aravindan V. Jeyarajasingam, Susan A. Rutkowsky, and Charles Boritz, 2007. "Synthesis and Study of Silver Nanoparticles". *Journal of Chemical Education*, Vol. 84, No.2, p.p. 322- 325.
62. Serdan Aksu and Fiona M. Doyle, 2002. Potential-pH Diagrams for Copper in Aqueous Solutions of Various Organic Complexing Agent. *Journal Electrochemical Society*. Vol. 149, No. 7, p.p. B340-B347.
63. Shaowei Chen, and Jennifer M. Sommers, 2001. "Alkanethiolate-Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Morphological Evolution". *J. Phys. Chem. B*. Vol. 105, p.p. 8816-8820.
64. Shlomo Magdassi, Michael Grouchko and Alexander Kamyshny, 2010. "Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability". *Materials*, Vol. 3, p.p. 4626-4638; doi: 10.3390/ma3094626.
65. Shunsuke Yagi, Hidetaka Nakanishi, Makoto Kawamori, Balela Mary Donnabelle, Tetsu Ichitsubo, and Eiichiro Matsubara. "Electrochemical Consideration of the Synthesis of Nanoparticles by Electroless Deposition". S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani and D. Shah, 1993.

66. Stephane Cuenot, Christian Fretigny, Sophie Demoustier-Champagne, and Bernard Nysten, 2004. "Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy", *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 69, 165410.
67. Siegel, R. W., and G. E. Fougere, 1994. *Mechanical Properties of Nanophase Materials*. Ed. G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
68. Solicitud de patente WO 2010/035258 A2
69. Solicitud de patente estadounidense US 2008/138643 A1
70. Srećko Stopić, Bernd Friedrich, Karlo Raić, Tatjana Volkov-Husović, Marija Dimitrijevic. "Characterisation Of Nano-Powder Morphology Obtained By Ultrasonic Spray Pyrolysis". *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*. UDC:669-492:621.762.2.084.8(n)=20
71. Su-Yuan Xie, Zhi-Jie Ma, Chun-Fang Wang, Shui-Chao Lin, Zhi-Yuan Jiang, Rong-Bin Huang, Lan-Sun Zheng, 2004. "Preparation and self-assembly of copper nanoparticles via discharge of copper rod electrodes in a surfactant solution: a combination of physical and chemical processes". *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 177, p.p. 3743–3747.
72. Susan Huang, Harry Efstathiadis, and Pradeep Haldar, 2005. "Fabrication of Nanorod Arrays for Organic Solar Cell Applications". *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 836, Materials Research Society.
73. Tawatchai Charinpanitkul, Amornsak Chanagu, Joydeep Dutta, Uracha Rungsardthong, Wiwut Tanthapanichakoon, 2005. "Effects of cosurfactant on

ZnS nanoparticle synthesis in microemulsion". *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, p.p. 266–271

74. Thi My Dung Dang, Thi Tuyet Thu Le, Eric Fribourg-Blanc and Mau Chien Dang, 2011. "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method". *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 015009. doi:10.1088/2043-6262/2/1/015009
75. T. Theivasanthi and M. Alagar. X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder.
76. Yang Jian-Guang, Yang Sheng-Hai, Tang Chao-Bo, 2007. "Synthesis of ultrafine copper particles by complex-reduction-extraction method". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 17, p.p. 1181-1185.
77. Yeh, M. -S., Y. -S. Yang, Y.-P. Lee, H.-F. Lee, Y. -H. Yeh, and C. -S. Yeh, 1999. "Formation and Characteristics of Cu Colloids from CuO Powder by Laser Irradiation in 2-Propanol". *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 103, No. 33, p.p. 6851-7.
78. Zhang Qiu-li, Yang Zhi-mao, Ding Bing-jun, Lan Xin-zhe, Guo Ying-juan, 2010. "Preparation of copper nanoparticles by Chemicals reduction method using potassium borohydride". *Trans Non-Ferrous Met. Soc. China*". *Science Direct*, Vol. 20, p.p. 240-244.
79. Zhen Chena, Huan Meng, Gengmei Xing, Chunying Chen, Yuliang Zhao, Guang Jia, Tiancheng Wang, Hui Yuan, Chang Ye, Feng Zha, Zhifang Chai, Chuanfeng Zhuc, Xiaohong Fang, Baocheng Ma, Lijun Wan, 2006. "Acute Toxicological Effects of Copper Nanoparticles in Vivo". *Toxicology Letters* Vol. 163 p.p. 109–120.

