



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS CONTROLADA DE PUNTOS CUÁNTICOS DE
ZnO: CARACTERIZACIÓN E INTERACCIÓN CON
TENSOACTIVOS”**

Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico.

Presenta:

Ana Lizbeth Hernández Prudencio

Asesora: Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias

Co-asesor: Dr. Pablo Genaro Martínez Torres

Morelia, Michoacán. Diciembre del 2019.

DEDICATORIA

A mi hermana, **Yicel Marlene Hernández Prudencio**, eres una persona que me hacía imaginar que realmente era grande. Este logro te lo atribuyo por eso, por creer en mí.

A mi padre, **Everardo Hernández Hernández**, en la vida no he deseado más que te sientas orgulloso de cada logro que he llegado a tener, esto te lo debo a ti y esta alegría lo comparto contigo.

A mi madre **María Carmina Prudencio Barajas**, tú amor y fe tan puro fue que hizo que hoy en día esté agradeciendo el llegar hasta aquí. Todo esto es por ti, tú amor me hizo crecer y aunque no estés aquí. Te mando hasta el cielo las gracias por hacer de mí una mujer.

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Pablo Genaro Martínez Torres** por haberme dado la oportunidad de trabajar con usted. Brindarme su apoyo, confianza y paciencia para desarrollar mi tesis. Le agradezco todo el apoyo.

A la **Dra. Mercedes Gabriel Téllez Arias** por conocimientos transmitidos y por brindarme la oportunidad de aceptar asesorarme en mi trabajo de tesis.

Al **Dr. José Luis Méndez Motes de Oca** por brindar conocimientos y formar un gran equipo en el tiempo que se elaboró esta tesis.

A la **Dra. Nikte Marisela Gómez Ortiz**, por sus consejos y su tiempo dedicado a orientarme.

A los integrantes de la mesa de Jurado: **Dr. Agustín Jaime Castro Montoya, Dra. Maricela Villicaña Méndez y Dr. Roberto Guerra González**, por todas sus aportaciones y observaciones realizadas al presente proyecto, las cuales me ayudaron a mejorarlo.

A la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo** con la que, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de licenciatura y por su apoyo para culminar esta meta.

A mi amada **Facultad de Ingeniería Química** donde conocí gente increíble e inteligente, a todos los maestros que pertenecen a ella, personas altamente preparadas para su trabajo.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
INTRODUCCIÓN	xii
ANTECEDENTES	xiv
JUSTIFICACIÓN	xvi
HIPÓTESIS	xvii
OBJETIVO PRINCIPAL	xviii
OBJETIVOS PARTICULARES	xviii
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.....	20
1.1 Puntos cuánticos	20
1.2 Nanopartículas	20
1.3 Óxido de zinc	21
1.4 Método sol-gel.....	21
1.5 Tensoactivos	22
1.6 Tensión superficial.....	25
1.7 Método de du Noüy Padday	25
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
2.1 Procedimiento Experimental	28
2.2 Caracterización de materiales	31
2.2.1 Difracción de rayos x	31
2.2.2 Ecuación de Bragg	32
2.2.3 Caracterización por microscopio electrónico de transmisión	33
2.3 Absorbancia uv-vis en líquido.....	35
2.4 Determinación del ancho de banda prohibida	36
2.5 Caracterización por espectroscopia de fluorescencia	36
2.5.1 Dispersión de nanopartículas de ZnO en etanol	37

2.5.2	Recubrimiento de ods (trimetoxi (octadecil) silano) en nanopartículas de ZnO	37
2.5.3	Manejo de equipo varioskan lux lector de microplacas	38
2.6	Obtención de CMC por el método de Du Noüy-Padday	38
2.6.1	Aplicación de puntos cuánticos de ZnO con tensoactivos	41
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		44
3.1	Caracterización de nanopartículas de zno en rayos x (xrd)	44
3.1.1	Ecuación de Bragg	46
3.2	Caracterización de nanopartículas de ZnO en microscopio electrónico de transmisión (tem)	47
3.3	Determinación de banda prohibida.....	51
3.4	Caracterización por espectroscopia de fluorescencia	53
3.4.1	Nanopartículas dispersadas en etanol	53
3.4.2	Recubrimiento de ods (trimetoxi (octadecil) silano) en nanopartículas de ZnO	55
3.5	Obtención de la CMC con el método de Du Noüy-Padday	57
3.5.1	Interacción de puntos cuánticos de ZnO con tensoactivos	59
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES		62
TRABAJO A FUTURO		64
DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN		65
REFERENCIAS		66

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1 Proceso Sol – Gel.

Figura 1.2 Comportamiento de micelas en el agua.

Figura 1.3 Estructura molecular de bromuro de doceciltrimetilamonio.

Figura 1.4 Estructura molecular de bromuro de cetiltrimetilamonio.

Figura 1.5 Método Du Noüy

Capítulo 2

Figura 2.1 Diagrama de flujo de la ruta experimental utilizada.

Figura 2.2 a) Acetato de Zinc completamente disuelto; apariencia incolora. b) Hidróxido de sodio con aspecto color lechoso después de ser disuelto.

Figura 2.3 Arreglo experimental para la síntesis de nanopartículas de ZnO.

Figura 2.4 Interacción de Rayos X y material cristalino.

Figura 2.5 Difractómetro de Rayos X, empleado en la síntesis. (Bruker, 2018)

Figura 2.6 Muestras de nanopartículas de ZnO depositadas en las rejillas para su análisis por TEM.

Figura 2.7 Caracterización en Microscopio de Transmisión Electrónica.

Figura 2.8 Arreglo experimental usando el tensiómetro de Du Noüy Padday.

Figura 2.9 Preparación de puntos cuánticos y tensoactivo.

Capítulo 3

Figura 3.1 Difractograma de Rayos X de ZnO. No. de tarjeta: 00-036-1451 JCPDS.

Figura 3.2 Difractograma de ZnO a -3°C , tiempo de síntesis $\frac{1}{2}$ h y 1 h.

Figura 3.3 Difractograma de ZnO, sintetizado a 0°C , con tiempo de síntesis de $\frac{1}{2}$ h, 1h y $1\frac{1}{2}$ h.

Figura 3.4 Ajuste del cuarto pico del difractograma de ZnO.

Figura 3.5 Tamaño de cristalito para las diferentes muestras de ZnO.

Figura 3.6 Síntesis a la temperatura de -3°C , con diferentes tiempos de reacción, a) $\frac{1}{2}$ h, b) 1 h y c) $1\frac{1}{2}$ h.

Figura 3.7 Síntesis a 0°C , tiempos, d) $\frac{1}{2}$ h, e) 1 h y f) $1\frac{1}{2}$ h.

Figura 3.8 Temperatura a 3°C , tiempos de síntesis, g) $\frac{1}{2}$ h, h) 1 h, i) $1\frac{1}{2}$ h.

Figura 3.9 Histograma del diámetro de nanopartículas de ZnO.

Figura 3.10 Diámetro de puntos cuánticos vs temperatura a diferentes tipos de reacción.

Figura 3.11 Nanopartículas de ZnO en líquido, sintetizadas a 1 h y a diferentes temperaturas.

Figura 3.12 Determinación de banda ancha prohibida.

