



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
DE BISMUTO ESTABILIZADAS EN
POLIVINILPIRROLIDONA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA

URISA ALEMÁN VEGA

DIRECTORES

CNMN: DR. RAÚL BORJA URBY

ESIQIE: DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA

CIUDAD DE MÉXICO

DICIEMBRE DE 2016



T-050-17

Ciudad de México, 22 de mayo del 2017.

A la C. Pasante:
URISA ALEMÁN VEGA

Boleta:
2013320027

Carrera:
IQI


Generación:
2012-2016


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que la C. **Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera** y el C. **Ing. Raúl Borja Urby**, sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


"Síntesis y caracterización de nanopartículas de bismuto estabilizadas en polivinilpirrolidona".


Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Análisis y discusión de resultados.
Conclusiones.
Referencias.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Ing. Víctor Manuel Martínez Reyes
Presidente de la Academia de
Química Orgánica y Polímeros.


Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera
Directora Interna de Tesis
Ced. Prof. 5354204


Ing. Raúl Borja Urby
Director Externo de Tesis
Ced. Prof. 4610894


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de
Evaluación y Seguimiento
Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

c.c.i.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico
c.c.i.- Depto. de Gestión Escolar
CRG/rcr

T-050-17

Ciudad de México, a 20 de junio de 2017.

A la C. Pasante:
URISA ALEMÁN VEGA
PRESENTE

Boleta: **2013320027** Carrera: **IQI** Generación: **2012-2016**

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

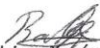
"Síntesis y caracterización de nanoparticulas de bismuto estabilizadas en polivinilpirrolidona".

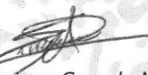
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

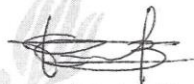

Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera
Presidenta

Atentamente
JURADO


Ing. Sergio Odín Flores Valle
Secretario


Dr. Rodrigo Jiménez Gallegos
1er. Vocal


Dr. Enrique Cevada Maya
2do. Vocal


Ing. Raúl Borja Urby
3er. Vocal

c.c.i.- Expediente
CRG/rcr

RECONOCIMIENTOS

AI INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL,

Mi Alma Máter, por permitirme realizar mis estudios y enseñarme a ser Politécnico por convicción y no por circunstancia.

A la ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS,

Por darme las herramientas y conocimientos necesarios para convertirme en un ingeniero capaz de enfrentar cualquier situación; por brindarme la oportunidad de conocer a personas maravillosas y formar recuerdos inolvidables.

AI CENTRO DE NANOCIENCIAS Y MICRO Y NANOTECNOLOGÍAS,

Por permitirme usar sus instalaciones y equipos para el desarrollo de este trabajo; por facilitarme el ingreso a una nueva área de la ciencia y hacerme partícipe de ella.

AI CONACYT por el apoyo recibido a través de los proyectos: SIP 20171675 y de Ciencia básica No. 257931.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, pues por ellos he sido capaz de llegar hasta aquí y podré llegar aún más lejos; por ser todo en mi vida y por hacerme la persona que soy.

A mis hermanos, mis amigos y compañeros de juego de toda la vida, ya que sin su compañía y ayuda hace mucho que habría perdido la razón.

A mi abuelita, por todos sus consejos, su apoyo incondicional y su cariño siempre presente aún a pesar de la distancia.

A mi mejor amigo de ESIQIE, porque sin él esta etapa de mi vida no habría sido tan magnífica ni hubiera crecido tanto como persona.

A mis amigos de la vocacional y de después, a mon chaton, por siempre creer en mí y darme su apoyo sin importar que, por ayudarme a cultivarme como persona.

A todos, gracias de corazón.

Al doctor Raúl Borja Urby, por darme la oportunidad de trabajar con usted y siempre tener buena disposición, por su infinita paciencia para explicarme y por confiar en mí como su alumna.

A la doctora Silvia Patricia Paredes Carrera, por su continuo apoyo para el desarrollo de este trabajo, por su siempre buen humor y ganas de trabajar tan contagiosas, por su experiencia y enseñanzas.

A Miguel Ángel Alemán Arce, por abrirme la puerta a un nuevo mundo, por su constante apoyo, por siempre cuidar de mí y ser una de mis más grandes motivaciones.

Al doctor Nicolás Cayetano Castro, por enseñarme siempre un poco más acerca de los microscopios electrónicos de transmisión, por compartirme sus experiencias en la vida y por siempre sacarme una sonrisa, aún a pesar de no comprender a mis lodos.

Al M. en C. Héctor Francisco Mendoza León y al doctor Hugo Martínez Gutiérrez, porque con ustedes comencé mi experiencia en el Centro y pude recorrer “barrido y trapeado”, por su gentileza y compartir sus puntos de vista acerca de este trabajo, por escucharme y enseñarme acerca de la nanotecnología y materiales.

Tienen un lugar muy especial en mi corazón, en verdad les agradezco todo.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	8
RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	10
JUSTIFICACIÓN	11
OBJETIVO GENERAL	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
CAPÍTULO I. GENERALIDADES	13
1.1 Nanociencia y nanotecnología	13
1.2 Nanomateriales	13
1.2.1 Propiedades de los nanomateriales	15
1.2.2 Aplicaciones.....	18
1.2.3 Síntesis de nanopartículas.....	19
1.2.3.1 Bottom – up	19
1.2.3.2 Top – down	21
1.3 Bismuto	22
1.3.1 Bismuto en México	23
1.3.2 Importancia tecnológica.....	24
1.3.3 Importancia científica	24
1.4 Nanopartículas de bismuto	25
1.5 Estabilización de nanomateriales.....	29
1.5.1 Polivinilpirrolidona (PVP)	31
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
2.1 Síntesis de nanopartículas de bismuto	33
2.2 Material y equipo empleado en la síntesis de nanopartículas.....	33
2.3 Síntesis de nanopartículas de bismuto por el método solvotérmico en presencia de polivinilpirrolidona	34
2.4 Instrumentos para la caracterización de las nanopartículas de bismuto	39
2.4.1 Difracción de rayos X.....	39
2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión	40
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido	40

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
3.1 Materiales precursores y efecto del estabilizante.....	42
3.2 Efecto del pH.....	44
3.2.1 Caracterización por difracción de Rayos X	45
3.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido	46
3.2.3 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión	49
3.2.3.1 Morfología.....	49
3.2.3.2 Estadística y distribución de tamaño de partícula	51
3.2.3.3 STEM – EDXS.....	54
3.2.3.4 Identificación de la estructura cristalina de nanopartículas de bismuto.....	57
CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS	62
ANEXOS	68
A. Técnicas de caracterización	68
I. Microscopía electrónica.....	68
I.I Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	69
I.II Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	72
II. Difracción de Rayos X (XRD)	75
B. Cálculos.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Escala de tamaños.....	14
Figura 1.2 Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo con el número de dimensiones dentro de la escala nanométrica.....	15
Figura 1.3 Tipos de estabilización.....	30
Figura 1.4 Cadena de la polivinilpirrolidona.....	32
Figura 2.1 Síntesis de nanopartículas mediante la reducción del precursor.....	35
Figura 2.2 Síntesis de nanopartículas.....	36
Figura 2.3 Lavado de nanopartículas.....	36
Figura 2.4 Equipo empleado en los lavados.....	37
Figura 2.5 Secado de nanopartículas.....	37
Figura 2.6 Difractómetro de polvos Rigaku Miniflex 600.....	39
Figura 2.7 Microscopio electrónico de transmisión JEM ARM 200 CF.....	40
Figura 2.8 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7800 F.....	41
Figura 3.1 Imagen de precursores y espectros de EDS.....	42
Figura 3.2 Micrografías de transmisión de campo claro.....	43
Figura 3.3 Micrografías de transmisión de campo claro consecutivas de R-2-16ml sin PVP.....	44
Figura 3.4 Patrones de difracción e identificación de estructuras cristalinas.....	46
Figura 3.5 Imagen de aglomerados de partículas de R-pH7.....	47
Figura 3.6 Imagen de cintos de R-pH4.....	48
Figura 3.7 Imagen de cintos de R-pH2.....	48
Figura 3.8 Micrografías de transmisión de campo claro.....	49
Figura 3.9 Micrografías de transmisión de campo claro a mayores ampliaciones.....	50
Figura 3.10 Mecanismo de reacción para la obtención de nanoestructuras de bismuto....	51
Figura 3.11 Distribución de tamaño de partícula e imágenes de transmisión de campo claro.....	53
Figura 3.12 Desviación estándar del tamaño de partícula.....	54
Figura 3.13 Espectro de dispersión de energía de Rayos X (EDXS) y micrografías de contraste por número atómico en modo transmisión y barrido.....	55

Figura 3.14 Espectro de dispersión de energía de Rayos X (EDXS) y micrografía de contraste por número atómico en modo transmisión y barrido de R-pH2.....	56
Figura 3.15 Micrografía de contraste por número atómico en modo transmisión y barrido de R-pH4.....	57
Figura 3.16 Imágenes de HRTEM con su correspondiente transformada rápida de Fourier.....	58
Figura 3.17 Imagen de HRTEM de R-pH7 con su correspondiente transformada rápida de Fourier.....	59
Figura i. Interacción de los electrones acelerados con la muestra.....	69
Figura ii. Emisión de electrones secundarios de una muestra.....	70
Figura iii. Dispersión de electrones incidentes dentro de una muestra.....	71
Figura iv. Electrones transmitidos por la interacción con una muestra delgada en un microscopio electrónico de transmisión.....	73
Figura v. Microscopio electrónico de transmisión.....	74
Figura vi. Esquema de un difractómetro de Rayos X.....	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Nanoestructuras y sus conjuntos.....	16
Tabla 1.2 Clasificación de los métodos bottom – up.....	20
Tabla 1.3 Clasificación de los métodos top – down.....	21
Tabla 1.4 Síntesis de nanoestructuras de bismuto.....	26
Tabla 1.5 Agentes estabilizantes empleados en la síntesis de nanoestructuras de bismuto.....	31
Tabla 2.1 Material usado en la síntesis de nanopartículas de bismuto.....	34
Tabla 2.2 Parámetros de reacción del estudio previo.....	38
Tabla 2.3 Parámetros de reacción de síntesis solvotérmica.....	38
Tabla 3.1 Características de los productos obtenidos de reacciones solvotérmicas a 105 min, 90 °C.....	45

RESUMEN

La nanotecnología está cobrando un mayor interés e importancia debido a que puede aplicarse en diversos campos tecnológicos. Las nanoestructuras y nanomateriales representan grandes avances en la tecnología, así como nuevas soluciones a diferentes problemáticas gracias a la miniaturización de dispositivos, los cuales utilizan materiales termoeléctricos de alto costo como el telurio de bismuto.

Uno de los nanomateriales que ha recibido una gran atención, es el bismuto metálico, debido a sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, luminiscentes, baja toxicidad y su alta disponibilidad en México. Sin embargo aún no ha sido explotado como un material optoelectrónico en la miniaturización de dispositivos.

En el presente trabajo se reporta la síntesis por el método solvotérmico de nanoestructuras de bismuto, empleando a la polivinilpirrolidona como un agente estabilizante no tóxico.

Las nanoestructuras de bismuto obtenidas, se caracterizaron por las técnicas de difracción de Rayos X, para determinar la composición del producto; microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, con la finalidad de observar la morfología, determinar el tamaño de partícula y confirmar la dispersión de las estructuras.

Los resultados obtenidos muestran que las nanopartículas sintetizadas con polivinilpirrolidona presentaron una morfología en forma de cintos con una distribución de tamaño de partícula menor a 20 nm, donde la estabilidad de las nanopartículas está en función del pH y del agente estabilizante.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se caracteriza por ser un campo multidisciplinario que comprende el estudio, diseño, desarrollo, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y aparatos que se encuentren en la escala nanométrica ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) dentro del intervalo de 1-100 nm.

Algunos de los materiales más abundantes en la naturaleza y atractivos para la nanotecnología son las nanoestructuras de bismuto. Las razones de dicho interés son las propiedades físicas y químicas del bismuto, las cuales posibilitan su aplicación en el área de la medicina e ingeniería (miniaturización de dispositivos), sustituyendo a materiales de alto costo. Particularmente para la aplicación del bismuto en dispositivos termoeléctricos es necesario que el material tenga un tamaño de partícula aproximado a 10 nm, por lo cual la técnica de síntesis a seleccionar debe garantizar esta propiedad, además de la pureza y estabilidad de las nanopartículas resultantes.

El presente trabajo se enfoca en la síntesis de las nanopartículas de bismuto por la técnica solvotérmica, bottom – up, puesto que permite un mejor control de temperatura y presión en la reacción. Dichos parámetros son fundamentales para la obtención de nanopartículas de tamaños aproximados a 10 nm. Así mismo debido a que las estructuras formadas en la solución son inestables y a que estas tienden a aglomerarse por las fuerzas de Van der Waals existentes entre ellas, se propuso incorporar al medio de reacción sustancias estabilizadoras que generen fuerzas repulsivas entre las partículas. El agente estabilizante empleado fue el polímero polivinilpirrolidona (PVP), el cual permite que las partículas se dispersen y tengan un menor tamaño.

En la presente tesis se muestran los resultados correspondientes a la obtención de nanoestructuras de bismuto mediante una síntesis solvotérmica, exponiendo los tipos de estructuras logradas, distribución de tamaños y composición al manipular los parámetros de reacción, tales como pH, temperatura y tiempo de reacción.

JUSTIFICACIÓN

Las nanoestructuras de bismuto pueden tener aplicaciones como sensores de campo magnéticos, dispositivos ópticos, bactericidas, microcidas, sustituto de metales pesados y en dispositivos termoeléctricos, debido a sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, luminiscentes y a que presenta baja toxicidad. Por ello es importante el estudio de métodos de síntesis para la obtención de este material.

Cabe señalar que el reto de la síntesis de nanopartículas como ingeniero químico recae en la correcta aplicación de conocimientos en química inorgánica, orgánica y de soluciones, pues la obtención del material esperado depende del correcto control de la reacción y tratamiento de los productos y subproductos. Debido a esto se elige una reacción solvotérmica ya que este tipo de método permite tener una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr reacciones entre especies muy poco solubles en condiciones habituales.

Así mismo, la obtención de las nanopartículas, con el tamaño de partícula esperado de 20 nm, proporciona las bases para la posterior aplicación del bismuto, particularmente en dispositivos termoeléctricos como fuente de energía limpia.

OBJETIVO GENERAL

Obtener mediante la reacción solvotérmica nanoestructuras de bismuto estabilizadas en polivinilpirrolidona con dimensiones menores a 20 nm para su posterior caracterización.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar mediante el método solvotérmico nanoestructuras de bismuto y establecer las condiciones de reacción óptimas tales como pH, temperatura y tiempo de reacción.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas:
 - Microscopía electrónica de transmisión
 - Microscopía electrónica de barrido
 - Difracción de Rayos X
- Comprobar que el tamaño de las nanopartículas sea menor a 20 nm, presenten una sola estructura cristalina y se encuentren libres de óxido de bismuto.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

1.1 Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia se ocupa del estudio de los materiales a una escala menor que un micrómetro, el término nano proveniente de la palabra griega *nanos* que significa enano, designa una mil millonésima (10^{-9}) parte de una unidad cualquiera (Quintili 2012).

Desde la primera parte del siglo XX, la nanociencia se hizo presente. En 1959 el reconocido físico Richard Feynman presentó una conferencia titulada “There’s plenty of room at the bottom” (Hay suficiente espacio en el fondo), en la que expresó su interés por explorar los beneficios que podría generar el involucrarse en la creación de dispositivos y artefactos de escalas muy pequeñas (Shaeder 2010).

Posteriormente en 1974 Norio Taniguchi empleó el término nanotecnología para describir el conjunto de técnicas necesarias para fabricar objetos o dispositivos con una precisión del orden de 1 nm (Blackman 2009).

Sin embargo no fue sino hasta el año de 1990 que se definió el término nanociencia como el estudio de fenómenos en la escala nanométrica dentro del intervalo de 1 – 100 nm, donde las propiedades de los materiales difieren significativamente de las observadas en macroescala. De manera complementaria la nanotecnología comprende el diseño, caracterización, producción y aplicación de diferentes nanoestructuras, es decir, dispositivos y sistemas funcionales con alguna de sus dimensiones, ya sea largo, alto o profundidad en la escala nanométrica (Guozhong 2004).

En la Figura 1.1 se ilustran ejemplos de diferentes objetos con su intervalo de dimensión para comprender el tamaño de las nanoestructuras.

1.2 Nanomateriales

Los nanomateriales engloban a aquellos materiales desarrollados dentro de la escala nanométrica. Los bloques básicos de las nanoestructuras incluyen a los aglomerados o cúmulos de átomos (clusters), puntos cuánticos (quantum dots) y nanopartículas, mientras que las colecciones de nanoestructuras suponen matrices, conjuntos y superredes de las nanoestructuras individuales (Rao y Cheetham 2001; Rao y Cheetham 2006).

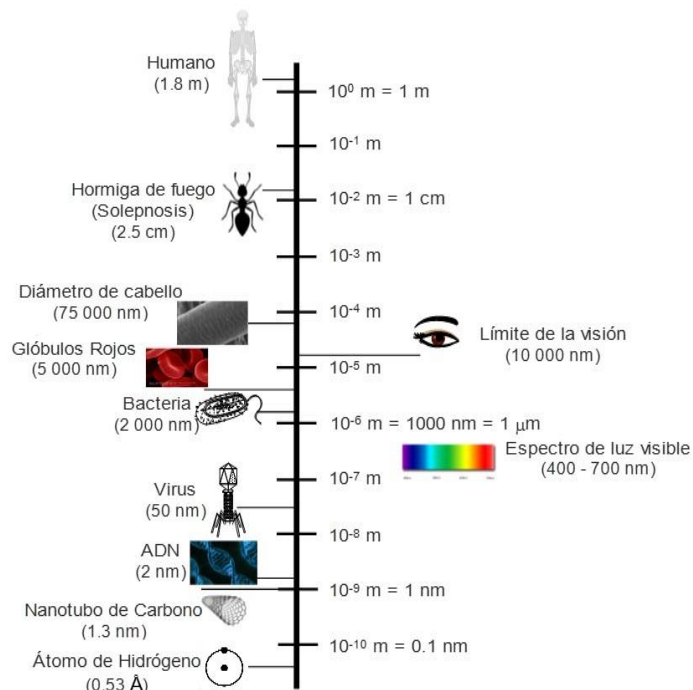


Figura 1.1 Escala de tamaños (Autoría propia).

En general, los nanomateriales se pueden clasificar de acuerdo con el número de dimensiones que se encuentren en el intervalo de los nanómetros (Figura 1.2), siendo esta clasificación de 0 a 3 dimensiones.

Sistemas cero dimensionales: comprende a las estructuras en las cuales todas sus dimensiones lineales características son del mismo orden de magnitud, es decir no más de 100 nm. En esta categoría se tienen a los sólidos llamados puntos cuánticos, nanopartículas con niveles electrónicos de energía discretos; un ejemplo de esta categoría es la estructura de la molécula de los fullerenos, formada sólo por átomos de carbono (Valencia 2013; Gubin 2009).

Sistemas confinados en una dimensión: se caracterizan por tener una sola dimensión en la escala nanométrica, también se llaman sistemas cuasi – bidimensionales. Estos incluyen estructuras planas como nanodiscos, películas delgadas y materiales multicapas (Gubin 2009; Alemán 2015).

Sistemas confinados en dos dimensiones: en este sistema se presentan dos dimensiones en la escala nanométrica y también se conocen como cuasi – unidimensionales. Dentro de esta clasificación se encuentran los nanocables, nanovarillas, nanofilamentos y nanotubos (Gubin 2009; Alemán 2015).

Sistemas confinados en tres dimensiones: incluyen los sólidos que tienen tamaños de poro del orden de los nanómetros y todas sus dimensiones en el orden de las micras (Alemán 2015).