APÉNDICE

A

PROTOCOLO DE CARACTERIZACIÓN

DE LAS NANOPARTÍCULAS

DE COBRE

Espectroscopia UV-vis

Mediante esta técnica de caracterización se determinan las propiedades ópticas del producto.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada **linealmente** con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert: $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ (ϵ : coeficiente de absortividad molar, l : camino óptico, c : concentración de la especie absorbente).

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. En el caso de las nanopartículas de cobre la absorción se realiza en aproximadamente los 520 nm.

Antes de efectuar la caracterización se debe asegurar que la muestra fue lavada cuando menos tres veces utilizando alcohol etílico al terminar su síntesis, con la finalidad de eliminar la presencia de reactivos y subproductos no deseados, si no fue así, conviene lavarla y después de esto dejarla secar al ambiente.

Teniendo la muestra perfectamente lavada y seca se muele perfectamente utilizando un mortero hasta obtener un polvo muy fino, de este polvo se toman 0.002 gramos y se colocan en 20 ml de etilenglicol y se dispersa sonicando durante 3 minutos utilizando la sonda de ultrasonido. Para efectuar la medición se toman dos gotas de la dispersión antes realizada, se colocan en la cubeta, se

añaden 1.5 ml de agua desionizada y se coloca la cubeta en el portamuestra del espectrofotómetro para realizar la medición.

Tamaño de partícula DLS

Mediante esta técnica se determina el tamaño promedio de las nanopartículas de cobre, así como también su distribución de tamaño y el potencial zeta de las mismas. Si el potencial zeta se encuentra en el rango entre -30 y $+30 \mu V$ nos indica que las partículas se pueden aglomerar, pero si es menor que $-30 \mu V$ ó mayor de $+30$ indicara que las partículas no se aglomeraran.

Antes de efectuar la caracterización se debe asegurar que la muestra fue lavada cuando menos tres veces utilizando alcohol etílico al terminar su síntesis, con la finalidad de eliminar la presencia de reactivos y subproductos no deseados, si no fue así, conviene lavarla y después de esto dejarla secar al ambiente.

Teniendo la muestra perfectamente lavada y seca se muele perfectamente utilizando un mortero hasta obtener un polvo muy fino, de este polvo se toman 0.001 gramos y se colocan en 20 ml de agua desionizada y se dispersa sonicando durante 3 minutos utilizando la sonda de ultrasonido. Para efectuar la medición se toma una gota de la dispersión antes realizada y se coloca en la cubeta, se añaden 1.5 ml de agua desionizada y se coloca la cubeta en el portamuestra del Nanosizer para realizar la medición.

Los parámetros que se deben ajustar en el equipo Nanosizer son:

- 1.- Número de corridas 3
- 2.- Tiempo de cada corrida 15 segundos
- 3.- Cubeta utilizada para la medición
- 4.- Asegurarse que el índice de refracción sea del compuesto o elemento que se esta midiendo.

Caracterización por rayos X.

Mediante esta técnica de caracterización se pretende identificar las diferentes fases que contiene el producto, siendo principalmente cobre metálico (Cu) y óxido cuproso (Cu_2O).

De igual manera es importante determinar el porcentaje de cada una de las fases, su tamaño de partícula y sus parámetros de red.