Figura 3.13 Ancho de banda prohibida para las nanopartículas sintetizadas de ZnO.

Figura 3.14 Espectro de emisión de puntos cuánticos con variaciones de tiempo de síntesis de $\frac{1}{2}$ h, 1 h y $1\frac{1}{2}$ h, sintetizado a 0°C .

Figura 3.15 Espectro de excitación de puntos cuánticos con variaciones de tiempo de síntesis de $\frac{1}{2}$ h, 1 h y $1\frac{1}{2}$ h, sintetizado a 0°C .

Figura 3.16 Espectro de excitación. Puntos cuánticos con recubrimiento de ODS.

Figura 3.17 Espectro de emisión. Puntos cuánticos con recubrimiento de ODS.

Figura 3.18 Diagrama para puntos cuánticos. Junto con la fotografía de la muestra correspondiente a una excitación con una lámpara ultravioleta.

Figura 3.19 Tensión superficial como función de la concentración para tensoactivo DTAB.

Figura 3.20 Resultado de la Concentración Micelar Crítica para ambos tensoactivos.

Figura 3.21 Gráfica de concentración. Tensión superficial para la mezcla de tensoactivo CTAB y puntos cuánticos.

Figura 3.22 Tensión superficial de DTAB con ZnO al 0.1% y 1% en peso.

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Longitud de onda
B	Ancho del pico a la altura media del máximo de intensidad
$\cos\theta$	Ángulo de Bragg
h	Constante Planck's
ν	Frecuencia de vibración
α	Coeficiente de absorción
n	Transición directa permitida
A	Constante Proporcional
E_g	Ancho de banda prohibida

RESUMEN

En este trabajo se desarrolla un estudio acerca de los puntos cuánticos de ZnO y su interacción con tensoactivos catiónicos, de esta manera también saber cuál es el proceso para la obtención, efectividad y aplicación.

El trabajo se centra principalmente en la elaboración de nanopartículas de ZnO con la finalidad de obtener puntos cuánticos. Se prepararon en un medio donde se usó etanol como solvente. Variando tiempo y temperatura de síntesis para obtener diferentes tamaños de partícula.

Las caracterizaciones realizadas a las nanopartículas de ZnO fueron: Difracción de rayos x, microscopio de transmisión electrónica, absorbancia uv-vis líquido y determinación del ancho de la banda prohibido. Los resultados obtenidos ayudaron a analizar sobre el tamaño de cristal, tamaño de partículas y fluorescencia emitida.

Los puntos cuánticos de ZnO sintetizados presentaron picos de absorción bien definidos y con tamaño uniforme. Dado los resultados de las diferentes caracterizaciones de las síntesis, se decidió aplicar en tensoactivos catiónicos como propuesta para la estabilización de espumas.

Produciendo un buen rendimiento en la interacción de los puntos cuánticos con los tensoactivos.

ABSTRACT

This work develops an study about quantum dots and their interaction with cationic surfactants, in this also permits to know what is the process of obtention, effectiveness and application.

The thesis focuses mainly on the elaboration of ZnO nanoparticles in order to obtain quantum dots. They were prepared in a medium where ethanol was used as a solvent. Varying time and temperature of synthesis to get different particle sizes.

The characterizations made to the ZnO nanoparticles were: X-ray diffraction, electron transmission microscope, liquid UV-vis absorbance and determination of the prohibited band width. The results obtained helped analyze the crystal size, particle size and emitted fluorescence.

Synthesized ZnO quantum dots presented well-defined and uniform sized absorption peaks. Given the results of the different characterizations of the syntheses it was decided to apply it in cationic surfactants as a proposal for the stabilization of foams. Producing a good performance in the interaction of quantum dots with the surfactants.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un tema muy estudiado en las últimas décadas por sus distintas aplicaciones y que la ha llevado a ser una de las áreas prioritarias en el desarrollo científico. Los nanomateriales han constituido un nuevo dominio científico, el cual ha revolucionado el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras en el desarrollo de nuevas tecnologías. Aunque el estudio de las nanopartículas ha tomado fuerza en los últimos años, estas han existido por siglos. (Wing, 2006)

El prefijo nano significa una billonésima (1×10^{-9}) de un metro. El término nanomaterial incluye partículas naturales o sintéticas con al menos una de sus dimensiones menor a 100 nm, mientras que las nanopartículas incluyen al menos dos de sus dimensiones entre 1 y 100 nm ((López De la Peña, López Badillo, Múzquiz Ramos, Hernández Centeno, & Hernández González, 2016).

Dentro de la escala de las nanopartículas, se denomina puntos cuánticos aquellas partículas con tamaño de 2 nm a 10 nm. Los puntos cuánticos son nanocristales más fotoestables, monocromáticos y brillantes que cualquier fluorocromo. Estas cualidades le otorgan una enorme versatilidad analítica y una sensibilidad a nivel de molécula única. El estudio de los puntos cuánticos permite ampliar el conocimiento sobre semiconductores en escalas de longitud pequeña (Barros & Villaescusa, 2011)

Por otro lado, los sistemas formados por nanopartícula-tensoactivo han sido recientemente empleados en emulsiones y como estabilizadores de espumas, donde la tensión superficial juega un papel muy importante en la estabilidad y comportamiento de estas emulsiones o espumas. Sin embargo, este tipo de sistemas no han sido muy estudiados. Por lo que en este trabajo se estudiará el efecto de la tensión superficial en equilibrio de mezclas acuosas de nanopartículas de ZnO con tensoactivos: Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y bromuro de doceciltrimetilamonio (DTAB), como consecuencia de la interacción y ensamblado entre ellos. El método a emplear para realizar estas mediciones será el de Noüy-

Padday (Harikrishnan, A., R.Dhar, Purbarun, Agnihotri, Prabhat K, Gedupudi, Sateesh, Das, Sarit K. 2017).

La química analítica ha experimentado, al igual que otras áreas de la ciencia, un gran cambio gracias a las necesidades y oportunidades que proporciona la nanociencia y la nanotecnología. Por una parte, el crecimiento exponencial del uso de nanopartículas en la industria, que está teniendo lugar en los últimos años, crea y demanda de la aparición de métodos de análisis en la nanoescala para la caracterización de productos, control medio ambiental y estudios toxicológicos.

En esta tesis se realizará una síntesis controlada de nanopartículas de ZnO, donde se espera obtener nanopartículas monodispersas con tamaños menores a 10 nm. A esta escala, estos materiales presentan luminiscencia, por lo cual pueden ser empleados como marcadores biológicos para realizar imágenes luminiscentes. También, se ha mostrado que estos materiales tienen propiedades fungicidas y bactericidas, por lo que puede ser una alternativa para combatirlos. Entre otras aplicaciones industriales se encuentran los dispositivos optoelectrónicos, cosméticos, textil, catalizadores, cerámicos, películas finas, sensores de gas, aditivos de caucho, pigmentos, transistores y transductores.

Recientemente ha habido un fuerte interés por el uso de las nanopartículas para ser empleados como estabilizadores de interfaces. Por lo que, nuestro trabajo de investigación busca contribuir un poco más al entendimiento de las interacciones de las nanopartículas con las interfaces aire-líquido. Sin embargo, las aplicaciones industriales van en la dirección de emplear las nanopartículas como estabilizadores de espumas y emulsiones, entre otros.