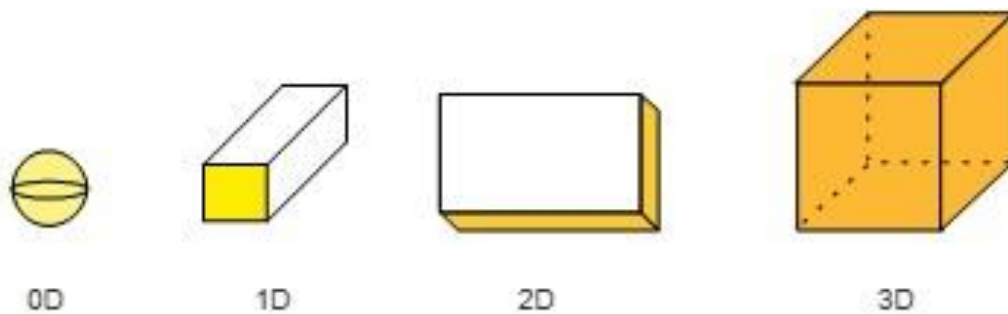


Figura 1.2 Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo con el número de dimensiones dentro de la escala nanométrica (Autoría propia).

La singularidad de las características estructurales, energéticas, químicas y físicas de las nanoestructuras constituyen las bases de la nanociencia (Rao y Cheetham 2006). En la Tabla 1.1 se enlistan algunas nanoestructuras con sus tamaños.

1.2.1 Propiedades de los nanomateriales

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales difieren de las observadas en los materiales a macroescala ya que cuando las dimensiones de un sistema se reducen a la nanoescala, el número de átomos en la superficie incrementa significativamente junto con el aumento de área superficial por unidad de volumen, lo que genera diversos efectos generalmente denominados de confinamiento cuántico.

Tabla 1.1 Nanoestructuras y sus conjuntos (Rao y Cheetham 2006).

Nanoestructura	Tamaño	Material
Puntos cuánticos, clústers, nanocristales.	Radio 1 – 10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, materiales magnéticos
Nanopartículas (NPs) ¹	Radio 1 – 100 nm	Óxidos cerámicos
Nanobiomateriales, centro de reacción fotosintético	Radio 5 – 10 nm	Proteína de membrana
Nanoalambres (NWs)	Diámetro 1 – 100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
Nanotubos ²	Diámetro 1 – 100 nm	Carbono, Calcogenuros recubiertos, BN, GaN
Nanobiorrodillos (Nanobiorods)	Diámetro de 5 nm	ADN
Matrices de dos dimensiones (2D) de NPs	Área varios nm ² – μm ²	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Películas delgadas	Grosor 1 – 100 nm	Aislantes, semiconductores, metales, ADN
Superredes de tres dimensiones (3D) de NPs	Varios nm en las tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos

Cuando el número de átomos incrementa, los orbitales moleculares gradualmente se acercan y las bandas de energía permitidas son más estrechas, cambiando la energía total del sistema. Así mismo aumenta la energía libre de superficie y esto afecta la reactividad química acrecentando la tendencia a combinarse (Alemán 2015; Kuchibhatla, y otros 2007).

¹ Las nanopartículas se definen como agregados de átomos cuyas medidas en las 3 dimensiones se encuentran en la escala nanométrica (1-100 nm) y tienen forma de esferoides (Velarde 2013).

² El término nanotubo se refiere a un cilindro hueco, cuyo diámetro es aproximadamente de unos cuantos nanómetros (1-100 nm), de manera similar, un cilindro relleno completamente y con un diámetro de magnitud semejante es llamado nanoalambre (Velarde 2013).

Estos efectos alteran las propiedades intrínsecas de los materiales. Por ejemplo se tiene el caso del oro en bulto, se considera como un material inerte puesto que no se corroe ni pierde brillo, por otro lado, las nanopartículas de oro con mayor proporción de átomos reactivos en la superficie expuesta permite que tales nanopartículas dejen de ser inertes y puedan catalizar reacciones (Booker y Earl 2005; Daniel y Astruc 2004).

Algunas de las propiedades que sufren cambios notables con la disminución de tamaño son:

Propiedades químicas: las estructuras a nanoescala tienen una muy elevada relación de área superficial con respecto al volumen y estructuras cristalinas diferentes a las observadas a macroescala, lo cual puede conducir a una alteración en la reactividad química (Xiong y Lu 2015).

Propiedades ópticas: la reducción de tamaño en los materiales tiene efectos en sus propiedades ópticas. Estos efectos se clasifican en dos grupos, uno debido al confinamiento del sistema, el cual provoca que aumente el espaciamiento de los niveles electrónicos de energía; y el otro corresponde a la resonancia del plasmón de superficie. Debido a estos efectos, se observan cambios en el color y fotoluminiscencia, fenómeno que se hace presente de la recombinación de los electrones de la banda de conducción (orbital molecular más bajo desocupado) con un espacio libre de la banda de valencia donde la energía se libera en forma de un fotón. La frecuencia y la intensidad de esta característica dependen en gran medida del tamaño, forma y composición de las nanoestructuras (Xiong y Lu 2015).

Propiedades magnéticas: la composición química, tipo de red cristalina, tamaño y forma de partícula, así como la interacción entre partículas determinan las propiedades magnéticas. Al disminuir su tamaño, las partículas de materiales ferromagnéticos se vuelven inestables debido a que su energía superficial es suficiente para que sus dominios magnéticos cambien su dirección de polarización espontáneamente.

Las nanopartículas generalmente son más tóxicas que las partículas más grandes del mismo material y representan un riesgo a la salud debido a su tamaño y al aumento del número de átomos en la superficie, que incrementa la toxicidad intrínseca del material. Estudios han demostrado que las nanopartículas entran a los organismos por el aire o la piel, las nanopartículas de oro se esparcen e inducen la producción de enzimas proinflamatorias en los pulmones, etc. (Frejo, y otros 2011; Fahlman 2011).

1.2.2 Aplicaciones

La nanotecnología se ha convertido en una de las áreas de investigación con mayor inversión en los países desarrollados y rápidamente se está convirtiendo en una estrategia para los países en vías de desarrollo, que no desean quedarse al margen de esta nueva perspectiva global (Osorio 2011).

Las aplicaciones de la nanotecnología han permitido, entre otros casos, la miniaturización de dispositivos electrónicos como los transistores y sensores de bolsas de aire; las nanopartículas permiten diversas aplicaciones en catálisis, aditivos, entre otras. Por ejemplo, pruebas de embarazo con nanopartículas de oro funcionalizadas permiten dar un resultado acertado, ya que las partículas reflejan un color distintivo al contacto con la hormona gonadotropina coriónica humana producida en el embarazo; del mismo modo nanopartículas de carbono son embebidas en membranas poliméricas para la manufactura de ropa a prueba de agua y resistente a cargas estáticas (Booker y Earl 2005; Hiatt 2014; Moreno, y otros 2011).

A su vez los nanomateriales están cobrando importancia en los dispositivos termoeléctricos, en los cuales el calor se convierte directamente en energía eléctrica debido a que los electrones se mueven del extremo caliente del material al extremo frío, creando voltaje eléctrico. El uso de nanoestructuras permitirá mantener la conductividad eléctrica y reducir la conductividad térmica (Soutter 2013).

1.2.3 Síntesis de nanopartículas

En general existen dos enfoques principales en la fabricación de nanomateriales: top – down (de arriba hacia abajo) y bottom – up (de abajo hacia arriba). La síntesis de los nanomateriales incluye el control del tamaño, forma y estructura; lo cual es de suma importancia para obtener materiales funcionales (Kulkarni 2015).

1.2.3.1 Bottom – up

Se refiere a la síntesis por medio de métodos químicos. Por lo general, estos métodos inician con la reducción del precursor, seguido por un autoensamblaje en estructuras ordenadas mediante interacciones físicas o químicas (Booker y Earl 2005). Algunos de los métodos de síntesis dentro de esta clasificación se mencionan en la Tabla 1.2.

Presentan algunas ventajas como: (Guozhong 2004):

- Síntesis más eficientes y económicas
- Nanoestructuras con menos defectos
- Composición química más homogénea
- Nanomateriales más estables

Tabla 1.2 Clasificación de los métodos bottom – up (Autoría propia).

Métodos químicos	Descripción
Método solvotérmico	Esta técnica proporciona un medio de usar disolventes a temperaturas arriba de su punto de ebullición. La presión generada en el recipiente cerrado por los vapores del disolvente eleva el punto de ebullición del disolvente. Se emplean diferentes medios líquidos como disolventes orgánicos, agua, amoníaco líquido, hidracina, etc. El objetivo es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema (Kulkarni, y otros 2007).
Método sol – gel	Consta de dos etapas; primero, en la etapa sol se tienen dispersiones de partículas coloidales en un líquido, después en la etapa gel las nanoestructuras crecen para formar una red rígida. A medida que el sistema pierde agua y la viscosidad aumenta, pasando al estado sólido (Chamé 2013).
Síntesis fotoquímica	Se realiza por la descomposición inducida, con luz, de un metal complejo o la reducción de una sal metálica por agentes reductores fotogenerados, como los electrones solvatados (Kulkarni, y otros 2007).
Irradiación por microondas	Las microondas pueden ser empleadas como fuente de energía rápida, uniforme y eficiente para calentar las soluciones e inducir la reducción de las sales metálicas o la descomposición de complejos metálicos en nanoestructuras metálicas. Es necesario emplear un recipiente cerrado para controlar la temperatura y presión (Xiong y Lu 2015).
Síntesis electroquímica	El método se refiere al clásico proceso de refinamiento, el cual consiste en la disolución oxidativa del ánodo, migración de los iones metálicos al cátodo, reducción de iones al estado cero valente, formación de partículas por nucleación y crecimiento, detención del crecimiento por agentes recubridores y precipitación de las partículas (Xiong y Lu 2015; Kulkarni, y otros 2007).
Método de micela inversa	En este tipo de síntesis se mezclan dos soluciones que contienen sales metálicas hidrofílicas y agentes reductores, respectivamente. Después de mezclarse, las gotas chocan e intercambian las sales metálicas y agentes reductores, permitiendo la nucleación y crecimiento de las nanoestructuras metálicas en las micelas inversas (Xiong y Lu 2015).

1.2.3.2 Top – down

En este enfoque, los nanomateriales se manufacturan a partir del material en escala macrométrica, generalmente son métodos de alta energía y no son idóneos para la preparación de nanopartículas pequeñas y uniformes ya que no permiten tener un control de tamaño, forma estructural y composición, con excepción de las microondas que permiten un entorno homogéneo para la nucleación y el crecimiento de partículas metálicas (Zanella 2012). Sin embargo, actualmente se sigue este enfoque para la manufactura de chips de computadoras y la miniaturización de circuitos semiconductores integrados en la industria de la microelectrónica (Booker y Earl 2005; Parak, y otros 2008).

Generan (Guozhong 2004):

- Imperfecciones en la estructura superficial tales como esfuerzos internos, defectos superficiales y contaminantes (Velarde 2013)
- Daño significativo en la cristalinidad

La clasificación de algunos métodos top – down se presentan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Clasificación de los métodos top – down (Autoría Propia).

Métodos físicos	Descripción
Molienda	Consiste en la mezcla de polvos, aprovechando la energía mecánica del molino para efectuar una aleación, una reacción química en estado sólido o la reducción del tamaño de la partícula. Las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico (Aleman 2015; Chamé 2013).
Depósito químico en fase vapor (CVD)	Se basa en la exposición de un sustrato a uno o más precursores metálicos volátiles, de tal manera que el precursor reacciona o descompone la superficie del sustrato para producir las nanoestructuras metálicas correspondientes (Xiong y Lu 2015).

Continuación Tabla 1.3 Clasificación de los métodos top – down (Autoría Propia).

Métodos físicos	Descripción
Pulverización (sputtering)	En este método, iones acelerados como Ar ⁺ son dirigidos hacia la superficie de un material sólido denominado “blanco” para expulsar átomos y pequeños clústers de su superficie. Los iones son transportados a un sustrato bajo una presión relativamente alta de un gas inerte causando la agregación de las especies (Kulkarni 2007).
Condensación de gas inerte	En esta técnica el metal es evaporado a temperaturas muy altas (~ 1500 °C) hacia un gas inerte de alta pureza. Al colisionar con el gas inerte, los átomos metálicos pierden su energía cinética y se condensan sobre una punta fría en forma de un polvo ultrafino (Chamé 2013).
Ablación láser	Se lleva a cabo en vacío. Para la ablación se usa un láser de nanosegundos, la expulsión de material es dominada por procesos térmicos (Kulkarni 2007).

1.3 Bismuto

El bismuto es un elemento que se encuentra en el grupo V A, con el número atómico 83, tiene una masa molar de $208.98 \frac{g}{mol}$ y su punto de fusión es de 271.4 °C, tiene apariencia de metal blanco cristalino, quebradizo, con matices rosados. Es insoluble en agua, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico diluido, pero puede ser disuelto con ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado en caliente. Al aire húmedo se recubre de una capa de óxido, pero es estable en aire seco. Al calentarlo en el aire arde con llama azul y produce humos amarillos de óxido (Otálora 2014).

Representa el 8.5×10^{-7} % en peso de la corteza terrestre, lo cual le da el lugar número 73 en abundancia. Las fuentes más importantes son el bismuto nativo, la bismutina o bismutinita (Bi_2S_3), bismita u ocre de bismuto (Bi_2O_3), vittihenita (Cu_3BiS_3), tetradimita (Bi_2Te_2S), galenobismutita ($PbBi_2S_4$), cosalita ($Pb_5Bi_2S_5$), bismutita o espato de bismuto [$3(BiO)CO_3 \cdot 5Bi(OH)_3$], tetradimita (Bi_2Te_2S) y la eulinita ($Bi_4(SiO_4)_3$) (Royal 2016; Hudson 2016; Mera 2014).

La mayor parte del bismuto procede de los subproductos del refinado de metales, como, plomo, cobre, estaño, plata y oro. El bismuto obtenido se purifica por refinación electrolítica (Velarde 2013).

1.3.1 Bismuto en México

La minería en México es uno de los sectores más importantes para la economía mexicana, además representa entre el 1.1% y 1.5% de la economía mexicana. Es una actividad económica que se realiza en 24 de las 32 entidades; y en 9 de ellas, el sector minero representa entre el 1% y 21% del PIB estatal. Acorde con la Cámara Minera de México (CAMIMEX), la industria minera genera efectos positivos dentro de las comunidades cercanas a las instalaciones, dado que brinda mayores fuentes de trabajo, mayor infraestructura en la región y mejor calidad de servicios (Banco Nacional de Comercio Exterior 2015). México es el segundo productor de este elemento a nivel mundial y en 2010, según datos del INEGI, se obtuvieron mil toneladas. Actualmente se exporta el bismuto casi exclusivamente como materia prima, a granel.

Las especies de bismuto que se han reconocido en México son: el bismuto nativo, bismuto sulfurado, bismuto telurial, seleniuro de bismuto, ocre y carbonato de bismuto (González 1947).

Así mismo es un metal que en México se obtiene principalmente como subproducto del proceso de refinamiento de la plata y del plomo por el método de Betts, ya que los lodos derivados de este proceso son ricos en Bismuto. Los lodos se lavan, secan y funden en una atmósfera oxidante con Na_2CO_3 y NaOH para producir escorias alcalinas que arrastran al arsénico y antimonio en forma de compuestos de sodio. El residuo es bismuto bruto que contiene como impurezas principales plata y plomo. Este bismuto bruto se refina electrolíticamente con una solución ácida de BiCl_3 que contiene un poco más de 100g de HCl por litro y de 3 a 4 gramos de bismuto en una celda Thumb, a una temperatura entre 50 y 60 °C. El plomo del ánodo de bismuto bruto pasa a la solución en forma de PbCl_2 , pero no se deposita con el bismuto, se concentra el electrolito y periódicamente se sacan porciones que posteriormente se cristalizan (Velarde 2013).

1.3.2 Importancia tecnológica

El bismuto es un metal diamagnético y tiene la conductividad térmica más baja de los metales a excepción del mercurio. Así mismo, presenta una alta resistencia eléctrica y el efecto Hall más alto de todos los metales. Se emplea como aditivo en la fundición de acero y aluminio y como aleación fusible para la fabricación de maquinarias especiales y herramientas, para control de sistemas de incendio, catalizadores, pigmentos, electrónica, medicina etc. (Royal 2016; Otálora 2014).

Se expande 3.32% al solidificar; esto lo hace apropiado para aleaciones que se emplean en la fabricación de objetos que trabajarán a altas temperaturas (Royal 2016). Por otro lado, destacan sus aleaciones con otros metales, como estaño y cadmio, pues forma aleaciones, de bajo punto de fusión, usadas en sistemas de detección y extinción de incendios. El metal de Wood, aleación de 50% de Bi, 25% de Pb, 12.5% de Cd y 12.5% de Sn, funde en agua caliente y se emplea para moldear, en fusibles de seguridad, cierres de instalaciones antiincendios, sistemas de riego, etc. (Royal 2016; Hudson 2016).

Con manganeso, se obtiene el “Bismanol” (MnBi) usado para la fabricación de imanes permanentes muy potentes. De la misma manera es empleado para producir aceros maleables, termopares, como portador de 235 – U o 233 – U del combustible de reactores nucleares y como catalizador en la obtención de fibras acrílicas. También exhibe aplicaciones médicas al ser empleado como desinfectante intestinal suave y en el tratamiento de algunas enfermedades de la piel en forma de nitrato de bismutoilo ($\text{BiO}(\text{NO}_3)$) y carbonato de bismutoilo ($(\text{BiO})_2(\text{CO}_3)$). El oxiclورو de bismuto (BiOCl) se usa ampliamente en la industria cosmética y en la fabricación de perlas artificiales y el óxido de bismuto (Bi_2O_3) se emplea en la fabricación de vidrios de elevado índice de refracción y esmaltes coloreados (Valencia 2013; Instituto 2016; Jiménez 2016).

1.3.3 Importancia científica

Para aumentar el consumo del bismuto en el mercado es importante el desarrollo de nuevas aplicaciones, en especial de alta tecnología y en aquellas que se utiliza plomo,

cadmio y telurio, ya que el bismuto se considera como “elemento verde” y puede ser empleado como sustituto de estos metales tóxicos y contaminantes (Network 2016).

Se ha demostrado que el bismuto puede sustituir al mercurio en la construcción de electrodos para la determinación de metales pesados, debido principalmente a que presentan un comportamiento electroquímico comparable al de dichos electrodos (De la Gala 2014).

1.4 Nanopartículas de bismuto

Algunos de los materiales más atractivos en la nanotecnología son las nanoestructuras de bismuto y las razones de dicho interés son las propiedades físicas y químicas del bismuto, modificadas por el confinamiento cuántico y los efectos de tamaño finito; las cuales hacen a estos nanomateriales útiles para aplicaciones en sensores de campo magnéticos, dispositivos ópticos y termoeléctricos, bactericidas y microcidas (Bedoya, y otros 2012; Valera 20120).

El bismuto a macroescala no presenta propiedades termoeléctricas, sin embargo los efectos del confinamiento cuántico producen un cambio en la estructura de la banda electrónica haciendo que un semimetal manifieste propiedades de semiconductor. Los nanoalambres con diámetros menores a 50 nm y nanopartículas de tamaño menor de 10 nm, presentan propiedades termoeléctricas, siendo mejores que las mostradas en el telurio de bismuto, compuesto empleado en termoeléctricos y que se desea eliminar debido al incremento de precio por kilogramo (Bedoya, y otros 2012; Goldsmid 2006). El tamaño de partícula pequeño es imprescindible para obtener mejores propiedades electrónicas y un coeficiente de Seebeck mayor (Goldsmid 2006), lo cual permitiría alcanzar una buena eficiencia termoeléctrica (Cheng, y otros 2014)

Dentro de las nanoestructuras de bismuto que se pueden encontrar en la literatura sobresalen los nanoalambres, nanopelículas, entre otras y son sintetizadas por métodos como la reducción química, microemulsión inversa, síntesis asistida por microondas,

síntesis hidrotérmica y solvotérmica. En la Tabla 1.4 se refieren algunos trabajos de investigación acerca de la síntesis de nanoestructuras de bismuto.