Antes de efectuar la caracterización se debe asegurar que la muestra fue lavada cuando menos tres veces utilizando alcohol etílico al terminar su síntesis, con la finalidad de eliminar la presencia de reactivos y subproductos no deseados, si no fue así, es conveniente lavarla y después de esto dejarla secar a temperatura ambiente.

Teniendo la muestra perfectamente lavada y seca se toma 1 gramo del producto el cual se muele perfectamente utilizando un mortero hasta obtener un polvo muy fino. Este polvo se coloca en un porta muestra de aluminio y con un vidrio se presiona de tal manera que el polvo quede lo más compacto posible dentro de la hendidura del porta muestra y que la superficie quede perfectamente lisa.

El equipo se programa para correr la muestra desde los 20° hasta 95° . Con una velocidad de 2 grados/minuto y un paso de 0.02.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Mediante esta técnica de caracterización se pueden obtener imágenes del producto obtenido, su tamaño y su morfología.

Antes de efectuar la caracterización se debe asegurar que la muestra fue lavada cuando menos tres veces utilizando alcohol etílico al terminar su síntesis, con la finalidad de eliminar la presencia de reactivos y subproductos no deseados, si no fue así, es conveniente lavarla y después de esto dejarla secar a temperatura ambiente.

Teniendo la muestra perfectamente lavada y seca se toma 1 gramo del producto el cual se muele perfectamente utilizando un mortero hasta obtener un polvo muy fino. De este polvo se toman 0.001 gramos y se colocan en 50 ml de agua desionizada, se sonica durante 3 minutos utilizando una sonda de ultrasonido, se toma una gota y se coloca en la rejilla de cobre se deja secar y se vuelve a poner otra gota en la rejilla, se deja secar y se coloca en el microscopio para su observación.

Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

Cuando se aplica calor a una sustancia se producen cambios físicos y químicos. Estos cambios van acompañados por una absorción o liberación de energía, así como también de una pérdida o ganancia de peso y cambios dimensionales.

Este método de Análisis Termo Gravimétrico TGA ó calorimetría diferencial de barrido DSC (Differential Scanning Calorimetry), detecta las transiciones térmicas que ocurren durante el calentamiento del material, lo que puede deberse a cambios de fase, evaporación, descomposición, etc., lo que muestra el equipo como una curva en donde los picos y los cambios de curvatura representan los cambios que sufre la muestra.

Antes de aplicar esta técnica a una muestra de nanopartículas de cobre preparado se debe asegurar que la muestra fue lavada cuando menos tres veces utilizando alcohol etílico al terminar su síntesis, con la finalidad de eliminar la presencia de reactivos y subproductos no deseados, si no fue así, es conveniente lavarla y después de esto dejarla secar a la temperatura ambiente.

Teniendo la muestra perfectamente lavada y seca se muele perfectamente utilizando un mortero hasta obtener un polvo muy fino, se toman 20 mg de este polvo y se colocan en el portamuestra del TGA.

Antes de efectuar la prueba se ajustan los siguientes parámetros en el equipo DSC:

- 1.- Rango de temperatura de 20°C a 1000°C
- 2.- Velocidad de aumento de temperatura 2 grados/min
- 3.- Atmósfera inerte de Argón o Nitrógeno
- 4.- Flujo de gas inerte

Equipo Utilizado

UV-Visible

Para esta caracterización se utiliza una lámpara ISS UV/vis de Ocean Optics que contiene incluido el porta muestra, una fibra óptica Ocean Optics tipo ligh-OH/SR de 1 metro de longitud y apertura numérica de 0.22 con diámetro de 300UM.

El espectrómetro utilizado es de Ocean Optics, Inc., modelo S2000-UV-VIS con un rango de 200nm a 800 nm.

La cubeta portamuestra debe ser transparente al UV-VIS para lo cual se utiliza una cubeta de Ocean Optics, #CVD-UV1S, transparente en el rango de 220-900 nm, con una capacidad de 3ml completamente llena.