Para llevar a cabo este trabajo de tesis se usaron diferentes equipos y técnicas instrumentales, de los cuales la parte teórica se aprendió durante la formación en la carrera de Ingeniería Química en las materias de Química Analítica y Selección de Materiales para la Industria Química.

ANTECEDENTES

A principios de la década de 1930, se hicieron aero-geles. Esto podría ser considerado como la primera aplicación práctica del método sol-gel. Durante las siguientes décadas se estuvieron aplicando diferentes experimentos en las que se estuvo refinando el método. Llegando a finales de la década de 1960, el sol-gel derivado de los polvos fue utilizado como fuente para sintetizar cerámica. Este hecho tuvo un gran impacto en el material que se trabajaba en el campo del vidrio. La gente comenzó a investigar sobre el sol-gel para la preparación de vidrios, cerámicas y así producir materiales (Hench & West, 1990). A pesar de los avances en esas décadas, no fue hasta el siglo XXI que provocó un mayor interés en el estudio de las nanopartículas. Se han desarrollados avances a partir de nanomateriales cuyo objetivo es sustituir materiales y reactivos químicos que puedan resultar costosos o dañinos para el ambiente. Lo que ha provocado en ser explotadas ampliamente desde su descubrimiento hasta la fecha. En las últimas décadas se han realizado importantes avances para la obtención de nuevos materiales con alto aprovechamiento de la energía solar para diversas aplicaciones, por ejemplo: catálisis, celdas solares, desarrollo de foto detectores entre otras. Estas aplicaciones suelen realizarse empleando compuestos tales como: ZnO, ZnS, ZnSe, CdSe, CdS, entre otros (Ouahid Hessissen, 2016)

La definición de la palabra tensoactivo es la sustancia que modifica la tensión superficial de los líquidos. Los términos tensoactivo o surfactante (un anglicismo de la palabra surfactant, que a su vez es la abreviación del término surface-active agent) comenzaron a usarse en 1950. Estas palabras han llegado a ser de aceptación universal para describir a las sustancias orgánicas con ciertas características especiales en estructura y propiedades. La naturaleza heterogénea de este tipo de compuestos los hace muy útiles en formulaciones comerciales e industriales. Los tensoactivos son componentes primarios en productos de limpieza, desengrasantes, emulsificadores, dispersantes, espumantes, antiespumantes, etc; por todo esto, se cree que son los productos más versátiles de la química industrial. En los últimos años los usos de los tensoactivos se

extendieron a áreas de alta tecnología tales como: electrónica, biotecnología e investigaciones virales, entre otras (Mariano, 2000).

JUSTIFICACIÓN

Uno de los materiales más estudiados es el ZnO. Este material es económico y a pesar de sus numerosas aplicaciones, sigue sorprendiendo las novedades que faltan por descubrir.

Se han adoptado diferentes métodos de síntesis con diferentes parámetros y varias condiciones de crecimiento como la temperatura, la presión, la relación de hidrólisis, y precursores para lograr diferentes formas de nanopartículas de ZnO, tales como nanoesferas, nanotubos, nanovarillas, nanocintas, nanohilos, nanoanillos, etc. (Granados-oliveros, 2016)

Una de las modificaciones en base a lo que se ha estudiado, es controlar la síntesis de reacción en sus condiciones usando el método sol-gel. Para obtener puntos cuánticos de óxido de zinc.

Se escogieron los tensoactivos por la manera que reduce la tensión superficial del agua. A parte de que estos poseen un enorme interés industrial debido a sus múltiples aplicaciones tecnológicas. Todos los sectores de la industria química los utilizan en la producción o en la aplicación de sus productos.

Los tensoactivos con los que se trabajaron, fueron los tensoactivos catiónicos. Estos tienen aplicación en productos industriales como en la textil, industria alimentaria y usos domésticos. En general los tensoactivos catiónicos son más tóxicos que los no iónicos y estos más tóxicos que los aniónicos (Tejedor, 2016). Debido a sus componentes hidrófobos, produce iones en una solución provocando la interacción con los puntos cuánticos, lo cual llevaría a una modificación de la tensión superficial.

HIPÓTESIS

En los últimos años debido al uso indiscriminado de detergentes ha producido un gran impacto ambiental, cada vez son mayores sus concentraciones en las aguas residuales, se observa más espuma en los distintos cuerpos de agua y provocando una reducción de tensión superficial de estos cuerpos.

Los tensoactivos catiónicos se encuentran principalmente en desinfectantes y suavizantes que ayudan a neutralizar los tensoactivos aniónicos presentes en los detergentes. Esto provoca mayor toxicidad en el agua comparado con los tensoactivos aniónicos.

Para aumentar la tensión superficial del agua, se pretende obtener puntos cuánticos de ZnO con tamaños homogéneos controlando la temperatura de la reacción.

Una vez formados los puntos cuánticos, se podrá interactuar con los tensoactivos seleccionados y corroborar la estabilidad pretendida al medir su tensión superficial.

OBJETIVO PRINCIPAL

Como objetivo general, se sintetizarán puntos cuánticos de ZnO. Por el método sol-gel para obtener nanopartículas con tamaños homogéneos, controlando la temperatura durante la síntesis y velocidad de goteo de los reactivos. Además de estudiar la interacción de las nanopartículas con tensoactivos en un medio acuoso.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener nanopartículas de ZnO con tamaños homogéneos variando la temperatura y velocidad del suministro de los reactivos durante la síntesis.
- Caracterizar las nanopartículas sintetizadas mediante: difracción de rayos X (XRD), microscopio electrónico de transmisión (TEM), espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) en líquido, espectroscopia de fluorescencia.
- Determinar el tamaño del cristal y tamaño de partícula.
- Obtener la concentración micelar crítica de los tensoactivos seleccionados.
- Estudiar la interacción de puntos cuánticos de ZnO con los tensoactivos.

GENERALIDADES

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1 Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos están constituidos por cientos o miles de átomos ordenados en una estructura cristalina de forma esférica y son materiales semiconductores. Los electrones que lo constituyen se encuentran agrupados en tres dimensiones que generan confinamiento cuántico (Barros & Villaescusa, 2011). Los nanocristales se encuentran en tamaños entre 2 y 10 nm de diámetro. Su caracterización presenta un amplio espectro de absorción en la región visible, alto coeficiente de extinción e intensa emisión multicolor. Son los materiales que poseen mejores características luminiscentes.

El tamaño del crecimiento de los puntos cuánticos debe ser controlado por el tiempo y la temperatura de reacción (Granados-oliveros, 2016)

1.2 Nanopartículas

El prefijo "nano" significa enano en lengua griega. El término nanomaterial incluye partículas naturales o sintéticas con al menos una dimensión menor a 100 nm mientras que las nanopartículas incluyen al menos dos de sus dimensiones entre 1 y 100 nm.

Los nanomateriales son sintetizados y modificados con el fin de mejorar su desempeño en procesos tecnológicos y la composición del material difiere de acuerdo a su uso potencial (López De la Peña et al., 2016).