Tabla 1.4 Síntesis de nanoestructuras de bismuto (Autoría propia).

Técnica	Precursor	Condiciones	Material Obtenido
Microemulsión inversa (Fang, y otros 2001).	Citrato de bismuto (III)	Los surfactantes NP9 poli(oxietileno) ₉ nonil fenol éter, NP5 poli(oxietileno) ₅ nonil fenol éter se mezclan con éter de petróleo y una solución de borohidruro de sodio; a esta mezcla se gotea la solución acuosa de citrato de bismuto. Las partículas se cubren con PVP.	Nanopartículas esféricas de bismuto en sistema romboédrico con un tamaño promedio de 20 nm de diámetro.
Método de micela inversa (Foos, y otros 2000).	Perclorato de bismuto BiOClO_4	Reducción de una solución acuosa de bismuto dentro de una micela inversa de dioctil sulfocianato de sodio con borohidruro de sodio en atmósfera inerte.	Nanoclústers de bismuto en sistema romboédrico con un tamaño promedio de 10 nm de diámetro.
Síntesis de pirólisis flama – Spray (Mädler y Pratsinis 2002).	Nitrato de bismuto (III) pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Empleo de un aparato flama – spray con oxígeno como gas oxidante y de dispersión.	Esferas de (50-100 nm) de Bi_2O_3 metaestables en fase β - Bi_2O_3 tetragonal (46 nm). Área específica de $55 \text{ m}^2/\text{g}$.

Continuación Tabla 1.4 Síntesis de nanoestructuras de bismuto (Autoría propia).

Técnica	Precursor	Condiciones	Material Obtenido
Reducción química/método de biosíntesis (Ascencio y Herrera 2015).	Nitrato de bismuto (III) pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Síntesis a temperatura ambiente y presión atmosférica empleando ácido tánico ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) como agente reductor y estabilizante.	Nanopartículas de Bi_2O_3 en fase β - Bi_2O_3 tetragonal con un tamaño promedio de 10 nm de diámetro.
Síntesis hidrotérmica asistida por microondas (Bartonickova, y otros 2007).	Nitrato de bismuto (III) pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Se mezcla el polietilenglicol, hidróxido de sodio y nitrato de bismuto a temperatura menor de 100 °C y posteriormente se coloca en el reactor de microondas donde se tratan a temperaturas de 40 – 60 °C con agitación.	Nanopartículas en forma de aguja principalmente en fase α - Bi_2O_3 (monoclínica) y trazas de δ - Bi_2O_3 (FCC).
Método gel de citrato (Anilkumar, y otros 2005).	Nitrato de Bismuto (III) pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Se prepara una solución ácida de nitrato de bismuto con ácido nítrico y se mezcla 1:1 con ácido cítrico. Se calienta en baño de agua a 100°C hasta la formación de un gel amarillento, posteriormente se descompone a varias temperaturas en el rango de 200 a 500 °C.	Nanopartículas de Bi_2O_3 en fase β - Bi_2O_3 tetragonal con un tamaño promedio de 50 nm de diámetro.

Continuación Tabla 1.4 Síntesis de nanoestructuras de bismuto (Autoría propia).

Técnica	Precursor	Condiciones	Material Obtenido
Síntesis Solvotérmica (Wu, y otros 2011).	Nitrato de bismuto (III) pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Elaboración de una solución de nitrato de bismuto con manitol y amoníaco, el precipitado blanco se lava con agua y reduce con PVP (poli vinil pirrolidona) en etilen glicol dentro de un autoclave de acero inoxidable con el interior de teflón a 180 °C por 12 hrs.	Nanoesferas de bismuto en sistema romboédrico con un tamaño promedio de 180 nm de diámetro.
Emulsificación de bismuto fundido (Wang y Xia 2004).	Polvos de bismuto	Se añaden los polvos de bismuto directamente en dietilen glicol a temperatura de ebullición (241 °C) y se funden para producir gotas grandes. Se agrega PVP como estabilizador y la mezcla se vierte en un baño frío de etanol.	Coloides esféricos de bismuto en sistema romboédrico con un tamaño de diámetro controlado entre 100 y 600 nm.
Reducción química (Wang, y otros 2004).	Cloruro de bismuto BiCl_3	En atmósfera inerte se disuelve el cloruro de bismuto BiCl_3 y PVP en N,N-dimetil formamida (DMF) y se mezcla con una solución de borohidruro de sodio en DMF. Las partículas se precipitan con acetona.	Nanopartículas esféricas de bismuto en sistema romboédrico con un tamaño promedio de 13 nm de diámetro.

En este trabajo se propone la síntesis de nanoestructuras de bismuto mediante el método solvotérmico con el uso de un agente estabilizante orgánico. Este tipo de síntesis se refiere a las reacciones heterogéneas en presencia de medios líquidos tales como disolventes orgánicos, agua, amoníaco líquido, hidracina, etc. bajo condiciones de presión y temperatura altas para disolver y recristalizar materiales que son insolubles bajo condiciones normales.

Una ventaja importante del uso de condiciones solvotérmicas, es el efecto que tiene sobre la reactividad y la solubilidad de los sólidos inorgánicos; una segunda ventaja, es que la reactividad de agentes usualmente insolubles puede mejorarse dando como consecuencia que una gran cantidad de reacciones lentas en condiciones normales, puedan ser llevadas a cabo en condiciones solvotérmicas con facilidad (Valencia 2013). Del mismo modo, el uso de esta técnica permite conseguir uniformidad en la forma y tamaño de las nanopartículas (Kulkarni, y otros 2007).

1.5 Estabilización de nanomateriales

La síntesis de nanopartículas en solución ocurre por reacción química formando un núcleo estable con el subsecuente crecimiento de partícula. El control del tamaño de las partículas es un factor crítico dado que la energía superficial de las partículas es elevada, lo que provoca su aglomeración y crecimiento no uniforme de las mismas (Willard, y otros 2004). El principal desafío de la síntesis de nanopartículas es contrarrestar la tendencia de estas a formar agregados rápidamente, que conllevan a una subsecuente formación de agregados en escala micrométrica o grandes agregados en cadena. Este efecto de aglomeración se debe a las fuerzas de Van der Waals atractivas interpartícula (Alemán 2015). El uso de agentes estabilizantes puede inducir una fuerza repulsiva opuesta a las fuerzas de Van der Waals para obtener nanoestructuras estables en solución (Valencia 2013).

La estabilización puede ser estérica y electrostática. La primera emplea macromoléculas como polímeros, de tal manera que estas moléculas se adsorben sobre la superficie de las partículas y provee una capa protectora; el segundo tipo de

estabilización se da cuando un sólido se encuentra en un disolvente polar o en una solución electrolítica y permite que las partículas adquieran carga superficial. La representación de estos se muestra en la Figura 1.3 (Guozhong 2004; Rao y Cheetham 2006).

Cabe señalar que la estabilización electrostática presenta desventajas porque:

- Sólo aplica en sistemas diluidos
- No aplica en sistemas sensibles a electrolitos

En cambio, la estabilización estérica presenta ventajas como lo son:

- Redispersión de las partículas
- No es sensible a electrolitos
- Puede acomodarse a una alta concentración
- Es adecuada para sistemas multifásicos

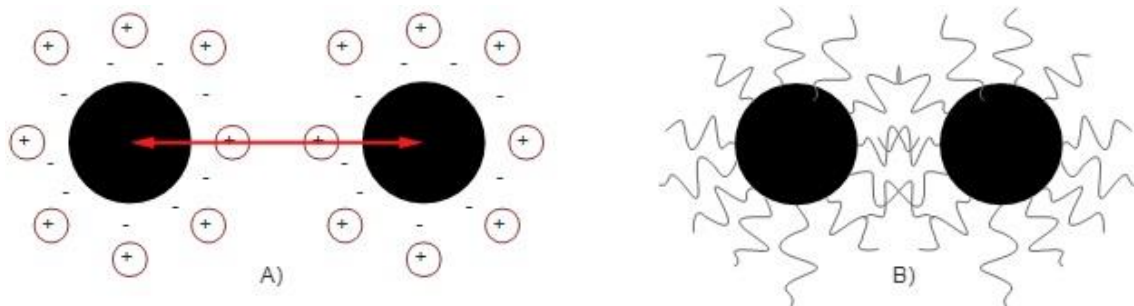


Figura 1.3 Tipos de estabilización, A) Estabilización electrostática, B) Estabilización estérica (Autoría propia).

Para la estabilización estérica de nanopartículas de bismuto se pueden emplear diversos agentes. En la Tabla 1.5 se presentan los productos de algunas síntesis de bismuto con diferentes estabilizantes.

Tabla 1.5 Agentes estabilizantes empleados en la síntesis de nanoestructuras de bismuto.

Técnica	Estabilizante	Material obtenido
Microemulsión inversa (Stokes, y otros 2000).	Polivinilpirrolidona, Mw ≈ 29 000	Nanopartículas de bismuto en sistema romboedral con un tamaño promedio de 20 nm de diámetro.
Reducción radiolítica (Gutiérrez y Henglein 1996).	Polietilenimina	Nanopartículas poliédricas de bismuto con un tamaño promedio de 20 nm de diámetro.
	Poliacrilamida Mw ≈ 500 000	Partículas poliédricas alargadas de bismuto con tamaño promedio de 20 nm de diámetro.
Vía metabólica (Wang, y otros 2006).	Polivinilpirrolidona, Mw ≈ 1300 000	Partículas esféricas de bismuto con una distribución de tamaño de 20 a 200 nm de diámetro.
Método de reflujo simple (Cheng, y otros 2009).	Polivinilpirrolidona, Mw ≈ 10 000	Nanopartículas esféricas de bismuto en sistema romboedral con un tamaño promedio de 500 nm de diámetro.
Síntesis acuosa (Ma, Zhao, y otros 2010).	Polivinilpirrolidona, Mw ≈ 10 000	Nanopartículas esféricas de bismuto con una distribución de tamaño de 10 a 100 nm de diámetro.

Debido a los buenos resultados obtenidos con la polivinilpirrolidona, esta se escoge como agente estabilizante de las nanopartículas de bismuto

1.5.1 Polivinilpirrolidona (PVP)

La polivinilpirrolidona es un polímero lineal de la vinil-2-pirrolidona cuya fórmula molecular es $(C_6H_9NO)_n$ y tiene una masa molar de 2500 a 1 300 000 $\frac{g}{mol}$. Su temperatura de descomposición oscila entre los 200 y 400 °C dependiendo de su masa molar, por lo que es posible encontrarlo en diferentes masas molares, diferente viscosidad en soluciones acuosas, y temperatura de descomposición. La molécula de PVP (Figura 1.4) contiene un fuerte componente hidrofílico (pirrolidona) y un considerable

grupo hidrofóbico (grupo alquil). Es soluble en agua y en otros disolventes como etanol, isopropanol, etilenglicol y glicerina (Koczur, y otros 2015).

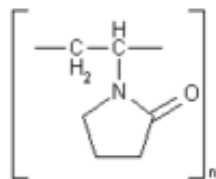


Figura 1.4 Cadena de la polivinilpirrolidona (Koczur, y otros 2015).

Se emplea como estabilizador en la síntesis de nanopartículas metálicas, debido a su baja toxicidad, su buena solubilidad, por ser un buen dispersante y ser un polímero no iónico, también puede usarse como agente reductor. Se tiene reportado que la PVP juega un papel importante en el control del tamaño de la nanopartícula y en su distribución de tamaño ya que la longitud de la PVP tiene un importante rol en la estabilización de las nanopartículas (Valencia 2013).

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis de nanopartículas de bismuto empleando la técnica solvotérmica, de acuerdo con la propuesta presentada por (Ma, Zhao, y otros 2013) teniendo cuidado de mejorar la disolución de los precursores al aumentar la acidez del medio y a su vez evitar la formación del catión bismutilo (BiO^+) (Fang y otros, 2000).

Así mismo se especifican los materiales y equipos utilizados, tanto en la parte experimental como en la caracterización de las nanopartículas sintetizadas. Los cálculos de la síntesis se encuentran en el Anexo B.

2.1 Síntesis de nanopartículas de bismuto

Para la síntesis de nanopartículas se eligió el método solvotérmico debido a la facilidad de implementación ya que de acuerdo con los trabajos reportados, no se requiere de equipo especial para llevar a cabo la síntesis. Aunado a eso, el método solvotérmico es idóneo, pues permite la disolución completa de los precursores, debido principalmente a la insolubilidad del bismuto en agua; así como completar la reacción en un corto tiempo de reacción.

En la síntesis se empleó un autoclave de teflón de 125 ml, resistente a la corrosión, ácidos y bases. El agente estabilizante se eligió con base a los buenos resultados previamente descritos, además de su baja toxicidad.

2.2 Material y equipo empleado en la síntesis de nanopartículas

A continuación en la Tabla 2.1 se presenta el material usado para la producción de las nanopartículas de bismuto.

Tabla 2.1 Material usado en la síntesis de nanopartículas de bismuto.

Nombre	Fórmula química	Proveedor	Pureza [%]
Nitrato de bismuto pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fermont	98.9
Hipofosfito de sodio hidratado	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma – Aldrich	99.1
Ácido nítrico	HNO_3	Hycel	Solución 1N
Hidróxido de sodio	NaOH	Fermont	98.6
Polivinilpirrolidona	PVP, $M_w \approx 10,000$	Sigma – Aldrich	99.99
Agua destilada	H_2O	Meyer	100
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Fermont	99.9

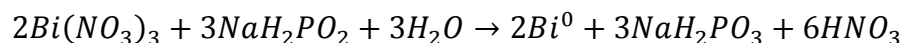
El equipo empleado para la síntesis se presenta en seguida:

Equipo

- Autoclave de teflón con capacidad de 125 ml.
- Placa de calentamiento.
- Centrífuga Hettich EBA 280.
- Limpiador Ultrasónico Branson 5510.
- Horno de secado RedLine Binder RE 115.

2.3 Síntesis de nanopartículas de bismuto por el método solvotérmico en presencia de polivinilpirrolidona

La síntesis se realizó en un autoclave de teflón siguiendo la reacción:



El procedimiento llevado a cabo para la síntesis de las nanopartículas se presenta en la Figura 2.1.

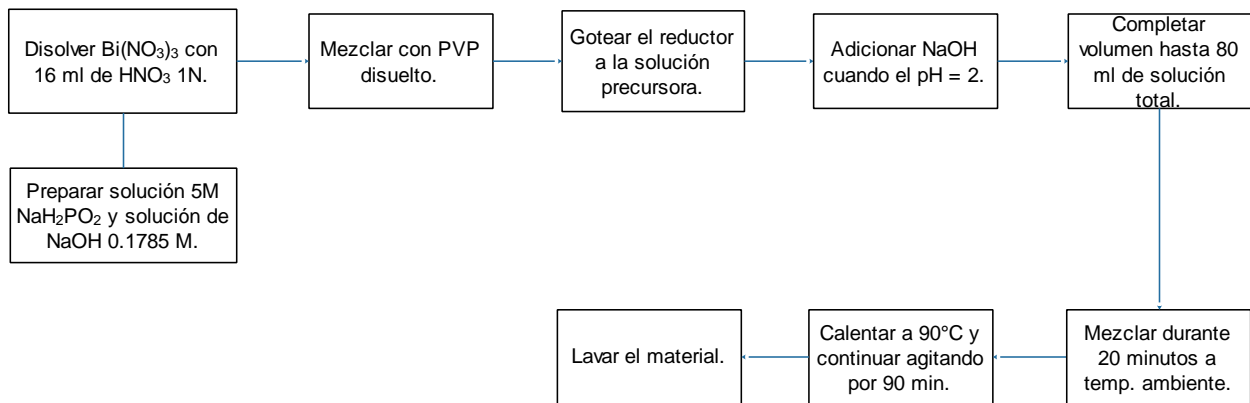


Figura 2.1 Síntesis de nanopartículas mediante la reducción del precursor (Autoría propia).

Tal procedimiento consistió en pesar el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y disolverlo en 16 ml de HNO_3 1N, posteriormente se agregó la PVP como agente estabilizante, previamente disuelto en 4.8 ml de agua, bajo agitación continua a temperatura ambiente durante 5 minutos. Posteriormente se preparó una solución 5M de NaH_2PO_2 y una 0.1785 M de NaOH . Al transcurrir los 5 minutos de agitación comenzó a gotearse el NaH_2PO_2 y cuando se alcanzó un pH de 2 se goteó la solución de NaOH . Consecutivamente se adicionó agua destilada hasta completar un volumen de 80ml de solución total y se continuó mezclando hasta completar 20 minutos.

Una vez concluido el tiempo, el autoclave fue cerrado y se inició el tratamiento térmico calentando el autoclave de temperatura ambiente a 90 °C, durante 90 minutos bajo agitación continua.

Transcurrido el tratamiento térmico, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente para después continuar con el lavado del precipitado negro. En la Figura 2.2 se muestran evidencias fotográficas de esta parte del proceso.

Los precipitados obtenidos fueron separados por centrifugación y se lavaron con etanol para eliminar los subproductos. Se empleó un baño de ultrasonido como medio de agitación y se completó un total de 10 lavados.

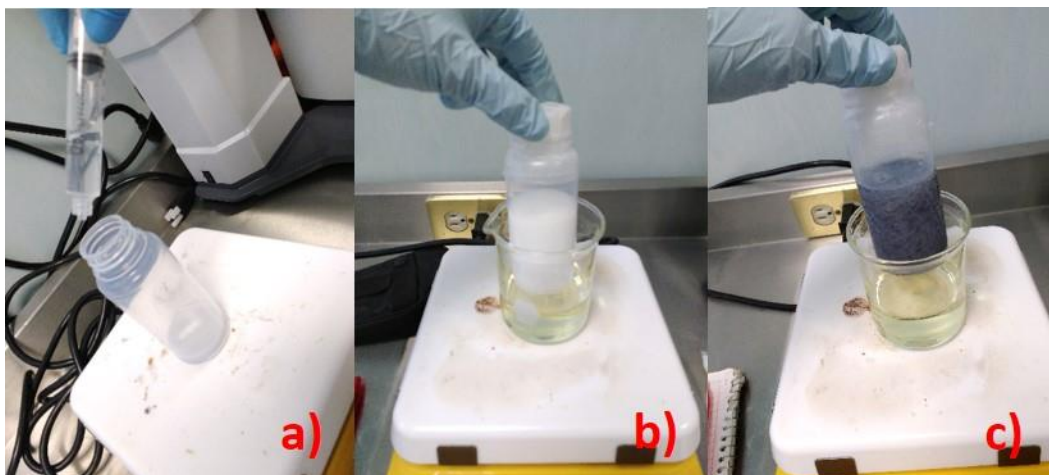


Figura 2.2 Síntesis de nanopartículas, a) Goteo del reductor en el precursor, b) Inicio del calentamiento, c) Producto final.

Los pasos realizados para completar los lavados del material se exhiben en la Figura 2.3 y a su vez en la Figura 2.4 se muestran fotografías del procedimiento y equipo empleado.

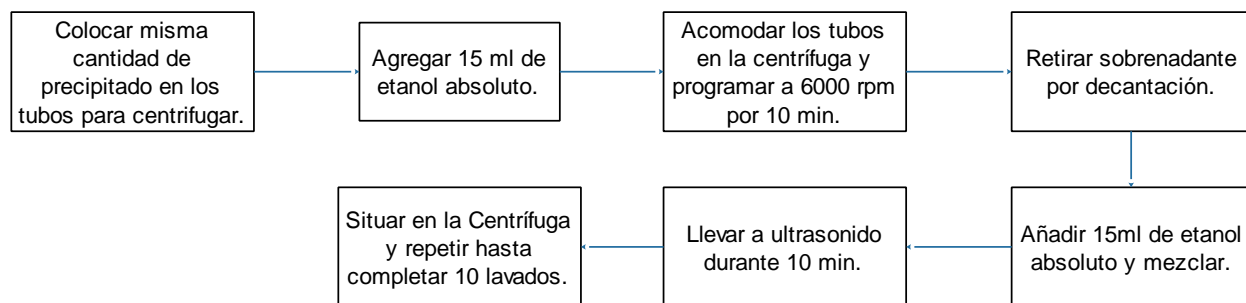


Figura 2.3 Lavado de nanopartículas (Autoría propia).