Tamaño de Partícula (DLS)

El análisis de tamaño de partícula se lleva a cabo por medio de un equipo de dispersión dinámica de luz marca Malvern modelo Zetasizer Nano ZS.

Rayos X

El análisis de rayos X se realizo en un difractometro de rayos X marca SPELLMAN GBC-Difftech modelo MMA, con cátodo de Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.54056$ A) y monocromador de Ni operado a 34.2 mA y 35 kV.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El equipo utilizado para obtener imágenes de TEM es un microscopio de electrones marca JEOL modelo JEM 1230.

La muestra se coloca sobre una rejilla de cobre (Formvar Coated 200 mesh de Cu)

Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

Para efectuar el Análisis Termo Gravimétrico se utiliza el equipo DSC, SDT Q 600.

APÉNDICE

B

FICHA DE SEGURIDAD DEL

Cobre

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD PARA SUSTANCIAS QUÍMICAS		
FECHA DE ELABORACIÓN 15- Agosto-2010	FECHA DE REVISIÓN	NOMBRE DE LA EMPRESA <i>Incubadora de Nanopartículas</i>

SECCIÓN I.- DATOS GENERALES DEL RESPONSABLE DE LA SUSTANCIA QUÍMICA			
1.- NOMBRE DEL FABRICANTE: Incubadora de Nanopartículas		2.- EN CASO DE EMERGENCIA COMUNICARSE A:	
3.- DOMICILIO COMPLETO:			
CALLE Autopista Monterrey- Aeropuerto Km 10	No. EXT.	COLONIA	C.P.
DELG/MUNICIPIO Apodaca	LOCALIDAD O POBLACIÓN Apodaca		ENTIDAD FEDERATIVA Nuevo León

SECCIÓN II.- DATOS GENERALES DE LA SUSTANCIA QUÍMICA		
1.- NOMBRE COMERCIAL NAC-01	2.- NOMBRE QUÍMICO Cobre	
3.- PESO MOLECULAR 63.55	4.- FAMILIA QUÍMICA Metal de transición	
5.- SINÓNIMOS	6.- OTROS DATOS Formula: Cu	
7.- ASPECTO DEL PRODUCTO: Polvo	8.- TIPO DE SOLUCIÓN:	
9.- USO DEL PREPARADO: Antibacterial y antihongos	10.- COLOR: negro	11.- OLOR: inodoro

SECCIÓN III.- COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN DE INGREDIENTES			
Ingrediente(s) Peligroso(s)	% (p/p)	TLV-TWA (mg/m3)	CAS No.
Cobre	95		
Óxido Cuprico Cu ₂ O	5		

SECCIÓN VII.- DATOS DE REACTIVIDAD		
1.- SUSTANCIA		2.- CONDICIONES A EVITAR Contacto con ácidos
ESTABLE	<input checked="" type="checkbox"/> X	
3.- INCOMPATIBILIDAD (SUSTANCIAS A EVITAR, H₂O, AIRE, ÁCIDOS, BASES, ETC.):		
Evitar contacto con ácidos		
4.- DESCOMPOSICIÓN DE COMPONENTES PELIGROSOS:		
No son previsible productos de descomposición peligrosos.		
5.- POLIMERIZACIÓN PELIGROSA:		6.- INDICAR LA NECESIDAD Y LA PRESENCIA DE ESTABILIZADORES :
PUEDEN OCURRIR	<input checked="" type="checkbox"/> X	
No requiere estabilizadores		