Algunos aspectos novedosos son los siguientes:

- Habilidad para trabajar a escala molecular, átomo a átomo.
- Son materiales de "base", utilizados para la síntesis de nanoestructuras vía autoensamblado.
- Propiedades y simetría únicas que determinan sus potenciales aplicaciones en campos que van desde la electrónica, formación de compósitos, almacenamiento de energía, sensores o biomedicina (Rodríguez, 2012).

1.3 Óxido de zinc

El óxido de zinc es un polvo con punto de ebullición de 1800°C, es insoluble en agua y soluble a ciertas disoluciones de bases fuertes y ácidas. Desde un punto de vista estructural el ZnO está formado por un átomo de zinc y uno de oxígeno. La estructura cristalográfica del óxido de zinc es una fase hexagonal tipo wurtzita que se encuentra de forma natural en el mineral zincita. Esta estructura iónica y polar se describe como un empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de oxígeno y zinc, con átomos de zinc ubicados en los sitios tetraédricos. El óxido de zinc también exhibe termoluminiscencia, catodoluminiscencia y fotoconductividad. El ZnO es un material económico, de interés tecnológico debido a sus numerosas aplicaciones (López, 2009).

1.4 Método sol-gel

El término sol-gel corresponde a la abreviación de solución-gelificación. El proceso sol-gel: Es una solución que contiene los precursores en fase líquida, se transforma en una sólida mediante las reacciones químicas de una disolución en un solvente. Comienza con una solución que consiste en compuestos metálicos, tales como alcóxidos metálicos y acetilacetatos como fuente de óxidos, agua

como agente de hidrólisis, alcohol como disolvente, y ácido o base como catalizador. Las partículas pueden ser amorfas o cristalinas. Un sol es una dispersión estable de partículas coloidales.

Un gel consiste en una red tridimensional continua, que encierra una fase líquida, en un gel coloidal, la red se construye a partir de la aglomeración de partículas coloidales. En un gel polimérico las partículas tienen una subestructura polimérica formado por agregados de partículas subcoloidales, como se observa en la Figura

Este método permite la elaboración de una gran variedad de óxidos de diferentes configuraciones como la de los monolitos, películas delgadas, fibras, polvos entre otros.

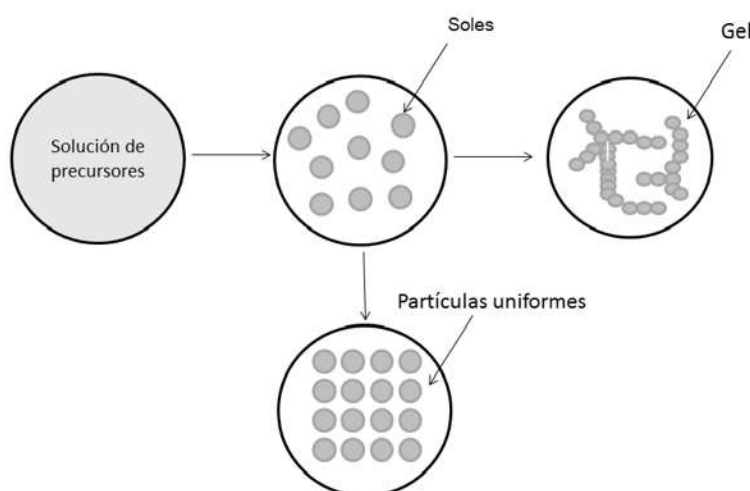


Figura 1.1 Proceso Sol – Gel.

1.5 Tensoactivos

Sustancias que presentan actividad en la superficie. Un tensoactivo se requiere que tenga dos grupos: Uno polar, zona hidrofílica es altamente soluble en agua, mientras el grupo no polar es lipofílica de la molécula es soluble en medios orgánicos y es altamente hidrofóbica. Los tensoactivos se distribuyen en la

superficie de un medio acuoso orientados de forma que los grupos hidrofílicos se encuentran en el agua, mientras que los hidrofóbicos quedan expuestos al aire. Esto provoca una disminución en la tensión superficial del agua.

Se distinguen cuatro tipos de tensoactivos según su funcionalidad hidrofílica: iónicos, no iónicos y anfóteros.

De la clasificación mencionada, los tensoactivos iónicos, tienen fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia dipolos del agua. De estos tensoactivos se subdividen en aniónicos y catiónicos.

Los tensoactivos aniónicos son aquellos que en solución se ionizan y el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. Mientras que los catiónicos en solución forman iones, resultando con carga positiva el grupo hidrófobo de la molécula.

Los tensoactivos anfóteros, presentan en su molécula grupos aniónicos y catiónicos, formados por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternario conteniendo un radical aniónico.

Los tensoactivos tienden a acumularse en la interfase y orientarse para minimizar las interacciones desfavorables. A medida que aumenta la concentración de tensoactivo, las moléculas tienden a colocarse en monocapas, originando una fuerte disminución de tensión superficial. Por encima de una determinada concentración de tensoactivo, llamada concentración micelar crítica (CMC), se forman agregados denominados micelas, cómo se observa en la Figura 1.2. En disoluciones acuosas las micelas se forman cuando todas las regiones hidrofílicas se orientan hacia el exterior. La concentración micelar crítica es la concentración a la que aparecen las primeras micelas, no es un valor exacto, sino un cierto intervalo de concentración.

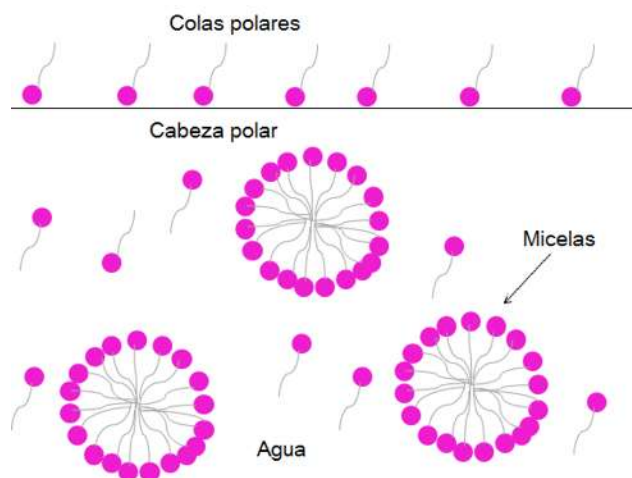


Figura 1.2 Comportamiento de micelas en el agua

La investigación fue particularmente para tensoactivos catiónicos: CTAB y DTAB.

El bromuro de doceciltrimetilamonio, DTAB, es un tensoactivo catiónico que a temperatura ambiente tiene una concentración micelar crítica de aproximadamente 15.30 mM, en la Figura 1.3 se muestra la estructura molecular del DTAB.



Figura 1.3 Estructura molecular de bromuro de doceciltrimetilamonio.

El bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB, es un tensoactivo catiónico, que a temperatura ambiente tiene una concentración micelar crítica de 0.92 mM (Belén Reija Otero Lugo, 2007). En la Figura 1.4 se muestra la estructura molecular del CTAB.



Figura 1.4 Estructura molecular de bromuro de cetiltrimetilamonio.