Finalmente se procedió a secar el material en el horno de secado RedLine Binder RE 115 a 80 °C por 24 hrs.

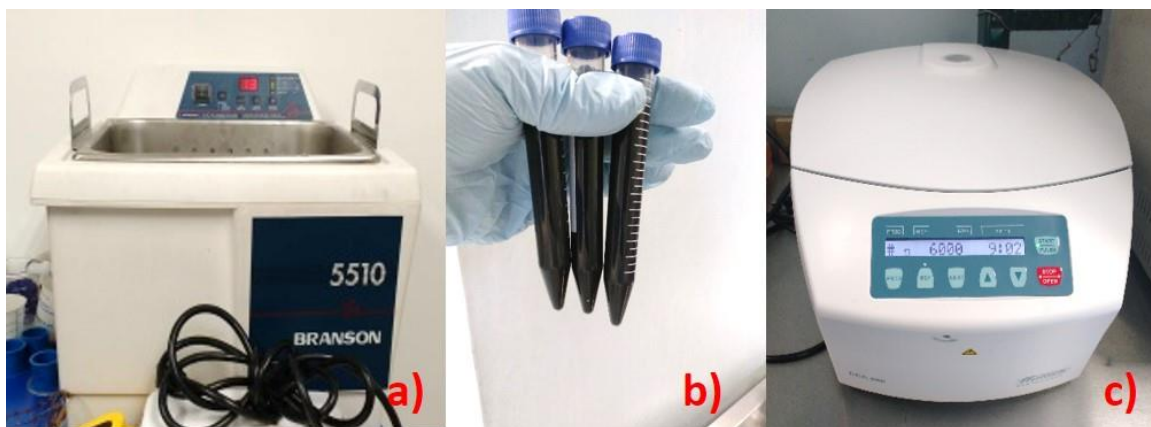


Figura 2.4 Equipo empleado en los lavados, a) Limpiador Ultrasónico Branson 5510, b) Producto obtenido en tubos para centrifuga, c) Centrifuga Hettich EBA 280.

Concluido el tiempo el producto seco se molió en un mortero de cuarzo y se colocó en un vial de vidrio. En la Figura 2.5 se presenta evidencia fotográfica de los pasos mencionados.



Figura 2.5 Secado de nanopartículas, a) Horno de secado RedLine Binder RE 115, b) Molienda de producto seco en mortero de cuarzo, c) Muestras almacenadas en viales de vidrio.

Con el fin de obtener nanopartículas de bismuto estables y con una distribución de tamaño de partícula estrecha, se realizaron diversas reacciones variando parámetros tales como la presencia del estabilizante (PVP), pH, temperatura y volumen de HNO₃ agregado.

Se realizó un estudio previo en el cual se mantuvo la temperatura, tiempo de reacción y se varió la cantidad de HNO₃ para observar hacia que pH se favorece la reacción (Tabla 2.2). Las muestras sintetizadas con un volumen de HNO₃ de 0.4 ml con PVP, 14 ml, 16 ml y 16 ml a 80 °C se identificaron como R-PVP-0.4ml, R-14ml, R-16ml y R-2-16ml respectivamente.

Tabla 2.2 Parámetros de reacción del estudio previo.

Muestra	PVP (%p)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Volumen HNO ₃ (ml)
R-PVP-0.4ml	2	50	90	0.4
R-14ml	0	50	90	14
R-16ml	0	50	90	16
R-2-16ml	0	80	90	16

Posteriormente se estudió el efecto del pH en la síntesis solvotérmica, los parámetros mantenidos se presentan en la Tabla 2.3. Para el caso de las muestras sintetizadas a pH 7, pH 4 y pH 2, son identificadas como R-pH7, R-pH4 y R-pH 2 respectivamente.

Tabla 2.3 Parámetros de reacción de síntesis solvotérmica.

Muestra	pH	PVP (%p)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Volumen HNO ₃ (ml)
R-pH7	7	2	90	105	16
R-pH4	4	2	90	105	16
R-pH2	2	2	90	105	16

2.4 Instrumentos para la caracterización de las nanopartículas de bismuto

A continuación se detallan las especificaciones de la serie de instrumentos utilizados para la caracterización microestructural llevada a cabo en el presente trabajo. Cabe señalar que tales instrumentos se encuentran ubicados en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN.

2.4.1 Difracción de rayos X

Para la obtención de la estructura cristalina se empleó un difractómetro de polvos Rigaku Miniflex 600 (Figura 2.6) con un tubo de Rayos X de Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Las muestras medidas en el difractómetro se tomaron directamente de los viales donde se almacenaron y se colocaron sobre un portamuestras de fondo cero.

Las condiciones de operación fueron las siguientes: velocidad de barrido $5^\circ/\text{min}$, incrementos de 0.01 cps, intervalo de ángulo de 2θ 10° a 100° a 35 kV y 25 mA.

La identificación de fases cristalinas se efectuó mediante comparación de los difractogramas con la base de datos PDF Powder Diffraction File del ICDD, usando el software X'Pert HighScore Plus.



Figura 2.6 Difractómetro de polvos Rigaku Miniflex 600.

2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para analizar las muestras por medio de la microscopía electrónica de transmisión se utilizó el microscopio JEOL modelo JEM ARM 200 CF (Figura 2.7) equipado con detector EDS con ventana de berilio de 100 nm².

Las muestras secas se dispersaron en etanol, después se sometieron al equipo de ultrasonido durante 10 minutos y posteriormente se depositó una alícuota de cada muestra sobre una rejilla de Lacey carbon (LC300-Cu, 300 mesh).

La identificación elemental se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido a 200 kV en el rango de energías de 0 a 20 keV.



Figura 2.7 Microscopio electrónico de transmisión JEM ARM 200 CF.

2.4.3 Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía electrónica de barrido se empleó el microscopio JEOL modelo JSM 7800F (Figura 2.8) equipado con detectores de EDS, STEM, BED, USD/RTED y UED.

Los precursores de la reacción se colocaron directamente en el portamuestra sobre cinta de carbón, mientras que para observar las muestras de las reacciones se emplearon las rejillas preparadas para la microscopía electrónica de transmisión.

Para llevar a cabo esta técnica de caracterización se utilizó un voltaje de 15 kV y 12 μ A a una distancia de trabajo (WD) de 10 mm.



Figura 2.8 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7800 F.

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se exponen los resultados de la caracterización microestructural de los productos de las reacciones realizadas, revisar Tabla 2.2, siguiendo la metodología previamente descrita en el Capítulo II, siendo el volumen de solución, temperatura y pH los parámetros determinados en cada caso.

3.1 Materiales precursores y efecto del estabilizante

Se inició por analizar los precursores de las reacciones mediante el análisis químico por EDS en el microscopio electrónico de barrido con el fin de descartar fuentes de posible contaminación, los resultados se muestran en la Figura 3.1.

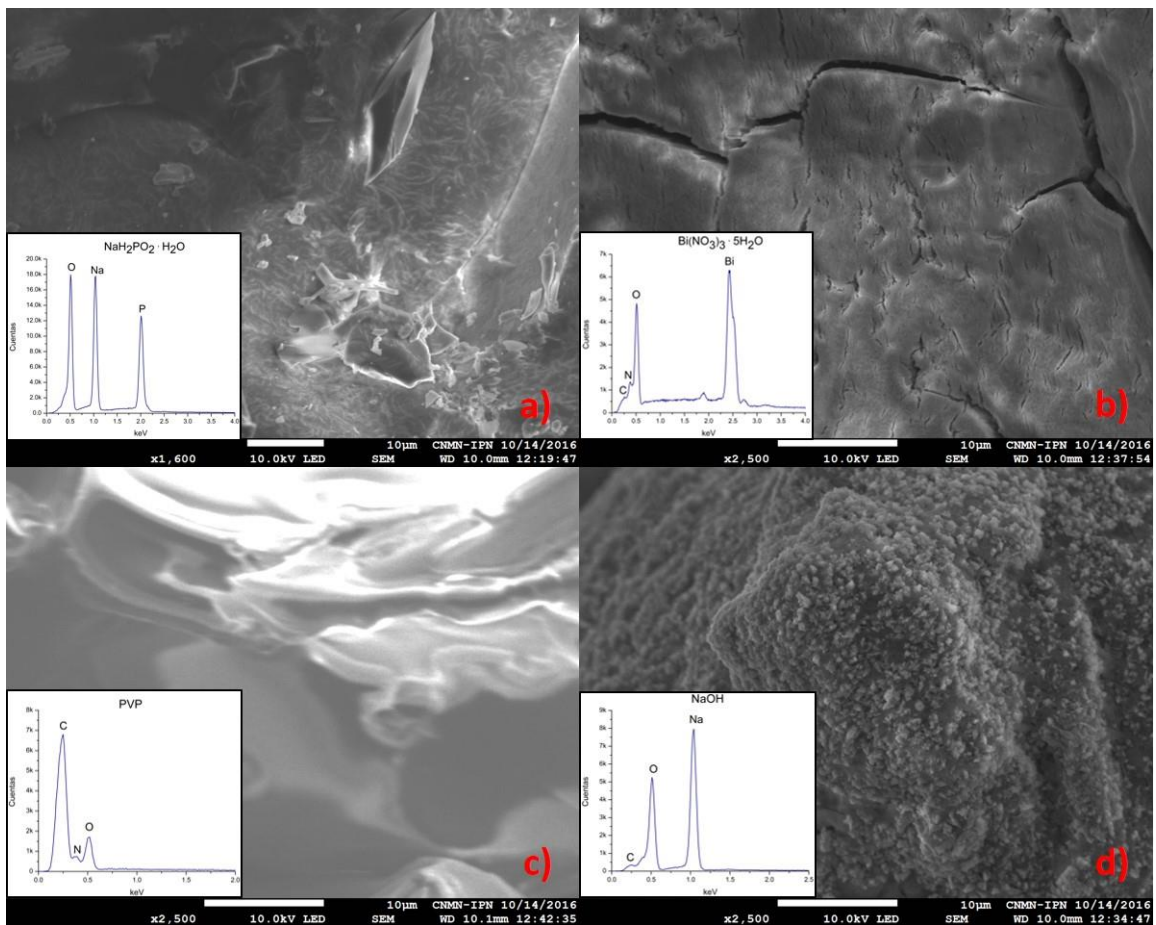


Figura 3.1 Imagen de precursores y espectros de EDS, a) NaH_2PO_2 , b) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, c) PVP, d) NaOH.

Con base a estas imágenes preliminares y el microanálisis EDS de los precursores, no se encontraron impurezas superficiales que pudieran afectar a las reacciones, salvo lo que indica el fabricante en la Tabla 2.1 por lo que son adecuados para llevar a cabo las reacciones solvotérmicas.

La síntesis de nanopartículas de bismuto se llevó a cabo en ausencia y en presencia de estabilizante a temperatura baja de 50 °C y diferente volumen de HNO₃, siendo este de 0.4, 14 y 16 ml. Esto con la finalidad de conocer los cambios en la morfología por la acción de la PVP; las muestras bajo las condiciones mencionadas se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 3.2 se presentan las micrografías de transmisión de campo claro en las cuales se observa el efecto del estabilizante. En la muestra con estabilizante R-PVP-0.4ml (Figura 3.2 a)) se encontraron nanopartículas estables, las cuales mantuvieron su tamaño durante la exploración en el TEM, así mismo se aprecia la forma esférica de las nanopartículas y un encapsulamiento de estas en la PVP. En el caso de las muestras sin estabilizante R-14ml y R-16ml (Figura 3.2 b) y c)), se observaron ensamblajes de las nanopartículas en cintos como la estructura predominante. Sin embargo, al no tener PVP presentaron poca estabilidad bajo el haz de electrones. Así mismo, se observa que el incremento del volumen de HNO₃ favorece el arreglo de las nanopartículas en ensamblajes de cintos.

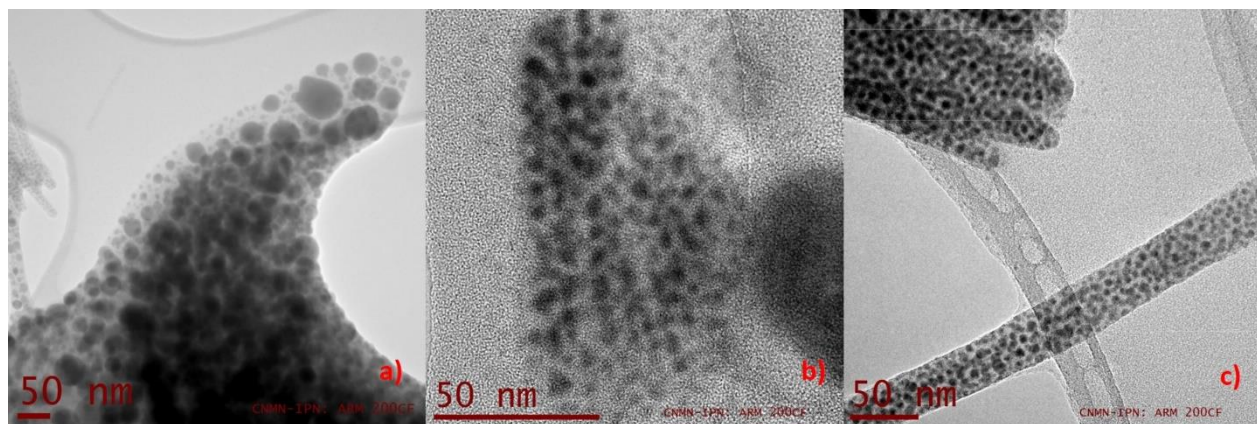


Figura 3.2 Micrografías de transmisión de campo claro, a) R-PVP-0.4ml 50°C, b) R-14ml sin PVP, c) R-16ml sin PVP.

En la Figura 3.3 se muestra una serie de micrografías consecutivas de la reacción R-2-16 ml sin la PVP donde se observa la poca estabilidad que presentan las muestras sin el estabilizante bajo el haz de electrones, que con el paso de pocos segundos irradiadas, coalescen.

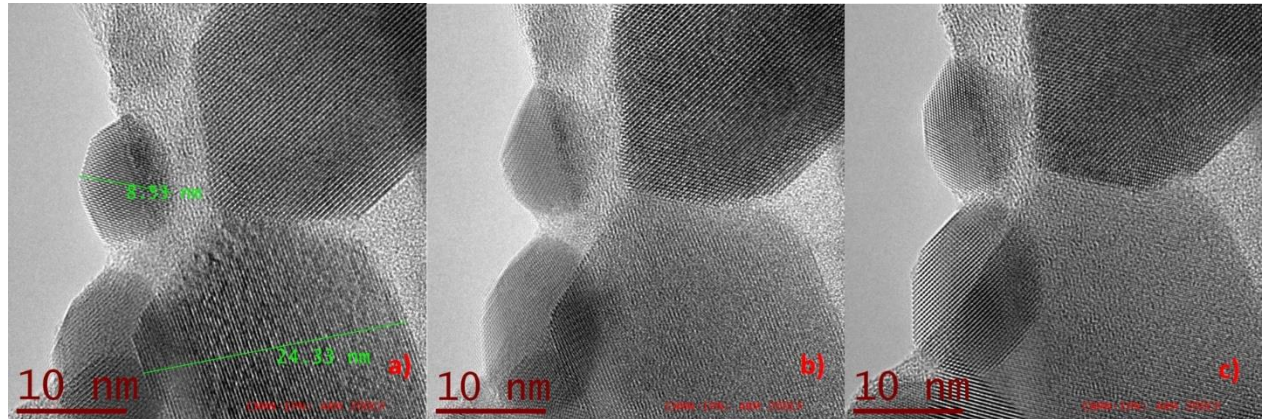


Figura 3.3 Micrografías de transmisión de campo claro consecutivas de R-2-16ml, a) 1 segundo, b) 5 segundos, c) 10 segundos.

Estos resultados sugieren que la presencia de PVP proporciona estabilidad a las nanopartículas así como limitan su crecimiento.

3.2 Efecto del pH

Se efectuaron diversas síntesis de nanopartículas de bismuto a diferente pH, desde pH 2 a pH 7, con el propósito de estudiar y mostrar el efecto que tiene el pH en la morfología de las nanoestructuras.

En la Tabla 3.1 se exponen las morfologías obtenidas en función de los parámetros de reacción determinados de los experimentos previos.

Tabla 3.1 Características de los productos obtenidos de reacciones solvotérmicas a 105 min y 90 °C.

Muestra	pH	PVP (%p)	Morfología
R-pH7	7	2	Aglomerados
R-pH4	4	2	Ensamble en cintos y segregados
R-pH2	2	2	Ensamble en cintos

Las muestras se analizaron por medio de difracción de Rayos X y microscopía electrónica.

3.2.1 Caracterización por difracción de Rayos X

Por medio de difracción de Rayos X se determinó la composición de las muestras de bismuto. En la Figura 3.3 se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas a diferente pH.

En el caso de la muestra R-pH7 únicamente se pudo identificar la estructura cristalina de Bi_2O_3 monoclinico acorde con la carta PDF 076–1730, lo que indica que el bismuto se oxidó.

Por otra parte tanto en el patrón de difracción de la muestra R-pH4 como en el de la muestra R-pH2, se aprecia claramente la presencia del bismuto en sistema romboédrico acorde con la carta cristalográfica PDF 44–1246. Los demás picos presentes corresponden a otros sistemas cristalinos de bismuto y óxido de bismuto, sin embargo las estructuras sugeridas no coinciden con todos los picos de las cartas cristalográficas propuestas.

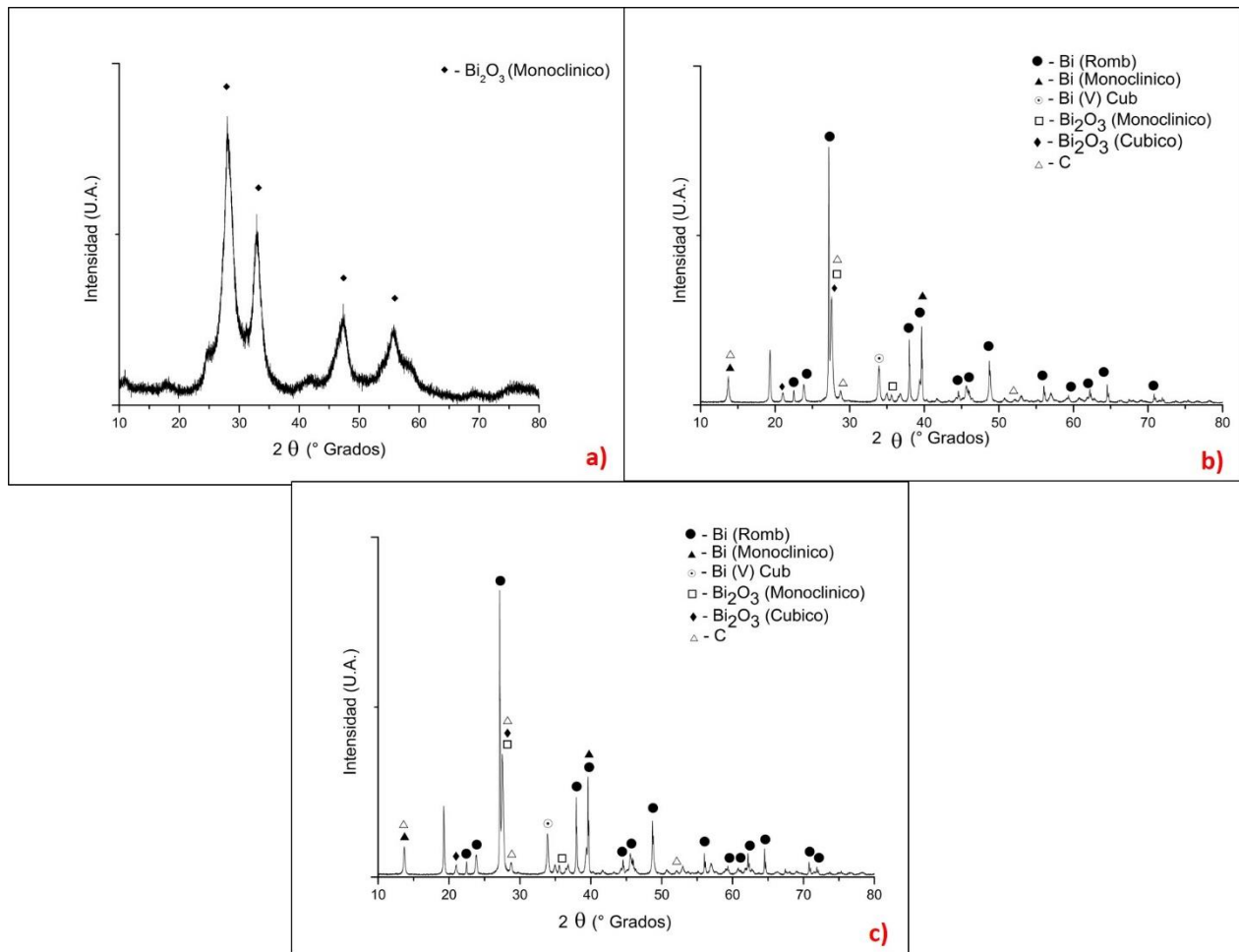


Figura 3.4 Patrones de difracción e identificación de estructuras cristalinas, a) R-pH7, b) R-pH4, c) R-pH2.