SECCIÓN VIII.- RIESGOS PARA LA SALUD		
VÍAS DE ENTRADA	SÍNTOMAS DEL LESIONADO	PRIMEROS AUXILIOS
1.- INGESTIÓN ACCIDENTAL	Irritación de las vías digestivas. Salivación, Náuseas, vómito, gastritis, diarrea.	No provocar el vómito. Solicite atención médica de inmediato
2.- CONTACTO CON LOS OJOS	Irritación y enrojecimiento de ojos. Conjuntivitis, e incluso ulceración de la cornea	Lavar suavemente con agua corriente durante 15 minutos abriendo ocasionalmente los párpados. Solicite atención médica de inmediato.
3.- CONTACTO CON LA PIEL	No se prevén efectos adversos.	Lavar suavemente con agua corriente durante 15 minutos al mismo tiempo quitarse la ropa contaminada y calzado. No se requieren otras medidas especiales.
4.- ABSORCIÓN	No identificado	No se dispone de información
5.- INHALACIÓN	Puede causar irritación en el tracto respiratorio. En caso extremo ulceración del tabique nasal.	Traslade a un lugar con ventilación adecuada. Si se respira con dificultad suministrar oxígeno. Si NO respira inicie la respiración artificial. Solicite atención médica.
6.- SUSTANCIA QUÍMICA CONSIDERADA COMO CANCERÍGENA:		
STPS (INST. No. 10) SI _____ NO <input checked="" type="checkbox"/> X OTROS _____ SI _____ NO _____ ESPECIFICAR		

SECCIÓN IX.- INDICACIONES EN CASO DE FUGA O DERRAME:
El cobre no requiere procedimientos especiales para su eliminación. Recójase mediante pala u otro medio adecuado. No requiere otras medidas especiales en caso de vertido accidental. Consulte las disposiciones vigentes sobre la eliminación de residuos.

SECCIÓN X.- EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL:

1.- ESPECIFICAR TIPO:

No se requiere equipo especial de protección, se pueden usar goggles de ajuste hermético protección respiratoria utilizando mascarillas para el polvo, guantes de neopreno, botas de hule y ropa de trabajo.

2.- PRACTICAS DE HIGIENE:

Después de estar en contacto con este producto lavar con agua y jabón todo su equipo de seguridad.

Revisar que el equipo de seguridad funcione correctamente.

Bañarse y lavar su uniforme para evitar que este contaminada con residuos del producto.

SECCIÓN XI.- INFORMACIÓN SOBRE TRASPORTE (De acuerdo con la reglamentación del transporte):

Material clasificado como **NO PELIGROSO** para el transporte

Riesgo secundario: Ninguno

Precauciones especiales: No requiere precauciones especiales.

Envase y embalaje: Este producto viene servido en recipientes de plástico.

NFPA: Salud (0), inflamabilidad (0), Reactividad (0), Indic. Especial (0)

Pictograma: No existe

SECCIÓN XII.- INFORMACIÓN ECOLÓGICA (De acuerdo con las reglamentaciones ecológicas)

Biodegradabilidad: Los métodos para la determinación de la Biodegradabilidad no son aplicables para sustancias inorgánicas.

Efectos ecotóxicos: Es una sustancia tóxica para los organismos acuáticos

Manteniendo las condiciones adecuadas de manejo no deben esperarse problemas ecológicos.

SECCIÓN XIII.- PRECAUCIONES ESPECIALES

1.- DE MANEJO Y ALMACENAMIENTO:

No se requieren medidas especiales de manipulación y almacenamiento.

Debe estar debidamente etiquetado, la cual debe contener nombre del material, identificación de transporte (DOT) y color de almacenaje, junto con indicaciones de primeros auxilios.

2.- OTRAS

DATOS DE TOXICIDAD

Por ingestión:	No disponible
Por inhalación:	No disponible
Concentración letal:	No disponible
TLV: Thereshould Limit Value	No disponible
Inhalación Letal para humanos	No disponible
Efectos de sobreexposición:	Tos, Irritación de Ojos, Nariz y Garganta.

SECCIÓN XIV.- OTRAS INFORMACIONES

La información suministrada en el presente documento está basada en nuestro conocimiento y experiencia, no constituyendo garantía alguna de las especificaciones del producto. El cumplimiento de las indicaciones contenidas en el texto no exime al utilizador del cumplimiento de cuantas normativas legales sean aplicables.

El uso y aplicación de nuestros productos está fuera de nuestro control y por consiguiente, bajo la responsabilidad del comprador.