1.6 Tensión superficial

Las moléculas que se encuentran en la superficie de un líquido son atraídas hacia el seno del mismo por las moléculas que se encuentran en su interior. Cuando hay una superficie, las moléculas que están justo debajo de la superficie sienten fuerza hacia los lados y horizontalmente hacia abajo, se denomina tensión superficial. Cuando la estructura de una molécula contiene partes solubles en agua y otras insolubles, el comportamiento del compuesto frente al disolvente cambia, ya que no se distribuyen uniformemente en el disolvente (Carrera, Romero, & Villegas, 2013).

1.7 Método de du Noüy Padday

Uno de los métodos más utilizados para la determinación de la concentración micelar crítica es el de Du Noüy. Permite determinar la tensión superficial de un líquido a través de la fuerza requerida para retirar una varilla de la superficie del líquido, ver Figura 1.5.

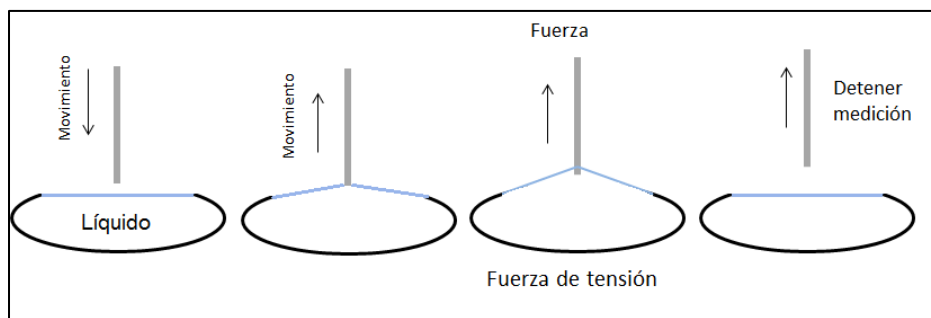


Figura 1.5 Método Du Noüy

Este método se realiza de la siguiente manera:

- La varilla se sumerge en el líquido y luego se hace ascender lentamente.
- A medida que el mismo líquido sube, se forma un menisco de líquido.
- La fuerza ejercida pasa por un máximo y luego disminuye, desprendiéndose el líquido de la varilla y volviendo a su posición original (Carrera et al., 2013)

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la descripción de los materiales utilizados, condiciones de operación de los equipos usados en la preparación de las muestras, así como las diferentes técnicas empleadas en la caracterización y evaluación de los materiales.

2.1 Procedimiento Experimental

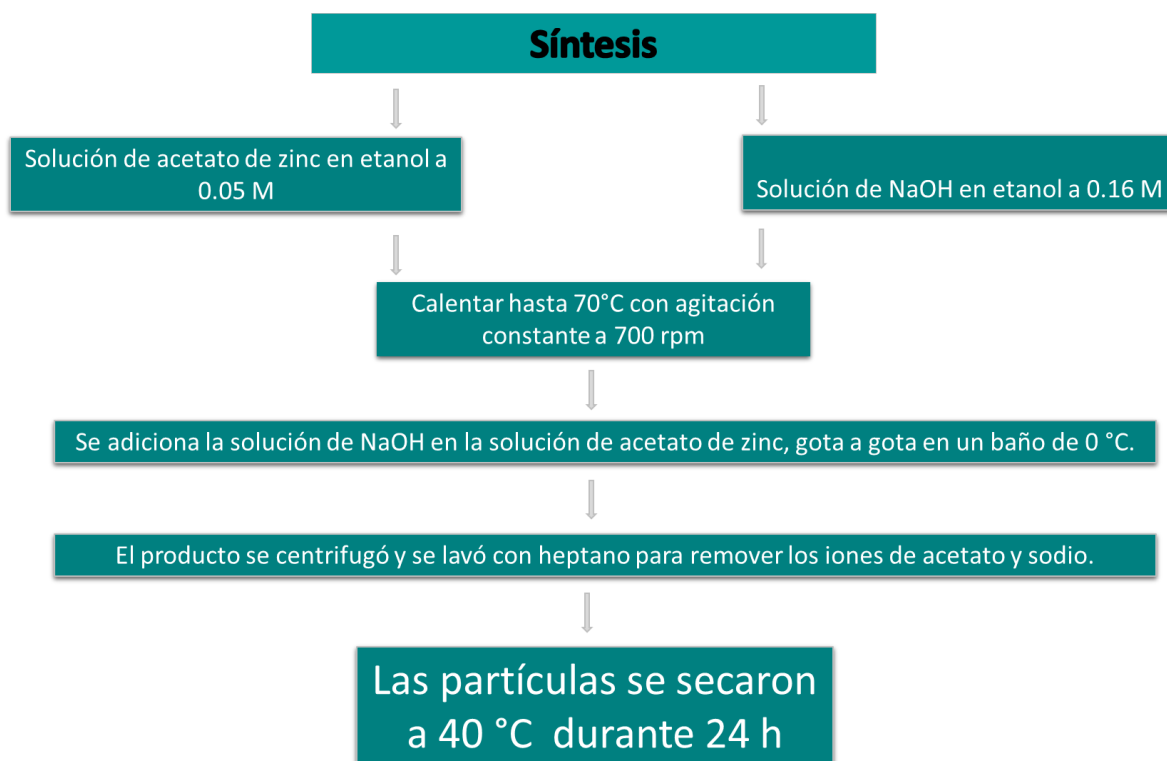


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la ruta experimental utilizada.

A continuación, se describe uno a uno los pasos de la metodología del diagrama de la Figura 2.1 seguido durante el procedimiento experimental del presente proyecto de investigación.

La obtención de nanopartículas de ZnO fue a partir de una síntesis donde se empleó el método Sol-Gel. La síntesis se realizó de la siguiente manera: se preparó una solución de acetato de zinc en etanol ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) a una molaridad de 0.05 M; en el caso de hidróxido de sodio (NaOH), se preparó a una molaridad de 0.16 M en etanol y ambos se calentaron en un rango de temperatura entre 50 y 60°C, se colocaron en agitación vigorosa (700 rpm) hasta estar completamente disueltos, como se muestra en la Figura 2.2.

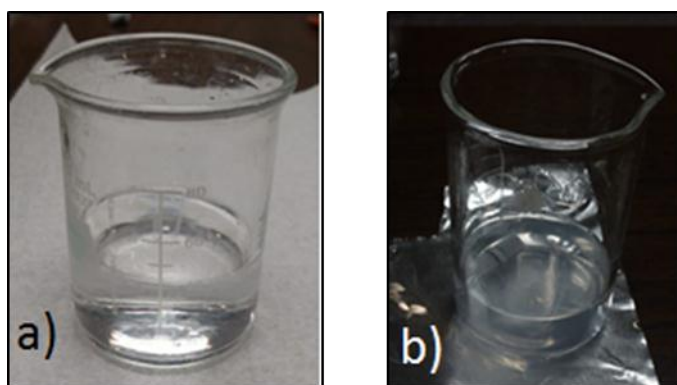


Figura 2.2 a) Acetato de Zinc completamente disuelto; apariencia incolora. b) Hidróxido de sodio con aspecto color lechoso después de ser disuelto.