Esto indica que los productos obtenidos no son puros. Las muestras se analizaron de manera puntual por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para identificar la estructura cristalina de las nanopartículas.

3.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.5 se observa por micrografías SEM el producto R-pH7 y se evidencia la presencia de aglomeraciones del material por lo cual no es posible determinar una morfología predominante. Además, las señales procedentes de los diferentes detectores,

BED-C y USD/RTED, permiten que se aprecie visualmente, donde se encuentran los elementos más pesados, siendo el bismuto el principal a buscar. En la Figura 3.5 a) la parte más brillante indica la presencia de altas concentraciones de bismuto; mientras que en la Figura 3.5 b) con un tono más claro se aprecia el polímero que recubre el aglomerado. En el fondo de la micrografía es posible advertir el soporte de carbón del portamuestras.

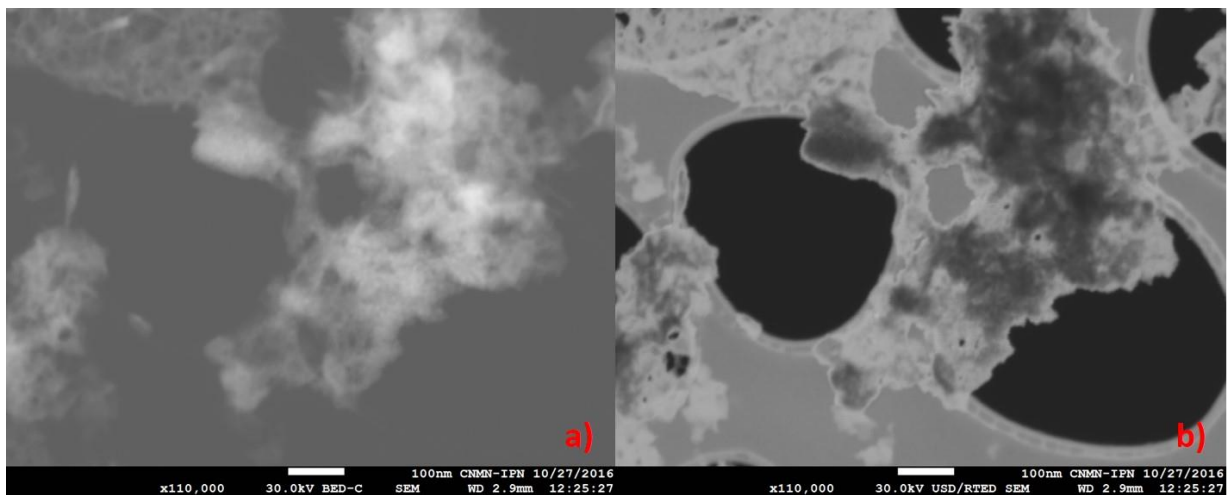


Figura 3.5 Imagen de aglomerados de partículas de R-pH7, a) Imagen obtenida con el detector BED-C, b) Imagen obtenida con los detectores USD/RTED.

Con respecto a la muestra R-pH4, a pH más ácido que en la muestra R-pH7, se determina que el pH influyó considerablemente en el producto obtenido. Como se había mostrado en las reacciones a pH ácido (Sección 3.1), estas condiciones ácidas favorecen el ensamblaje de las nanopartículas en cintos. En la Figura 3.6 se observa en micrografías de SEM las nanoestructuras o nanocintos (nanobundles en inglés) siendo esta, la morfología predominante, y de forma escasa, se presenta cierta segregación de partículas irregulares. Al cambiar del detector LED (Figura 3.6 a)) al detector BED-C (Figura 3.6 b)) se observa un ligero cambio en la coloración de los cintos, lo que hace suponer que los cintos se conforman de bismuto recubierto por materia orgánica.

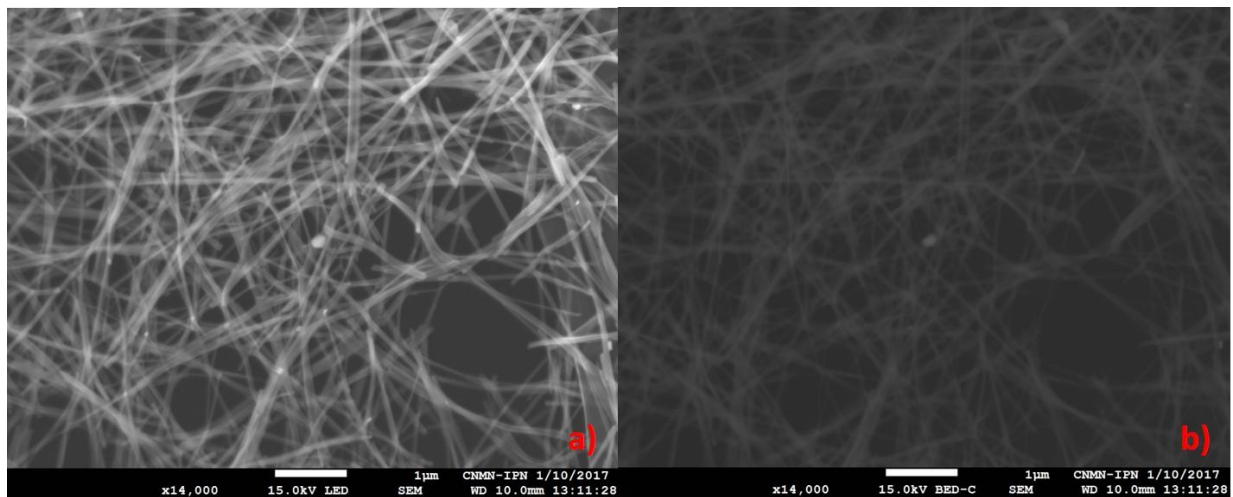


Figura 3.6 Imagen de cintos de R-pH4, a) Imagen obtenida con el detector LED, b) Imagen obtenida con el detector BED-C.

Finalmente el producto de la reacción R-pH2 puede apreciarse en la Figura 3.7, donde las micrografías revelan nanocintos similares a los obtenidos de la reacción R-pH4, sin embargo, se observa que con un pH menor los nanocintos en general son de menor longitud. Así mismo, se presenta una segregación de partículas irregulares en mayor cantidad que en la reacción R-pH4. La información representada por los detectores LED y BED-C permite suponer que dentro de los cintos se encuentra el bismuto.

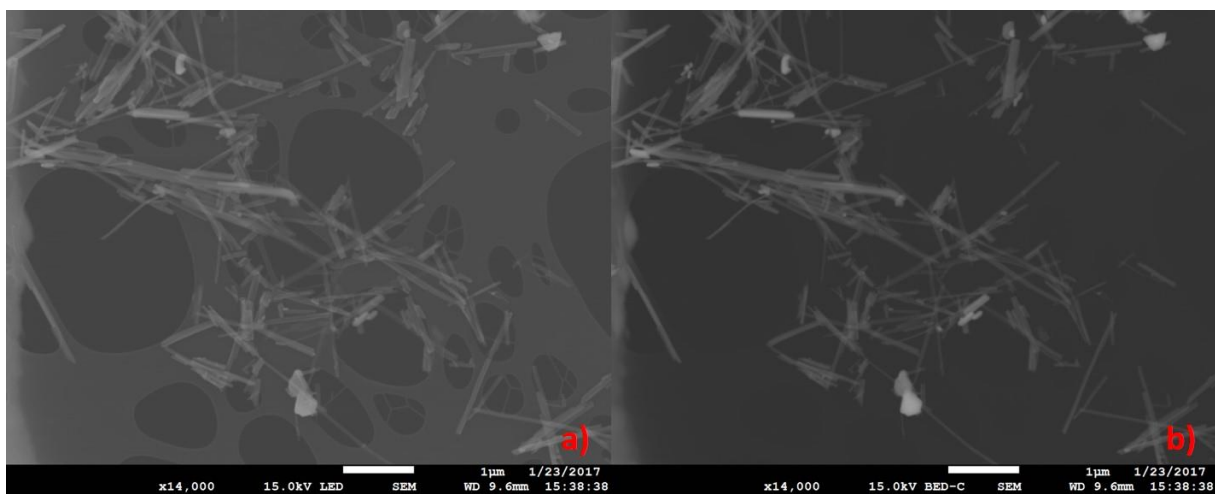


Figura 3.7 Imagen de cintos de R-pH2, a) Imagen obtenida con el detector LED, b) Imagen obtenida con el detector BED-C.

De lo anterior puede establecerse que la morfología obtenida depende del pH establecido durante la síntesis de las nanopartículas. Cuando se trabajó con pH 2 se adquirieron cintos con poca segregación mientras que en el caso del pH 7 se produjeron grandes aglomerados de partículas. Así mismo cabe señalar que con el pH 4, intermedio entre los anteriores, se logran obtener cintos más largos que los observados con el pH más ácido.

3.2.3 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión

Con el fin de identificar mejor la morfología, composición y estructura cristalina de las nanopartículas en los cintos, se recurrió al uso del microscopio electrónico de transmisión ya que permite una visualización de las muestras a mayores ampliaciones.

3.2.3.1 Morfología

En la muestra R-pH7 (Figura 3.8 a)) las estructuras forman grandes aglomerados; en la muestra R-pH4 (Figura 3.8 b)), se observa una mezcla de nanocintos y segregación de partículas aglomeradas mientras que en la muestra R-pH2 (Figura 3.8 c)), se presentan ensambles en nanocintos más cortos que los apreciados en la muestra R-pH4.

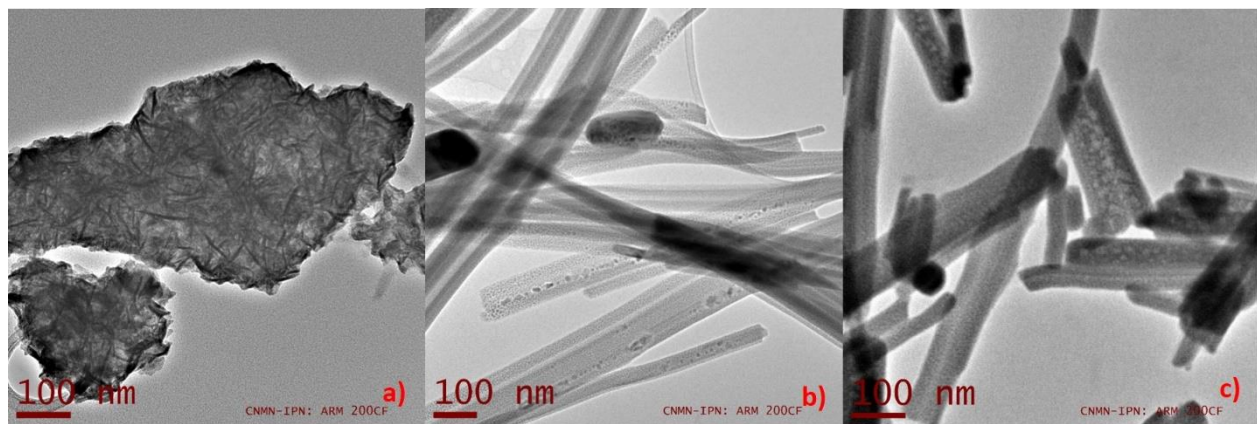


Figura 3.8 Micrografías de transmisión de campo claro, a) R-pH7, b) R-pH4, c) R-pH 2.

Así mismo, a mayores ampliaciones se confirmó, para todas las muestras la presencia de nanopartículas de forma esférica, tanto en los aglomerados como en los nanocintos, Figura 3.9. Cabe señalar que tal como en el caso de la muestra R-PVP-0.4ml, las muestras R-pH7, R-pH4 y R-pH2 fueron estables al interactuar con el haz de electrones.

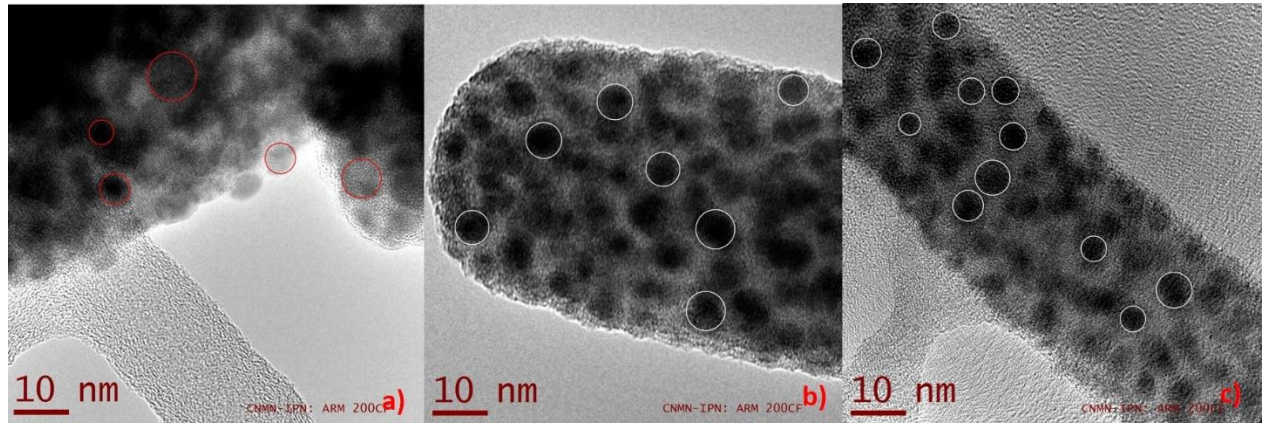


Figura 3.9 Micrografías de transmisión de campo claro a mayores ampliaciones, a) R-pH7, b) R-pH4, c) R-pH 2.

Tal como se mencionó en el estudio preliminar, el ensamble de las estructuras en forma de cintos se considera el arreglo natural del material. De acuerdo con el mecanismo propuesto por (Wu, y otros 2011), Figura 3.10, se establece que es un mecanismo vía protonación. Al aumentar la cantidad de ácido nítrico en la síntesis se brinda una mayor cantidad de H^+ lo cual favorece la reacción, y la polivinilpirrolidona como agente estabilizante ayuda a que el crecimiento de los cintos no sea al azar. Por ello las muestras R-pH4 y R-pH2 no presentan grandes aglomerados como en el caso de la muestra R-pH7, en la cual al no tener un suministro de H^+ que favorezcan la reacción, se produjo un crecimiento al azar del material (Figura 3.8 a).

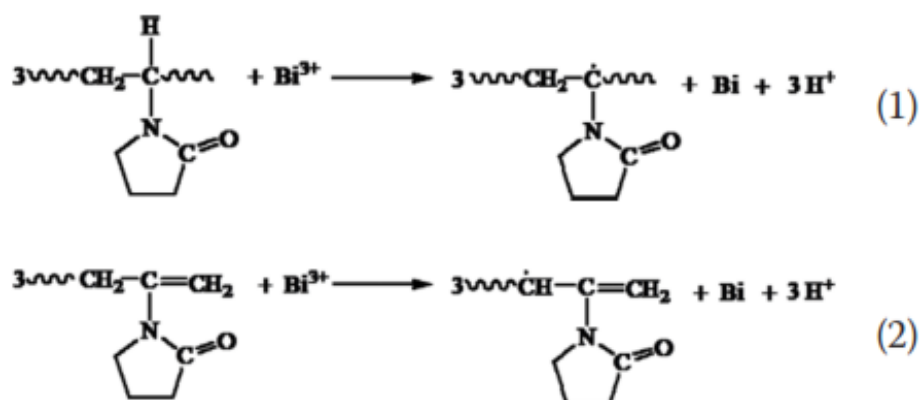


Figura 3.10 Mecanismo de reacción para la obtención de nanoestructuras de bismuto (Wu, y otros 2011).

3.2.3.2 Estadística y distribución de tamaño de partícula

Para llevar a cabo la distribución de tamaño de partícula se obtuvieron suficientes micrografías TEM en campo claro con el fin de observar 500 nanopartículas en cada muestra, y proceder a la medición del diámetro de dichas partículas directamente de las micrografías, siguiendo el método descrito por el NIST (Bonevich y Haller 2010).

Posterior al conteo y medición directa del diámetro de las partículas, se realizó la estadística de los resultados, los cuales se exhiben en los histogramas de la Figura 3.11, además de imágenes típicas de la medición de diámetro de las nanopartículas seleccionadas.

Para la determinación del diámetro de las nanopartículas seleccionadas en cada micrografía, se tomaron en consideración dos criterios:

- 1) Nanopartículas con límites geométricos bien definidos
- 2) Por observación de sus planos cristalinos y cambios de dirección de los mismos.

Estos criterios permitieron descartar la medición de nanopartículas que se presentaron aglomeradas.

En la Figura 3.11 se puede notar que en los tres casos: R-pH7, R-pH4 y R-pH2, el tamaño de las nanopartículas se encuentra dentro de un rango entre 3 y 11 nm. Esta distribución de tamaños expone la contribución del polímero para la formación de nanopartículas de tamaño homogéneo ya que como se mencionó previamente, las muestras R-14ml y R-16ml al no tener PVP presentaron poca estabilidad bajo el haz de electrones así como un tamaño de partícula grande.

La determinación de tamaño de partícula y el cálculo de desviación estándar, deja ver en cada caso que para la muestra R-pH7 se obtuvo un tamaño de partícula de 4.5 ± 1.95 nm; la muestra R-pH4 de 5.54 ± 1.87 nm; y la muestra R-pH2 de 5.21 ± 1.53 nm. Tomando en consideración las diferentes condiciones de cada una de las reacciones, pH 7, 4, 2; era de esperarse diferencias en el tamaño de los productos.

Sin embargo, se puede mencionar que algunas fuentes de error en la medición, como en el caso de la muestra R-pH7, pueden ser debido a que los aglomerados no permiten la formación de núcleos estables, lo que contribuye a una desviación estándar mayor que en la muestra R-pH4 y a su vez, mayor que la de la muestra R-pH2; siendo esta última la que presentó mejores condiciones para la adquisición de micrografías, estabilidad de nanopartículas, y por ende mejor determinación de su estadística como se muestra a continuación en la Figura 3.12.

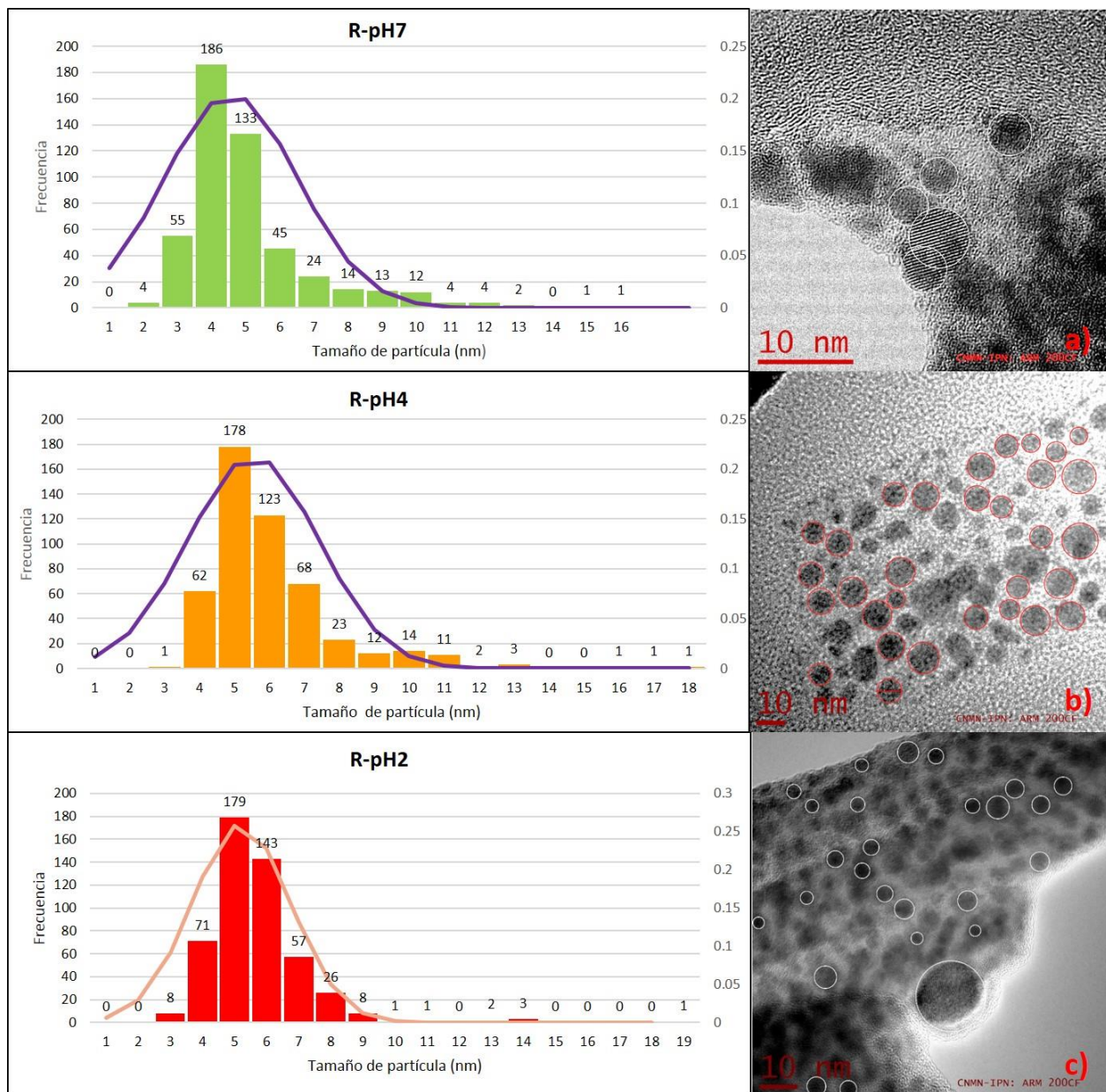


Figura 3.11 Distribución de tamaño de partícula e imágenes de transmisión de campo claro, a) R-pH7, b) R-pH4, c) R-pH2.

En las tres muestras fue posible observar la acción de la PVP ya que a pesar de las diferencias morfológicas entre cada una de ellas a causa del pH, en los 3 casos se mantuvo un tamaño de partícula promedio menor a 20 nm con una distribución de tamaño uniforme.

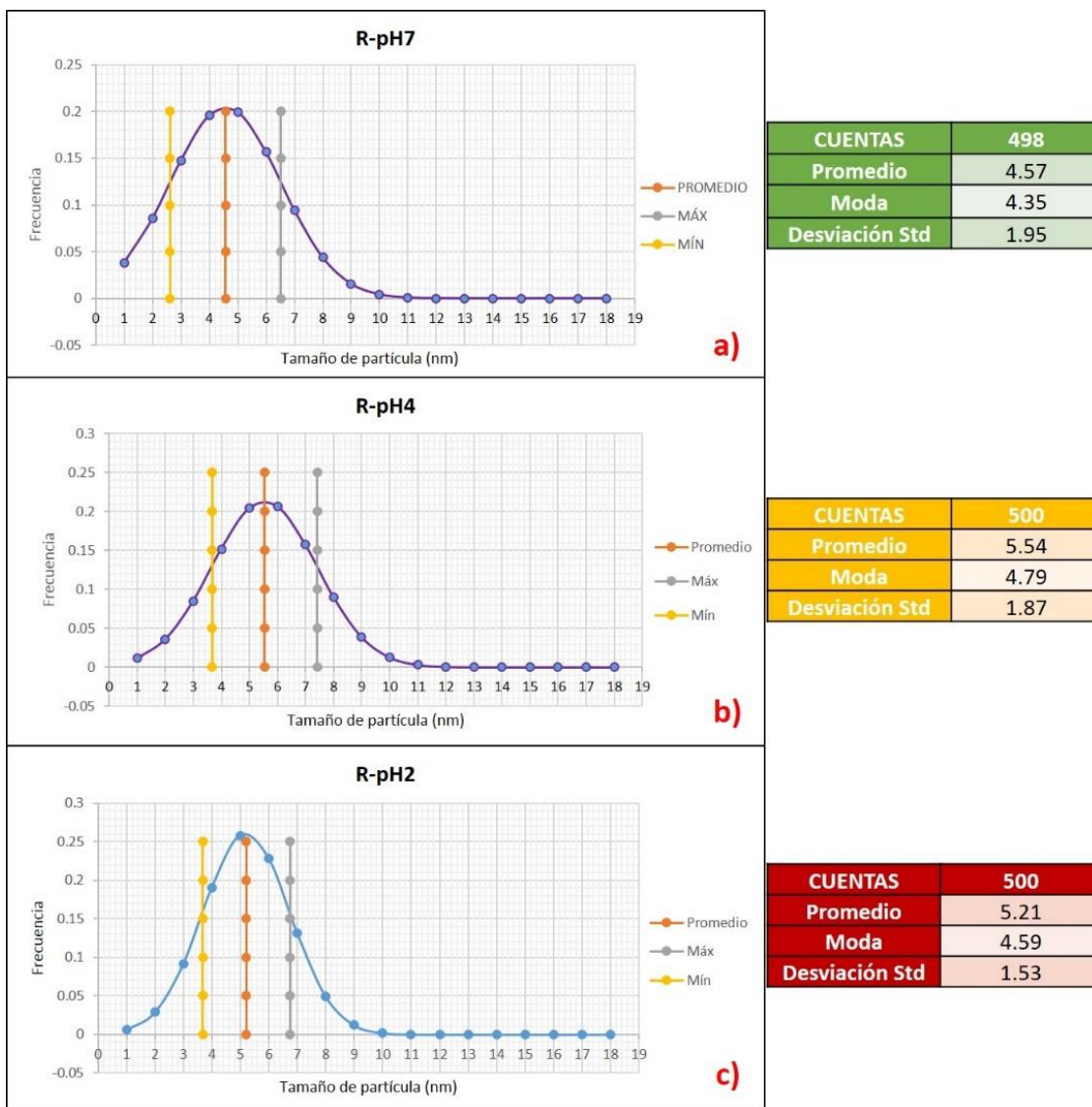


Figura 3.12 Desviación estándar del tamaño de partícula, a) R-pH7, b) R-pH4, c) R-pH2.

3.2.3.3 STEM – EDXS

En la Figura 3.13 se presentan las micrografías modo STEM de contraste por número atómico (Z) así como la caracterización química – elemental de las muestras realizada mediante STEM – EDXS.

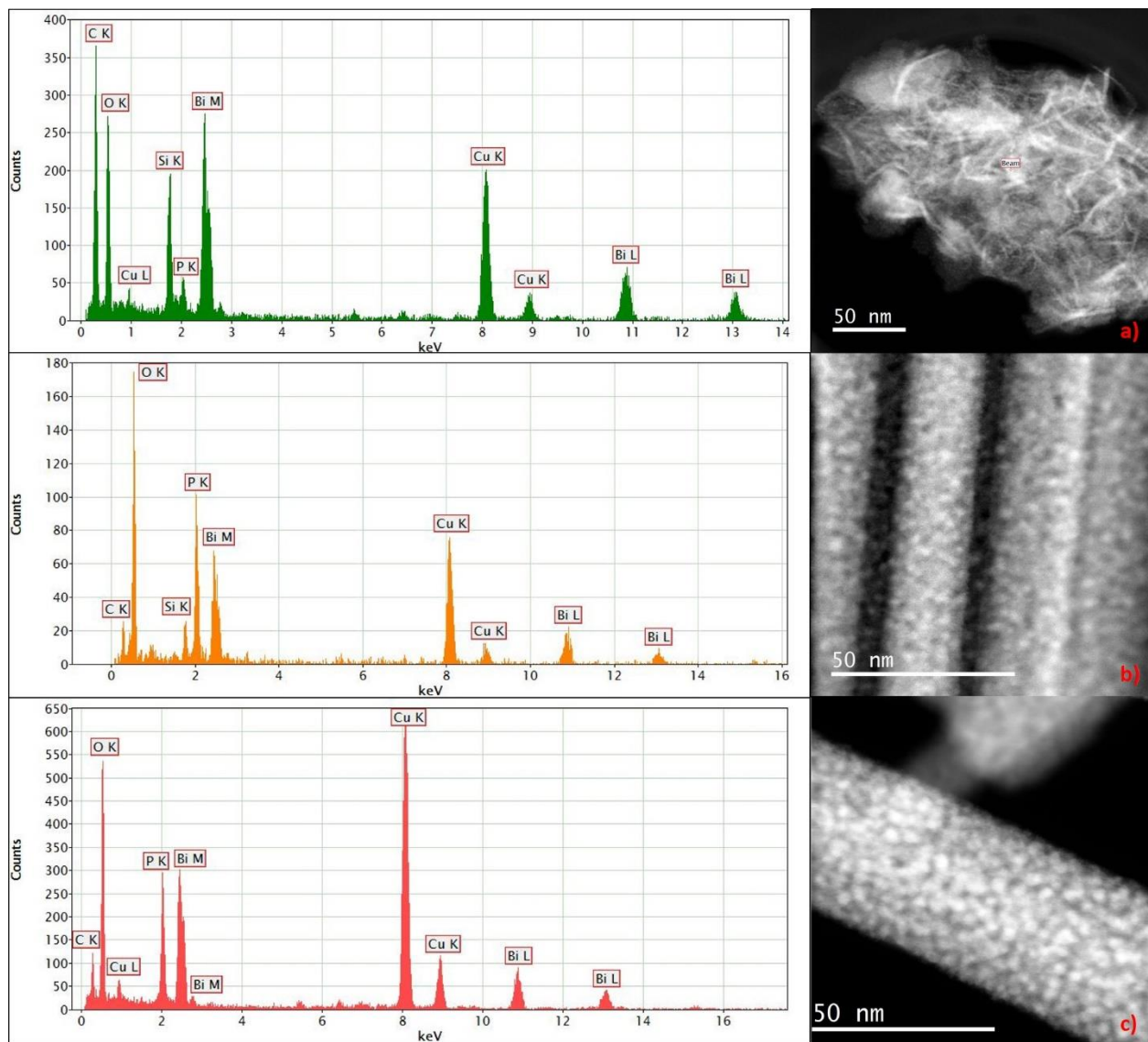


Figura 3.13 Espectro de dispersión de energía de Rayos X (EDXS) y micrografías de contraste por número atómico en modo transmisión y barrido, a) R-pH7, b) R-pH4, c) R-pH2.

En las tres muestras se identifican claramente los picos de energía característicos de bismuto (2.49 keV, 10.837 keV), carbón (0.277 keV), oxígeno (0.525 keV), fósforo (2.013 keV) y silicio (1.739 keV), este último sólo se encuentra presente en la R-pH4 y R-pH2 y es proveniente de una contaminación. La presencia de fósforo, (Figura 3.12 b) y c)), procede del reductor, el cual como se mencionó en la descripción del diseño de síntesis

se encuentra en exceso. El cobre señalado en todos los espectros proviene de la rejilla sobre la que se encuentra la muestra. De los componentes de la PVP sólo es posible identificar al carbón debido al bajo peso atómico que presenta el hidrógeno; por el oxígeno identificado podría suponerse una oxidación de los productos, sin embargo, al analizar partículas de forma puntual, se encontró únicamente la presencia de bismuto tal como se muestra en la Figura 3.14.

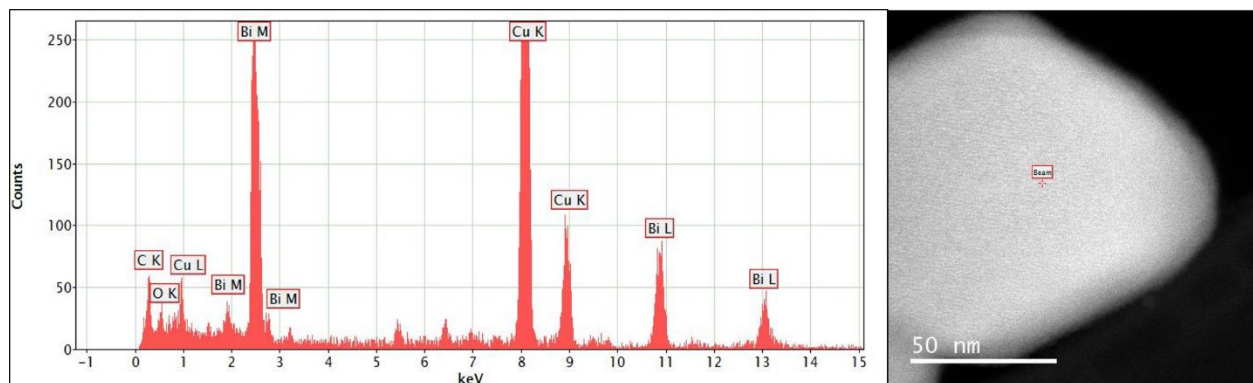


Figura 3.14 Espectro de dispersión de energía de Rayos X (EDXS) y micrografía de contraste por número atómico en modo transmisión y barrido de R-pH2.

Estos resultados, junto a los presentados en la sección anterior permiten corroborar que los productos de la reacción corresponden a nanopartículas de bismuto, y el material que cubre las nanopartículas dentro de los cintos sea el fósforo en conjunto con el PVP empleado como estabilizante, este fenómeno se aprecia con mayor claridad en la Figura 3.15.

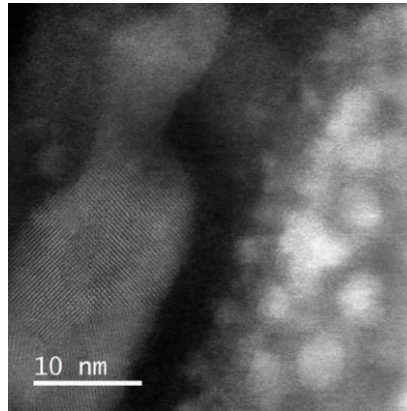


Figura 3.15 Micrografía de contraste por número atómico en modo transmisión y barrido de R-pH4.

3.2.3.4 Identificación de la estructura cristalina de nanopartículas de bismuto

Mediante microscopía de alta resolución en el modo transmisión (HRTEM) se identificó la estructura cristalina correspondiente a las nanopartículas por medio del análisis de imagen de las micrografías, de las cuales se extrae su transformada rápida de Fourier (FFT) y las distancias recíprocas se comparan con las distancias de las cartas cristalográficas.

En la Figura 3.16 se puede observar en los tres casos la estructura cristalina de las nanopartículas, orientada en una dirección cristalográfica tal que es posible ver de manera clara el arreglo de las columnas atómicas del bismuto, junto a cada micrografía se encuentra su FFT, a partir de la cual se identificaron cada uno de los puntos y en consecuencia el eje de zona de la nanopartícula (Wu, y otros 2016).

Al realizar la medición de la distancia interplanar (3.28 \AA) directamente en la micrografía de HRTEM, así como la indexación de las transformadas rápidas de Fourier, se encontraron coincidencias con la carta cristalográfica PDF 44–1246 correspondiente a la estructura romboedral del bismuto metálico, donde las reflexiones características de bismuto en esta estructura reportadas presentan los picos de mayor intensidad 100% y 29% correspondientes a las familias de planos (012) y (110), con una distancia interplanar de 3.28 \AA y 2.27 \AA respectivamente. Como se observa, es posible identificar todas las

familias de planos presentes en la FFT que se intersectan en el eje de zona $2\bar{2}1$ (Borja, y otros 2016).

Debido al estudio cristalográfico de las nanopartículas mediante HRTEM, se determina que de manera local las nanopartículas son de bismuto metálico romboedral lo cual refuerza la información química elemental obtenida mediante EDXS.

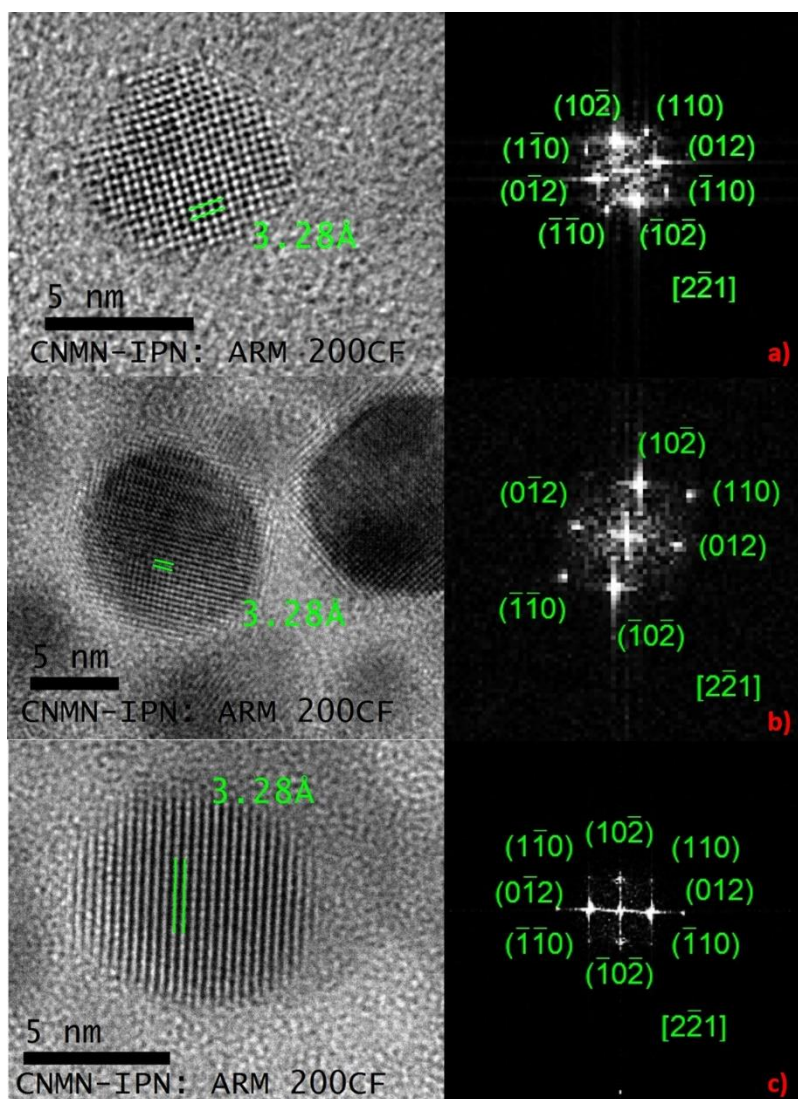


Figura 3.16 Imágenes de HRTEM con su correspondiente transformada rápida de Fourier, a) R-pH7, b) R-pH4, c) R-pH2.