El arreglo experimental montado para realizar la síntesis consistió en un recirculador con enfriamiento y calentamiento (Haake A 10 y Haake SC 100). Como fluido intercambiador de calor se empleó anticongelante. El cual permitió mantener constante la temperatura de la reacción. Alrededor del vaso de precipitado se puso un serpentín de cobre por donde circulaba el refrigerante. A su vez el serpentín y el vaso fueron inmersos en un recipiente con refrigerante para

mantener el baño a una temperatura constante. Para conseguir la agitación de la reacción, todo este sistema fue colocado sobre un agitador magnético (Isotemp). La solución de hidróxido de sodio se colocó dentro de un par de jeringas (volumen máximo por jeringa 20 ml), las cuales fueron instaladas en una bomba de infusión (Genie Touch). Con esto se consiguió mantener una velocidad de flujo constante de suministro del NaOH durante la reacción. El tiempo de reacción se controló variando la velocidad de flujo. Para todas las síntesis realizadas la agitación se mantuvo a 350 rpm. En la Figura 2.3, se muestra una foto del montaje experimental. Las temperaturas del baño a las cuales se realizaron las reacciones fueron de -3°C , 0°C y 3°C , para cada una de estas temperaturas los tiempos de suministro de NaOH fueron de $\frac{1}{2}$ h, 1hr y $1\frac{1}{2}$ h.



Figura 2.3 Arreglo experimental para la síntesis de nanopartículas de ZnO.

Una vez que finalizó el goteo, se hicieron tres lavados con n-heptano para facilitar la precipitación de las nanopartículas y eliminación de impurezas. Después de cada lavado, la muestra fue centrifugada a 3,500 rpm por 10 min. Posteriormente fueron secadas en un horno por 24 horas a una temperatura de 40°C .

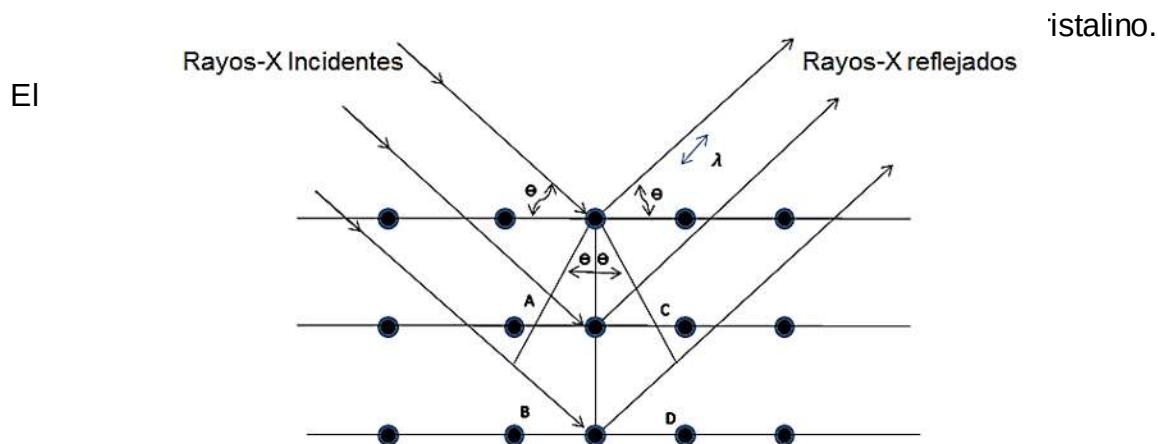
2.2 Caracterización de materiales

2.2.1 Difracción de rayos x

La difracción de rayos X, ha proporcionado un medio práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. Cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único.

Técnica para obtener la caracterización:

- La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo.
- Las muestras van colocadas en una porta muestra que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el dispositivo del equipo.
- Incidir un haz de rayos X sobre el sólido.
- Interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los átomos de la materia, como se aprecia en la Figura 2.4



El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

- Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas, se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint

Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). (Curia, 2010)

- La ecuación que rige la dispersión se conoce como ley de Bragg: $\tau = \frac{k * \lambda}{B * \cos \theta}$,

La caracterización de los materiales sintetizados, se realizó a través de difractómetro de rayos X. Fueron llevados a cabo en un Bruker Advance D8 con una geometría Bragg-Brentano y radiación emitida por una fuente de Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los parámetros de barrido fueron los siguientes: tamaño de paso = 0.02° , tiempo de exposición = 0.5 s, rango de barrido $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. El análisis determinó la fase del material obtenido de las diferentes síntesis preparadas.



Figura 2.5 Difractómetro de Rayos X, empleado en la síntesis. (Bruker, 2018)

2.2.2 Ecuación de Bragg

La determinación del tamaño de cristal de las nanopartículas de ZnO, se determinó usando la ecuación de Bragg:

$$\tau = \frac{k * \lambda}{B * \cos \theta}, \dots \dots \dots (1)$$

Donde k es un factor de forma adimensional, λ es la longitud de onda de los rayos X, B es el ancho del pico a la altura media del máximo de intensidad, θ es el ángulo de Bragg.

Los datos necesarios para aplicar la ecuación (1) fueron obtenidos a partir de los diferentes espectros de DRX de los materiales sintetizados. Con ayuda del programa Origin Pro 8 fue determinado el ángulo de la altura más alta y su ancho medio del pico (FWHM por sus siglas en inglés) de algún pico que no se traslape.

Los valores utilizados en la ec. (1) fueron los siguientes:

$$k=0.94$$

$$\lambda=0.1542\text{nm}$$

$$B = \sqrt{Bm^2 - Bins^2} \text{ rad.}$$

$$Bm=x*\frac{\pi}{180}; \text{ con } x= \text{Ancho medio del pico}$$

$$Bins^2=7.615*10^{-7} \text{ rad.}$$

2.2.3 Caracterización por microscopio electrónico de transmisión

Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado en imagen y proyectan la estructura cristalina. Se puede observar microcristales de espesor ($< 1\mu\text{m}$). Uno puede seleccionar un microcristal de la muestra y obtener el difractograma de ese microcristal. Es posible obtener imágenes con resolución atómica permitiendo que el número adecuado de haces difractados contribuyan a la imagen. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción. Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor $< 500 \text{ \AA}$) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización (Li, 2005).

Las nanopartículas de ZnO caracterizadas fueron empleadas en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) Tem Jeol 2100. Para poder observar las nanopartículas en el microscopio, las muestras fueron depositadas en rejillas de Cu-formvard, previamente dispersadas en agua ultra pura. La preparación fue la siguiente, en un vial se añadió una pequeña cantidad de polvo de las

nanopartículas de ZnO con agua ultra pura, luego fueron sonicadas para lograr una dispersión homogénea de las mismas, cuidando que la concentración sea muy baja. Con una micropipeta se depositó a la rejilla 2 μ l. de las nanopartículas suspendidas en agua, evitando maltratar las rejillas. Por último, se etiquetaron y se dejaron secar, como se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6 Muestras de nanopartículas de ZnO depositadas en las rejillas para su análisis por TEM.