Por otro lado cabe mencionar que en el caso de la muestra R-pH7 se presentaron reflexiones de bismuto correspondiente a la estructura monoclinica acorde con la carta PDF 065-6203 y se exhiben los picos de mayor intensidad correspondientes a las familias de planos (200) y (111), tales planos se aprecian en la Figura 3.17 tal como en las imágenes anteriores se identifican todas las familias de planos asociados a la estructura monoclinica y se encuentra el eje de zona $0\bar{1}1$ en el que se localiza orientada la nanopartícula de bismuto. El plano identificado como (200) presenta una distancia interplanar de 3.12 Å y a su vez la intensidad de 100%.

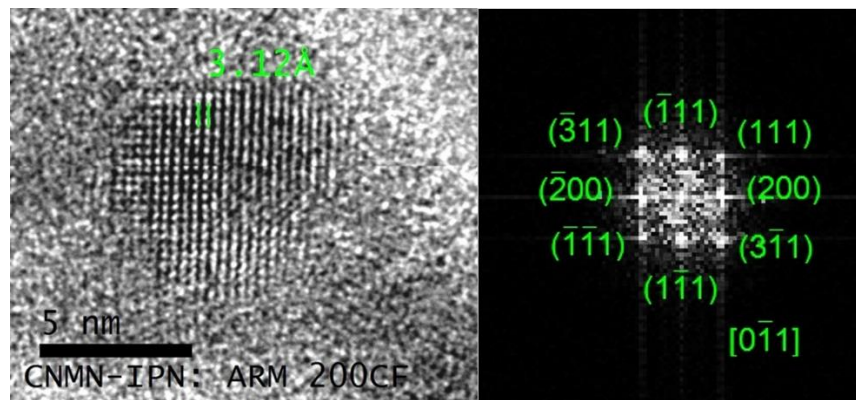


Figura 3.17 Imagen de HRTEM de R-pH7 con su correspondiente transformada rápida de Fourier.

Debido a lo anterior se infiere que la estructura cristalina es típica en las nanoestructuras de bismuto, puesto que en las tres muestras analizadas fue posible identificar la estructura romboedra del bismuto metálico. En el caso de la muestra R-pH7, la presencia de la fase monoclinica se debe a la aglomeración observada debido a que se agotaron los H^+ en el medio al neutralizar completamente el ácido.

Recapitulando, en la muestra R-pH7 se obtuvieron aglomerados de nanopartículas con un tamaño de partícula de 4.5 ± 1.95 nm; en la muestra R-pH4 se presentó una mezcla

de cintos y segregación de partículas aglomeradas así como un tamaño de partícula de 5.54 ± 1.87 nm; y la muestra R-pH2 exhibió una morfología de ensamblajes en nanocintos más cortos y un tamaño de partícula de 5.21 ± 1.53 nm. El pH afectó directamente la morfología en cada una de las muestras sintetizadas.

Al analizar puntualmente cada una de las muestras se corroboró que las nanopartículas dentro de los cintos, son de bismuto y se encuentran recubiertas por la PVP y el fósforo procedente del agente reductor, este recubrimiento de las partículas permitió que en cada una de las muestras se mantuviera un tamaño de partícula menor a 10 nm.

Cabe señalar que en este trabajo se buscaba obtener un tamaño de partícula menor a 20 nm aunado a una misma estructura cristalina para posteriormente realizar un estudio de las propiedades optoelectrónicas del material y con ello conocer la conductividad eléctrica de los nanocintos. Mediante la microscopía electrónica de transmisión fue posible observar la fase romboedral del bismuto en las tres muestras, sin embargo al analizar la muestra R-pH7 con difracción de Rayos X se determinó únicamente la presencia de Bi_2O_3 lo cual indica que el material se está oxidando.

La síntesis solvotérmica presentada tiene como ventajas sus condiciones fáciles de alcanzar, como temperatura; pocos instrumentos requeridos y las características ya mencionadas de los materiales obtenidos, sin embargo todavía se podría mejorar la síntesis de nanopartículas al trabajar bajo atmósfera inerte con el fin de conseguir únicamente bismuto romboedral y prevenir cualquier oxidación futura del material.

CONCLUSIONES

- El método solvotérmico, en condiciones ácidas y en presencia del agente estabilizante polivinilpirrolidona (PVP) permitió sintetizar nanopartículas de bismuto.
- En el análisis efectuado por microscopía electrónica se visualizó la morfología del material, observando un cambio directo en función del pH y la presencia de la PVP.
- Las muestras con PVP presentaron mejor estabilidad, y las sintetizadas a pH ácido exhibieron ensambles en forma de cintos con menor aglomeración.
- La presencia del estabilizante en la síntesis permite alcanzar un tamaño de partícula menor a 10 nm, tal como se demuestra en los resultados obtenidos de distribución de tamaño de partícula con el TEM.
- La identificación de las estructuras cristalinas a partir de las micrografías de HRTEM, por medio de su transformada rápida de Fourier, correspondieron con bismuto metálico de estructura cristalina romboedral al tener el mismo espaciamiento interplanar (3.28 Å), en el eje de zona $[2\bar{2}1]$, información que también coincide con los resultados de difracción de Rayos X.
- Con las nanoestructuras obtenidas mediante la metodología propuesta en este trabajo, será posible continuar con los estudios de investigación básica de las propiedades ópticas de las nanopartículas de bismuto metálico estabilizadas con polivinilpirrolidona.

REFERENCIAS

- Alemán, J. «Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Fe soportadas en Ácido Poliacrílico.» *Tesis de Maestría*. México: ESIQIE - IPN, 2015. 17, 19, 20, 26.
- Anilkumar, M., R. Pasricha, y V. Ravi. «Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by citrate gel method.» *Ceramics International* (Ceramics International) 31, nº 6 (2005): 889 - 891.
- Ascencio, F., y R. Herrera. «New synthesis of bismuth oxide nanoparticles Bi₂O₃ assisted by tannic acid.» *Applied Physics A* (Springer) 119, nº 3 (2015): 909-915.
- Ayache, J., L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, y D. Laub. «The Different Observation Modes in Electron Microscopy (SEM, TEM, STEM).» En *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*, 33. USA: Springer, 2010.
- Banco Nacional de Comercio Exterior, S. N. C. *Dirección de Estudios Económicos*. 2015. http://www.bancomext.com/wp-content/uploads/2015/08/Minero_1er_informe_2015.pdf (último acceso: 11 de septiembre de 2016).
- Bartonickova, E., J. Cihlar, y K. Castkova. «Microwave - assisted synthesis of bismuth oxide.» *Processing and Application of Ceramics* (Processing and Application of Ceramics) 1, nº 1-2 (2007): 29-33.
- Bedoya, C., M. Pinzón, J. Alfonso, E. Restrepo, y J. Olaya. «Physical - Chemical Properties of Bismuth and Bismuth Oxides: Synthesis, Characterization and Applications.» *DYNA* 79, nº 176 (2012): 139-148.
- Blackman, J. «Handbook of Metal Physics: Metallic Nanoparticles.» Vol. 5. Elsevier, 2009. 1-7.
- Bonevich, J., y W. Haller. «Measuring the Size of Nanoparticles Using Transmission Electron Microscopy (TEM).» *Metallurgy Division of NIST* (National Institute of Standards and Technology), 2010: 3 - 13.
- Booker, R., y B. Earl. «Nanotechnology for dummies.» Wiley Publishing, 2005. 12-18.
- Borja, R., N. Cayetano, M. Estrada, L. Rendón, C. Reza, y P. Santiago. «Surfactant-free synthesis of metallic bismuth spheres by microwave-assisted solvothermal approach as a function of the power level.» *Frontiers of Materials Science* (Springer) 10, nº 4 (2016): 394-404.

- Chamé, K. «Síntesis y caracterización de Nanopartículas Magnéticas.» *Tesis de Maestría*. León, Guanajuato: Centro de Investigación en Óptica, 2013. 40-43.
- Cheng, G., y otros. «Synthesis of bismuth micro- and nanospheres by a simple refluxing method.» *Materials Letters* 63 (2009): 2239-2242.
- Cheng, L., y otros. «Thermoelectric Properties of a Monolayer Bismuth.» *Journal of Physical Chemistry* 118, nº 2 (2014): 904-910.
- Daniel, M., y D. Astruc. «Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology.» *Chemical Reviews* 104, nº 1 (2004): 293-346.
- De la Gala, M. «Desarrollo y aplicación de nuevas metodologías analíticas para la determinación de contaminantes ambientales (metales pesados y benzo(a)pireno).» *Tesis de Doctorado*. España: Universidad de Extremadura, 2014. 35.
- Deepti, M., A. Ruma, L. Swati, S. Sudhir, y N. Amritphale. «Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by solvothermal method.» *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 50, nº 5 (2014): 628 - 631.
- Fahlman, B. «Materials Chemistry.» USA: Springer, 2011. 460, 461.
- Fang, J., K. Stokes, J. Wiemann, y W. Zhou. «Nanocrystalline bismuth synthesized via an in situ polymerization - microemulsion process.» *Materials Letters* 42, nº 1 (2000): 113 - 120.
- Fang, J., y otros. «Microemulsion - processed bismuth nanoparticles.» *Materials Science and Engineering B (Materials Science and Engineering)* 83, nº 1 (2001): 254-257.
- Flewitt, P., y R. Wild. «Physical Methods for Materials Characterisation.» Taylor & Francis, 2003. 12-13.
- Foos, E., R. Stroud, A. Berry, A. Snow, y J. Armistead. «Synthesis of Nanocrystalline Bismuth in Reverse Micelles.» *Journal of the American Chemical Society* 122, nº 29 (2000): 7114-7115.
- Frejo, M., M. Díaz, M. Lobo, J. García, y M. Capó. «Nanotoxicología ambiental: retos actuales.» *Medicina Balear (Medicina Balear)* 26, nº 2 (2011): 36-46.
- Goldsmid, H. «Bismuth - The Thermoelectric Material of the Future?» *Thermoelectrics*, 2006: 5-10.

- Goldstein, J., D. Newbury, D. Joy, C. Echlin, E. Lifshin, y L. Sawyer. «Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.» New York: Kluwer Academic, 2003. 1-15, 271, 301, 354, 359, 360.
- González, M. «Riqueza minera y yacimientos minerales de México.» México: Banco de México, 1947. 447.
- Gubin, S. «Introduction.» En *Magnetic Nanoparticles*, editado por Sergey P. Gubin, 1-3. Wiley, 2009.
- Guozhong, C. «Nanostructures & nanomaterials. Synthesis, properties & applications.» 3,4,7,8,9,41,42. USA: Imperial College Press, 2004.
- Gutiérrez, M., y A. Henglein. «Nanometer-Sized Bi Particles in Aqueous Solution: Absorption Spectrum and Some Chemical Properties.» *Journal of Physical Chemistry* 100, nº 18 (1996): 7656-7661.
- Hiatt, C. «Elemental Bismuth Nanoparticles: Mechanistic Studies Concerning Reduction of a Bi(III) Precursor Leading to Nanoparticle Formation in a Bottom-Up, High Payload Synthetic Approach.» *Tesis de Licenciatura*. USA: Portland State University, 2014. 9,10.
- Hitachi, High Tech. «Let's Familiarize Ourselves with the SEM!» 2008: 1-21.
- Hudson, Institute Mineralogy. *Bismuth*. 2016. <http://www.mindat.org/min-684.html> (último acceso: 9 de septiembre de 2016).
- Instituto, Geológico y Minero de España. *Panorama Minero Histórico*. 2016. http://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/1992_93/Bismuto.pdf (último acceso: 9 de septiembre de 2016).
- Jiménez, A. *Bismuto*. 2016. <https://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/bi.html> (último acceso: 10 de septiembre de 2016).
- Koczur, K., S. Mourdikoudis, y L. Polavarapu. «Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis.» *Royal Society of Chemistry* 44, nº 41 (2015): 17883-17905.
- Koole, R., E. Groeneveld, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, y C. De Mello. «Size Effects on Semiconductor Nanoparticles.» En *Nanoparticles. Workhorses of Nanoscience*, editado por Celso De Mello, 13, 14, 24. Berlín: Springer, 2014.

- Kuchibhatla, S., A. Karakoti, D. Bera, y S. Seal. «One dimensional nanostructured materials.» *Progress in Materials Science* (Elsevier) 52, nº 5 (2007): 699-913.
- Kulkarni, G, C. Rao, y P. Thomas. «Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications.» 28, 38. USA: Springer, 2007.
- Kulkarni, S. «Nanotechnology Principles and Practice.» 55, 78, 79, 80, 135, 169, 170, 171. USA: Springer, 2015.
- Ma, D., J. Zhao, Y. Li, X. Su, y S. Hou. «Organic molecule directed synthesis of bismuth nanostructures with varied shapes in aqueous solution and their optical characterization.» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 368 (2010): 105-111.
- Ma, D., y otros. «Novel synthesis and characterization of bismuth nano/microcrystals with sodium hypophosphite as reductant.» *Advanced Powder Technology* 24, nº 1 (2013): 79-85.
- Mädler, L., y S. Pratsinis. «Bismuth Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis.» *Journal of the American Ceramic Society* (Journal of the American Ceramic Society) 85, nº 7 (2002): 1713-1718.
- Mera, A. «Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de BiOX (X = F, Cl, Br, I) nanoestructurados para el tratamiento de riles de la industria vitivinícola.» *Tesis de Doctorado*. Chile: Universidad de Concepción, 2014. 20, 21.
- Moreno, M., A. González, P. Yáñez, y J. Pingarrón. «A disposable electrochemical immunosensor for prolactin involving affinity reaction on streptavidin - functionalized magnetic particles.» *Analytica Chimica Acta* (Elsevier) 692, nº 1 (2011): 125-130.
- Network, Science and Development. *México impulsará minería de bismuto con nanotecnología*. 2016. <http://www.scidev.net/america-latina/ciencias-de-la-tierra/noticias/m-xico-impulsar-miner-a-de-bismuto-con-nanotecnolog-a.html> (último acceso: 10 de septiembre de 2016).
- Osorio, M. «Síntesis y Caracterización de Nanotubos Monocapa, Nanotubos Multicapa y Partículas de Bismuto obtenidos mediante irradiación de microondas.» *Tesis de Doctorado*. Nuevo León: Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011. 13,14.
- Otálora, D. «Estudio de propiedades eléctricas y ópticas de recubrimientos nanoestructurados de bismuto y óxido de bismuto.» *Tesis de Maestría*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2014. 15.

- Parak, W., F. Simmel, y A. Holleitner. *Top - Down versus Bottom - Up*. Vol. 1: Principles and Fundamentals, de *Nanotechnology*, editado por Gunter Schmid, 42, 43. Wiley, 2008.
- Quintili, M. «Nanociencia y Nanotecnología ... un mundo pequeño.» *Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos*, nº 42 (2012): 125-155.
- Rao, C., y A. Cheetham. «Materials Science at the Nanoscale.» En *Nanomaterials Handbook*, de Yury Gogotsi, 1,2. Taylor & Francis, 2006.
- Rao, C., y A. Cheetham. «Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects.» *Journal of Materials Chemistry* (Journal of Materials Chemistry) 11, nº 12 (2001): 2887-2894.
- Royal, Society of Chemistry. *Bismuth*. 2016. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/83/bismuth> (último acceso: 7 de septiembre de 2016).
- Science, & Technology for Global Development. *México impulsará minería de bismuto con nanotecnología*. 2016. <http://www.scidev.net/america-latina/ciencias-de-la-tierra/noticias/m-xico-impulsar-miner-a-de-bismuto-con-nanotecnolog-a.html> (último acceso: 10 de septiembre de 2016).
- Shaeder, H. «Nanoscience. The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine.» En *Nanoscience*, de Hans Eckhardt Shaeder, 118, 128, 150. Alemania: Springer, 2010.
- Soutter, W. «Nanotechnology in Thermoelectric Devices.» *AZoNANO* 1 (2013): 1-4.
- Stokes, K., J. Fang, W. Zhou, y C. O'Connor. «Colloidal Bismuth Nanoparticles: Synthesis and UV-Vis Absorption.» *Research Gate*, 2000: 2-7.
- Valencia, J. «Síntesis y Caracterización de Cristales de Oxiclورو de bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes.» *Tesis de Maestría*. México: Universidad Iberoamericana, 2013. 2, 20, 24.
- Valera, D. «Detección de metales sobre bismuto en sistemas de flujo con lazo cerrado.» *Tesis de Licenciatura*. Venezuela: Universidad Simón Bolívar, 2010. 20, 21.
- Velarde, E. «Obtención y Caracterización de Nanopartículas de Bi y Bi₂O₃ por ablación láser en medio líquido.» *Tesis de Licenciatura*. Estado de México: Universidad Autónoma del Estado de México, 2013. 8, 9, 45.

- Wang, W., B. Poudel, Y. Ma, y F. Ren. «Shape Control of Single Crystalline Bismuth Nanostructures.» *Journal of Physical Chemistry* 110, nº 51 (2006): 25702-25706.
- Wang, Y., B. Hong, y K. Kim. «Size Control of Semimetal Bismuth Nanoparticles and the UV-Visible and IR Absorption Spectra.» *Journal of Physical Chemistry* 109, nº 15 (2004): 7067-7072.
- Wang, Y., y Y. Xia. «Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals.» *Nano Letters* (Nano Letters) 4, nº 10 (2004): 2047-2050.
- Willard, M., L. Kurihara, E. Carpenter, S. Calvin, y V. Harris. «Chemically prepared magnetic nanoparticles.» *International Materials Reviews* 49 (2004): 125-170.
- Wu, J., F. Qin, Z. Lu, H. Yang, y R. Chen. «Solvothermal synthesis of uniform bismuth nanospheres using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent.» *Nanoscale Research Letters* (Springer) 6, nº 1 (2011): 66 - 71.
- Wu, S., Y. Jiang, L. Hu, J. Sun, P. Wan, y L. Sun. «Size-dependent Crystalline Fluctuation and Growth Mechanism of Bismuth Nanoparticles under Electron Beam Irradiation.» *Nanoscale* (Nanoscale) 8, nº 24 (2016): 12282-12288.
- Xiong, Y., y X. Lu. «Metallic Nanostructures. From Controlled Synthesis to Applications.» 5-8, 10-15. Suiza: Springer, 2015.
- Zanella, R. «Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño.» *Mundo Nano* 5, nº 1 (2012): 69 - 81.

ANEXOS

A. Técnicas de caracterización

El estudio de los nanomateriales implica el empleo de diversas técnicas de caracterización para obtener la mayor información posible del material, sin embargo, las técnicas dependen del tipo de material y la información que se desea conocer. Como primer paso en el análisis se encuentra la identificación de los elementos presentes, un proceso referido como análisis cualitativo, posteriormente se determina el tamaño del material, tipo de estructura cristalina, estado de oxidación, propiedades ópticas o propiedades magnéticas de los nanomateriales (Kulkarni 2015).

Entre las técnicas empleadas se tiene la difracción de Rayos X y la microscopía electrónica, las cuales a continuación se describen a detalle.

I. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica clave para la caracterización de nanomateriales debido a que proporciona información morfológica, topográfica, química, cristalina, eléctrica y magnética de los materiales. Este tipo de microscopía involucra la interacción entre un haz de electrones acelerados y la muestra a analizar bajo condiciones de vacío. Al interactuar los electrones con la materia se obtienen diferentes tipos de electrones como son los electrones secundarios, electrones retrodispersados, Rayos X característicos, y otros fotones de diferente energía (Koole, y otros 2014). Algunas de las señales producidas se ilustran en la Figura i.

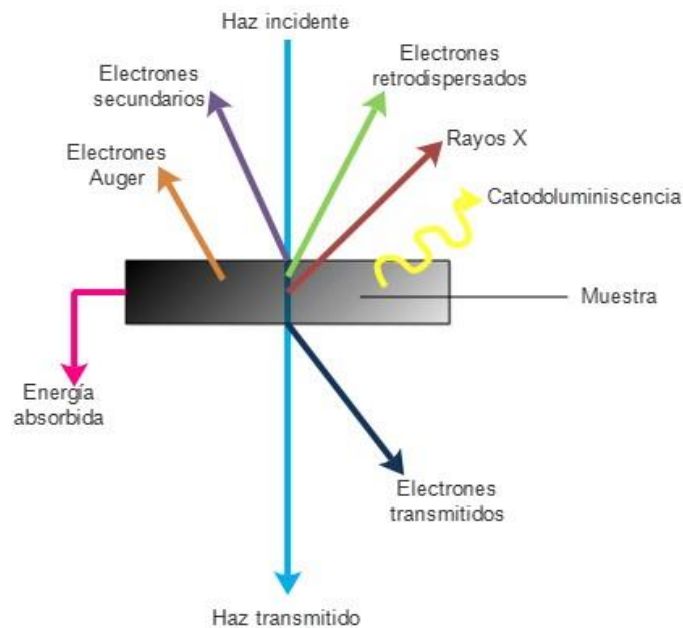


Figura i. Interacción de los electrones acelerados con la muestra (Hitachi 2008).

A continuación, se describe su utilidad en la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) (Ayache, y otros 2010).

1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido posibilita la observación y caracterización topográfica de materiales orgánicos e inorgánicos por medio de las señales generadas en la interacción electrón – materia. En el microscopio electrónico de barrido, el sistema de lentes condensadoras forma un haz delgado de electrones acelerados (1 – 30 keV) el cual incide y barre un área determinada sobre la superficie de la muestra para formar las imágenes, o se queda estático para obtener un análisis químico en una posición (Booker y Earl 2005). Cuando el haz incide en la muestra, algunos de los electrones incidentes regresan al vacío como electrones retrodispersados mientras que otros pierden energía emitiendo electrones secundarios (Hitachi 2008).

Los electrones secundarios, electrones de baja energía, son generados cerca de la superficie de la muestra y se producen cuando un electrón de la muestra recibe una fuerza electrostática del electrón incidente o del electrón retrodispersado, haciendo que el electrón de la muestra se dirija al vacío. En la Figura ii se ejemplifica este proceso. La imagen obtenida al detectar estos electrones refleja la topografía menor de la superficie de la muestra (Goldstein, y otros 2003).

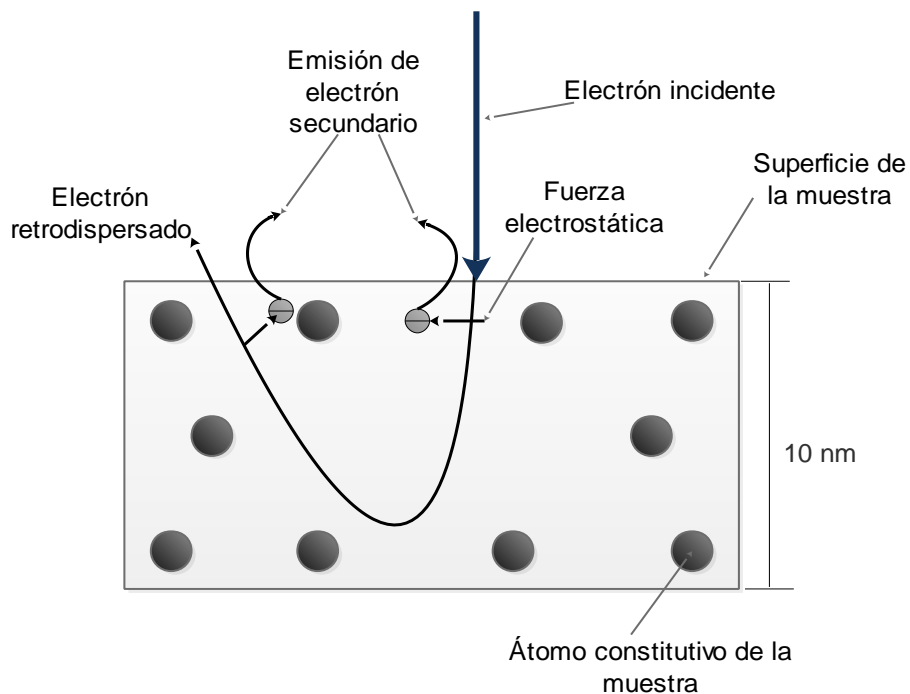


Figura ii. Emisión de electrones secundarios de una muestra (Hitachi 2008).

Por otra parte, los electrones retrodispersados son electrones provenientes del haz incidente que al interactuar con los átomos de la muestra, son reflejados hacia el vacío o en la dirección contraria al haz de electrones. Los electrones dispersados se clasifican en dos tipos; dispersado elásticamente en el cual el electrón casi no pierden energía, y el dispersado inelásticamente en el que pierde energía produciendo electrones secundarios de menor energía y Rayos X característicos. Al conjunto de estos se le conoce como electrones retrodispersados y permiten visualizar la distribución de la

composición y la topografía superficial. La dispersión de electrones se muestra en la Figura iii (Hitachi 2008; Goldstein, y otros 2003).

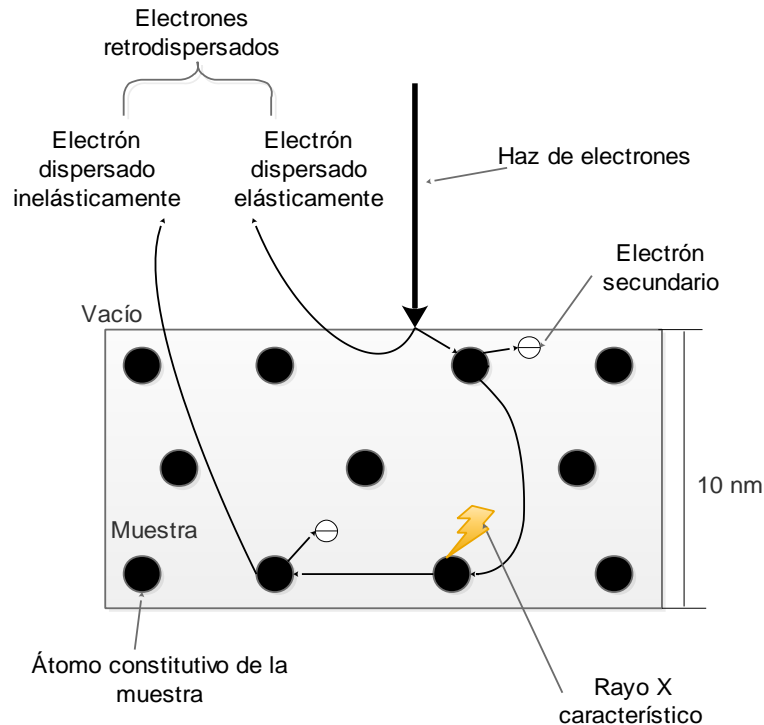


Figura iii. Dispersión de electrones incidentes dentro de una muestra (Hitachi 2008).

Para determinar la composición química de la muestra se emplea la espectroscopía por dispersión de energía de Rayos X (EDS).

- Espectroscopía por dispersión de energía de Rayos X (EDS)

La espectroscopía por dispersión de energía de Rayos X es una herramienta para el microanálisis cualitativo ya que permite una rápida evaluación de los constituyentes de la muestra al medir la energía de los Rayos X emitidos por ésta (Goldstein, y otros 2003).

Los Rayos X son una radiación electromagnética de tal manera que se consideran como ondas con una determinada longitud de onda (λ) (10 nm a 10 pm) o como fotones con una determinada energía E (> 1 eV dependiendo del elemento). Para poder ionizar el átomo, el haz de electrones acelerados debe transferir a las capas internas (K,L,M,) una

cantidad de energía mayor que un valor crítico, E_c , es decir, debe ser capaz de expulsar a alguno de los electrones locales de los orbitales internos y para volver al equilibrio, otro electrón local de algún orbital más externo ocupa el lugar del expulsado emitiendo un fotón de Rayos X. Por ello que se conocen como Rayos X característicos a la energía característica proveniente de la reorganización de electrones para llenar los espacios de los orbitales. Estos son únicos de cada elemento y así proveen información acerca de la composición de la muestra (Ayache, y otros 2010; Goldstein, y otros 2003; Velarde 2013).

Estos Rayos X son detectados por un detector de Si(Li) y el análisis se lleva a cabo por un espectrómetro. El resultado del análisis es un espectro de cuentas vs energía (Goldstein, y otros 2003). El análisis de EDS puede llevarse a cabo tanto en SEM como en TEM.

I.II Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión emplea los electrones transmitidos a través de una muestra, tales electrones se ejemplifican en la Figura iv. Los electrones acelerados son enfocados mediante lentes condensadoras sobre la muestra la cual atraviesan y pasan por un sistema de lentes objetivas y lentes proyectoras para formar y amplificar la imagen de la microestructura de la muestra, tales electrones después golpean una pantalla de fósforo, revelando una imagen proyectada: las áreas más oscuras indican que pocos electrones atravesaron la muestra mientras que las áreas más claras se encuentran donde la mayor cantidad de electrones atravesaron. Al usarlo es posible tener una imagen de alta resolución de los nanomateriales, aproximadamente de 0.2 nm. El TEM tiene la ventaja de que no sólo se pueden obtener imágenes sino también patrones de difracción de electrones de muestras cristalinas, lo cual permite entender detalladamente su estructura (Booker y Earl 2005).

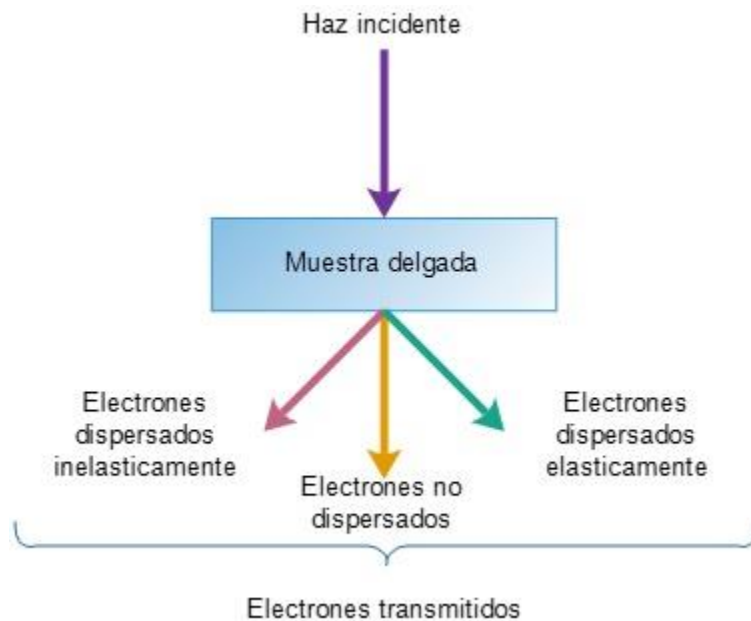


Figura iv. Electrones transmitidos por la interacción con una muestra delgada en un microscopio electrónico de transmisión (Ayache, y otros 2010).

Para examinar materiales por medio de esta técnica se requiere de una muestra lo suficientemente delgada para permitir el paso de los electrones, por lo que es sumamente importante llevar a cabo la preparación adecuada de la muestra. Así mismo, se requiere alinear correctamente el sistema de lentes condensadoras, objetivas y proyectoras en el microscopio; esto con el fin de alcanzar grandes magnificaciones que permitan observar la morfología, estructura interna, entre otras (Bonevich y Haller 2010; Velarde 2013). En el esquema de la Figura v se presentan los sistemas mencionados.

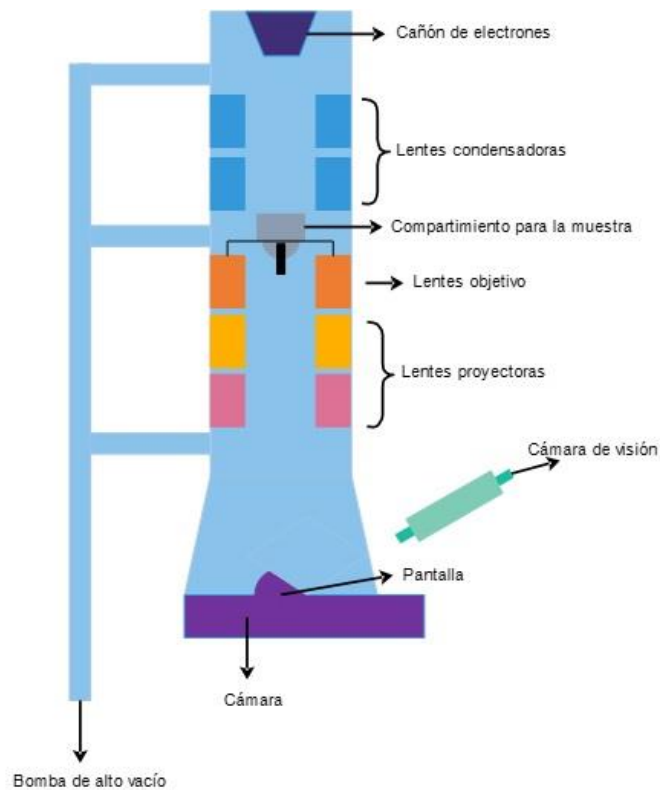


Figura v. Microscopio electrónico de transmisión (Autoría propia).

La microscopía electrónica de transmisión se considera como una herramienta para la caracterización del tamaño de nanopartículas. Para ello se requieren suficientes micrografías para visualizar alrededor de 200 a 500 nanopartículas por muestra con el fin de tener una muestra representativa; por rejilla las micrografías deben obtenerse de al menos 2 regiones separadas, con el fin de minimizar errores y proveer mayor certeza (Bonevich y Haller 2010).

Los resultados obtenidos por medio del TEM pueden diferir con los obtenidos por otras técnicas debido a la información recolectada por los instrumentos.

II. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para caracterizar la estructura cristalográfica, tamaño de grano y la orientación preferencial en muestras sólidas. La difracción de polvo es usada comúnmente para identificar sustancias policristalinas desconocidas. Durante la prueba de difracción de Rayos X, Rayos X monocromáticos, usualmente de un tubo de cobre o ánodo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), son dirigidos a la muestra y la interacción entre los Rayos X y los diferentes planos del cristal de la muestra conducen a la difracción de Rayos X. Los rayos difractados hacen un ángulo de 2θ en el detector con respecto a la dirección del haz incidente. Una gráfica de intensidad (cuentas) como función del ángulo 2θ (normalmente de $20^\circ - 160^\circ$) es un patrón de difracción listo para el análisis (Kulkarni 2015; Xiong y Lu 2015). En la Figura vi se ilustra el esquema del difractómetro descrito.

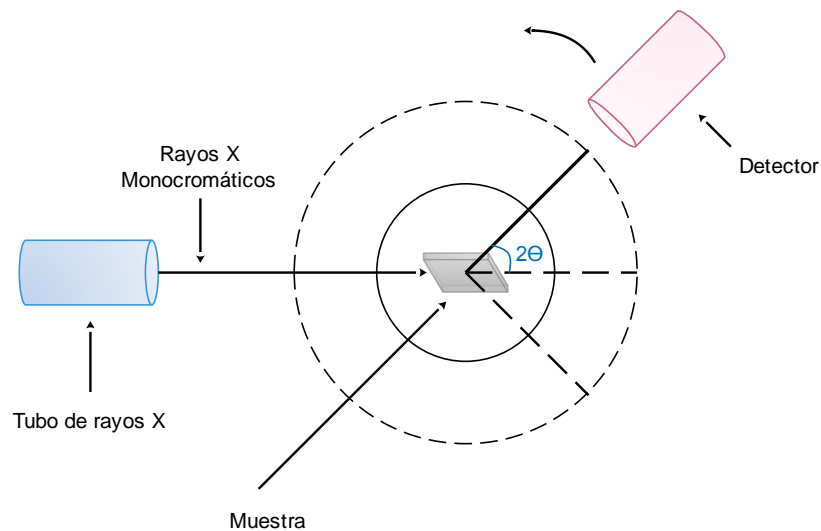
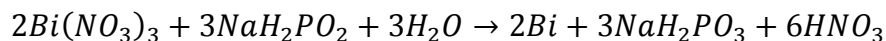


Figura vi. Esquema de un difractómetro de Rayos X (Kulkarni 2015).

B. Cálculos



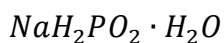
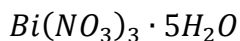
Compuesto	Peso Molecular (g/mol)
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	395.01
NaH_2PO_2	87.96
H_2O	18
Bi	208.98
NaH_2PO_3	103.96
HNO_3	63.01
NaOH	40.01

Estequiometricamente para obtener 1 g de Bi

$$1 \text{ g Bi} * \frac{1 \text{ mol Bi}}{208.98 \text{ g Bi}} * \frac{2 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3}{2 \text{ mol Bi}} * \frac{395.01 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3} = 1.8902 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3$$

$$1 \text{ g Bi} * \frac{1 \text{ mol Bi}}{208.98 \text{ g Bi}} * \frac{3 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_2}{2 \text{ mol Bi}} * \frac{87.96 \text{ g NaH}_2\text{PO}_2}{1 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_2} = 0.6314 \text{ g NaH}_2\text{PO}_2$$

Reactivos

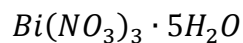


Considerando la molécula completa

$$1.8902 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3 * \frac{1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3}{395.01 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3} * \frac{1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3} * \frac{485.01 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 2.3209 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

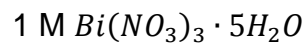
$$0.6314 \text{ g NaH}_2\text{PO}_2 * \frac{1 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_2}{87.96 \text{ g NaH}_2\text{PO}_2} * \frac{1 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_2} * \frac{105.96 \text{ g NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0.7606 \text{ g NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Ajuste por pureza de



2.3209 g _____ 98.9%

2.3467 g _____ 100%



$$M = \frac{m}{PM * V}$$

$$V = \frac{m}{M * PM} = \frac{2.3467 \text{ g}}{485.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0.004838 \text{ L} = 4.838 \text{ mL}$$



0.009 mol HNO_3 _____ 5 mL solución 1M

0.0087 mol HNO_3 _____ 4.838 mL solución 1M

$$0.0087 \text{ mol } HNO_3 * \frac{63.01 \text{ g } HNO_3}{1 \text{ mol } HNO_3} = 0.5482 \text{ g } HNO_3$$

$$\rho_{HNO_3} = 1.35 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$V_{HNO_3} = \frac{m}{\rho_{HNO_3}} = \frac{0.5482 \text{ g}}{1.35 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 0.4060 \text{ mL}$$

PVP

0.052 g PVP _____ 5 mL solución 1M

0.0503 g PVP _____ 4.838 mL solución 1M

2%p con respecto al $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

H₂O

5 mL H₂O _____ 5 mL solución 1M

4.838 mL H₂O _____ 4.838 mL solución 1M

5 M NaH₂PO₂ · H₂O

Para 0.7606 g

Exceso de 280%

$$m = 3.8 * 0.7606 \text{ g} = 2.8903 \text{ g}$$

$$M = \frac{m}{PM * V}$$

$$V = \frac{m}{M * PM} = \frac{2.8903 \text{ g}}{105.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0.005455 \text{ L} = 5.455 \text{ mL}$$

NaOH

0.5 g en 70 mL H₂O

$$M = \frac{m}{PM * V} = \frac{0.5 \text{ g}}{40.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.07 \text{ L}} = 0.1785 \text{ M}$$

Para 10 mL de solución

$$m = V * M * PM = 0.01 \text{ L} * 0.1785 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 40.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.0714 \text{ g}$$