Por lo general, la rejilla consiste de un disco de 3 mm de diámetro de Cu-formvar y el espesor es del orden de micrómetros permitiendo que el haz de electrones se transmita completamente a través de la muestra. En la Figura 2.7, se observa el montaje de las muestras en el microscopio TEM y su manipulación para observar a las nanopartículas

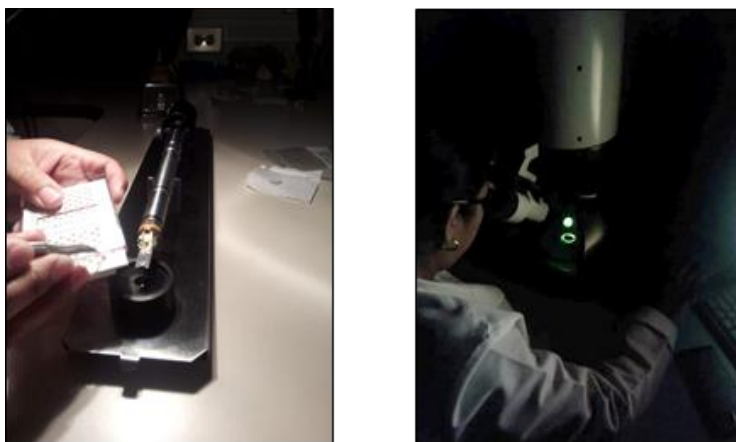


Figura 2.7 Caracterización en Microscopio de Transmisión Electrónica.

2.3 Absorbancia uv-vis en líquido

Las moléculas absorben la radiación electromagnética y a su vez la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma.

Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Su espectro de absorción, constituye una señal de identidad de la misma. Por último, la molécula en forma excitada, libera la energía absorbida hasta el estado energético fundamental.

En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones de ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm).

El espectrofotómetro que realiza las mediciones, está constituido por lo siguiente:

- Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
- Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
- Un compartimento donde se aloja un recipiente transparente que contenga la muestra, pueden ser de vidrio, cuarzo o plástico transparente.
- Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
- Un registrador o sistema de lectura de datos. (Clingingsmith, 1984)

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) en líquido, proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o

visible de la radiación electromagnética. En los espectros UV-Vis líquido (Ocean optics usb4000) se determinó la absorbancia como función de la longitud de onda de la radiación incidente.

2.4 Determinación del ancho de banda prohibida

El ancho de banda prohibido indica la diferencia en energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. El ancho de banda está relacionado con la conductividad eléctrica de los materiales. Generalmente no existe ancho de banda prohibida en materiales metálicos, mientras que para materiales aislantes existe un ancho de banda prohibido muy alto y para materiales semiconductores el ancho de banda prohibido se encuentra en un punto medio entre estos dos. El ancho de banda prohibido se determinó empleado la gráfica de Tauc, basada en la siguiente ecuación:

$$(h\nu\alpha)^n = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (2)$$

Dónde:

h =Constante Planck's

ν = Frecuencia de vibración

α =Coeficiente de absorción

$n=2$ corresponde a una transición directa permitida

A =Constante Proporcional

E_g =Ancho de banda prohibida

2.5 Caracterización por espectroscopia de fluorescencia

La fluorescencia es la interacción entre la radiación con la materia. El efecto se da cuando la materia absorbe radiación de alguna fuente y emite una luz cuya energía es menor a la radiación absorbida. Los materiales que presentan fluorescencia son porque contienen estructuras y configuraciones moleculares llamadas fluoróforos o fluorocromos.

Los espectros de excitación y emisión tienen diferente configuración electrónica de los fluorocromos con característica única. De los espectros se puede obtener los picos de máxima excitación y los picos de máxima emisión.

Para obtener un espectro de excitación, se obtiene al registrar la intensidad de fluorescencia, manteniendo fija la longitud de onda de emisión y variando la longitud de onda de excitación.

Para el espectro de emisión, se registra la intensidad de fluorescencia manteniendo fija la longitud de onda de excitación y variando la longitud de onda de emisión. (PAREDES, 2011)

Para esta caracterización, se empleó el equipo **Varioskan lux lector de microplacas** (VL0000D1), donde se prepararon previamente las muestras para su medición.

2.5.1 Dispersión de nanopartículas de ZnO en etanol.

Los puntos cuánticos dispersados en etanol fueron las síntesis trabajadas a 0 °C, con variaciones de tiempo de ½ h, 1 h y 1 ½ h.

La suspensión se elaboró en un matríz de 10 ml. Donde se proporcionó 1 mg de nanopartículas por cada 1 ml de agua. Se utilizó un sonicador para la dispersión de la solución y se guardó hasta el día de su uso.

2.5.2 Recubrimiento de ods (trimetoxi (octadecil) silano) en nanopartículas de ZnO

Se trabajó con nanopartículas sintetizadas a 0 °C, con tiempo de reacción de ½ h. La metodología para la dispersión, se basó en agregar 25 mg de nanopartículas de ZnO en un matraz con 25 ml de etanol. Para posteriormente ser sonicado hasta obtener una suspensión homogénea.

El reactivo ODS (Trimetoxi (Octadecil) Silano), se añadió a la suspensión de las nanopartículas con etanol en diferentes cantidades: 2 %, 4 %, 6 % y 8 % en volumen. Para que se diera el recubrimiento a los puntos cuánticos, se agitaron las muestras en un agitador magnético por una hora a 400 rpm. Finalizado el tiempo se hicieron tres lavados, la primera con etanol y las restantes con agua, siendo centrifugadas a 3500 rpm por 10 min. Se dejaron secar en un horno por 24 h a 40°C y el polvo resultante se dispersó en hexano.

2.5.3 Manejo de equipo varioskan lux lector de microplacas

La caracterización de las nanopartículas dispersadas en etanol y las de recubrimiento de ODS (trimetoxi(octadecil)Silano) fue realizada en el equipo varioskan lux lector de microplacas.

La medición consistió en añadir todas las muestras en la rejilla que tenía el equipo. Creando un mapa para saber la ubicación exacta de cada muestra. El mapa iniciaba con un blanco (Etanol y Hexano) seguidas por las muestras dispersadas en solvente y mencionadas anteriormente.

La ejecución del equipo fue realizada para medir emisión y excitación de todas las muestras.

2.6 Obtención de CMC por el método de Du Noüy-Padday

Los tensoactivos: Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB) Y Dodecil Trimetil Amonio Bromuro (DTAB) se emplearon para obtener la concentración micelar crítica (CMC). La concentración micelar crítica se define como la concentración mínima de tensoactivo a partir de la cual se forman las micelas de manera espontánea en la disolución.

Para ambos tensoactivos han sido reportados los valores de CMC, los cuales son empleados en los cálculos correspondientes para comparar lo obtenido con lo reportado. El método empleado para las mediciones de estos tensoactivos fue el

de Du Noüy-Padday, el equipo mide la tensión superficial por medio de una varilla de platino acoplado en el tensiómetro. La varilla desciende hasta la superficie del líquido a medir, se deja transcurrir un tiempo y se retira lentamente la varilla. El tensiómetro cuenta con un sensor, donde automáticamente muestra el valor de la tensión superficial al estar en contacto con la solución, al retirar la varilla se detiene la medición en el equipo.

El material necesario para el experimento mantuvo una excelente limpieza. En el que se optó por usar un detergente biodegradable (SF105-4) por la ausencia de tensoactivos. Una vez limpio y seco el material, se preparó una muestra madre para el tensoactivo Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB). La concentración a la que se realizó la solución madre del tensoactivo fue de 0.98 mM, para aforarse a 250 ml con agua ultra pura, esta fue agitada hasta obtener una mezcla homogénea. De la solución madre se prepararon las concentraciones: 0.01 mM, 0.05 mM, 0.1 mM, 0.2 mM, 0.3 mM, 0.4 mM, 0.5 mM, 0.6 mM, 0.7 mM, 0.8 mM, 0.9 mM y 0.98 mM. Listas las muestras se agitan para obtener una separación de micelas y sean representativas a la hora de realizar las mediciones.

Durante la parte experimental los pasos a seguir fueron los siguientes:

- 1) Encender el equipo
- 2) Se ingresan los datos, para la medición. (registro de la curva)
- 3) Esterilización de la varilla
- 4) Se vierte la solución en la caja de Petri
- 5) Se ajusta el equipo con la perilla para que la varilla toque la solución
- 6) La medición se realiza durante 20 minutos
- 7) Se detiene y se finaliza medición.
- 8) Desajuste del equipo para retirar solución de tensiómetro
- 9) Se retira caja de Petri con solución
- 10) Se guardan los datos de la medición.

Procedimiento:

Para iniciar la medición, se enciende el equipo para ingresar los datos de la curva que se medirá. Luego se esteriliza la varilla retirándola del tensiómetro. La esterilización se realizó con fuego, después se vuelve a colocar al tensiómetro, previo a esto, la solución se tiene preparada para vestirse en la caja de Petri y ponerla en el soporte del tensiómetro a una altura que la varilla tenga contacto con la solución (tensoactivo CTAB). En ese momento las mediciones comienzan a correr por parte del programa; esto ocurre durante 20 minutos, después se detiene la medición y se desajusta el soporte donde se coloca la caja de Petri para retirar la solución de la varilla. Se guarda la información obtenida de la medición y al final se procede a limpiar el equipo para la próxima medición.

Nota:

Cada medición representa un punto que dará como resultado la curva del tensoactivo CTAB (Figura 2.8)

En el caso de Dodecil Trimetil Amonio Bromuro (DTAB), la solución madre fue realizada a 30 mM, siendo aforada a 250 ml con agua ultra pura, para esta nueva curva las cantidades empleadas fueron las siguientes: 0.1 mM, 0.15 mM, 0.28 mM, 0.58 mM, 1.39 mM, 3.1 mM, 5 mM, 10.05 mM, 15.09 mM, 17.92 mM, 19.34 mM, 20.48 mM y 30 mM, el uso del equipo y la secuencia a seguir es la misma que se realizó con el tensoactivo CTAB.



Figura 2.8 Arreglo experimental usando el tensiómetro de Du Noüy Padday.

2.6.1 Aplicación de puntos cuánticos de ZnO con tensoactivos

Una vez que se ha estudiado y caracterizado a los puntos cuánticos se decidió establecer la aplicación en tensoactivos, en el apartado anterior se verificó a partir de que concentración micelar crítica son formadas las micelas para después ejecutar la interacción prevista con las nanopartículas.

A través de los cálculos (densidad, g, etc), se determinó la cantidad de puntos cuánticos necesarios para interactuar con tensoactivos. El resultado fue: En 50 g (25 g de puntos cuánticos en agua y 25 g de tensoactivo) esto es la cantidad requerida para una medición.

Los 25 g de puntos cuánticos en agua, representan un porcentaje en peso de puntos cuánticos dispersados en agua. Se manejaron dos porcentajes, 0.1 % y 1 %. La diferencia de estos porcentajes se planteó para medir el efecto de los puntos cuánticos con los tensoactivos.

Al realizar este experimento, se inició con el tensoactivo DTAB, se preparó nuevamente una solución madre para realizar las siguientes alícuotas: 0.15 mM, 1.39 mM, 3.1 mM, 5 mM, 10.11 mM y 15.1 mM.

El porcentaje en peso de nanopartículas de ZnO al 0.2 % fue realizado de la siguiente manera: En un matraz de 50 ml, se añadió 0.0151 g de puntos cuánticos y se fue agregando agua ultra pura hasta pesar 50 g, para obtener una dispersión homogénea de los puntos cuánticos, la muestra fue sonicada por un par de minutos. Se transfieren 25 g de esta muestra en un nuevo matraz y se añaden 25 g de una concentración de tensoactivo, como se observa en la Figura 2.9.

Para realizar la interacción de los puntos cuánticos con el tensoactivo, el tensiómetro se debe de encontrar listo para usarse. Una vez que se hace la mezcla de las dos soluciones, se agita y se vierte en la caja Petri de cristal para ser medida inmediatamente.

Otro porcentaje con el que se trabajó fue al 2 % en peso, para esta ocasión se pesaron 0.1514 g de puntos cuánticos, siguiendo la misma secuencia de preparación y de medir la tensión superficial de las soluciones mencionadas anteriormente.

Para trabajar con el tensoactivo (CTAB), se empleó el mismo porcentaje en peso (0.2 % y 2 %) de puntos cuánticos realizado mediante el tensoactivo DTAB, y las concentraciones de CTAB fueron: 0.05 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.87 mM y 0.98 mM, midiendo también su tensión superficial como en los casos anteriores



Figura 2.9 Preparación de puntos cuánticos y tensoactivo.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las nanopartículas de ZnO fueron sintetizadas por el método de sol-gel a partir de acetato de zinc e hidróxido de sodio. Las síntesis fueron a 3 diferentes temperaturas y 3 variaciones de tiempo. Las nanopartículas de ZnO fueron caracterizadas por Rayos X (XRD) y a partir de estos resultados, se calculó el tamaño de cristal por la ecuación Bragg. La caracterización morfológica se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). También se realizaron caracterizaciones mediante espectroscopía de fluorescencia y absorbancia Uv-vis en líquido. Finalizando con la obtención de la concentración micelar crítica en los tensoactivos CTAB y DTAB y la medición de la tensión superficial de las mezclas de estos tensoactivos con los puntos cuánticos empleando el método Du Noüy Padday.

3.1 Caracterización de nanopartículas de zno en rayos x (xrd)

Con el fin de conocer la estructura cristalina del material sintetizado, se realizó su caracterización con Difracción de Rayos X (XRD). El programa Match! (Phase Identification from Powder Diffraction) Crystal Impact, se empleó para identificar la estructura cristalina de cada material sintetizado. Como puede observarse en la Figura 3.1, los picos del difractograma se comparan con los picos de la tarjeta del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) del programa Match. Las líneas rojas son la fase del material sintetizado de ZnO que corresponde a Zincita de acuerdo con la tarjeta No. 00-036-1451 JCPDS, las curvas azules son los resultados experimentales. Algunas de sus características de este material

son: Sistema cristalino Hexagonal, Densidad: 5.675 g/cm³, Porcentaje atómico: 50 % de O y 50 % de Zn, mostrando la ausencia de contaminantes como acetato o iones de Sodio, debido a que, en los resultados de Rayos X, no se observan picos diferentes a los señalados con las líneas rojas. Además, el material es altamente cristalino debido a que en el difractograma no se observa ruido. En la Figura 3.2 se observa mayor definición de los picos en comparación con la Figura 3.3, indicando mayor cristalinidad en las muestras sintetizadas a -3 °C.

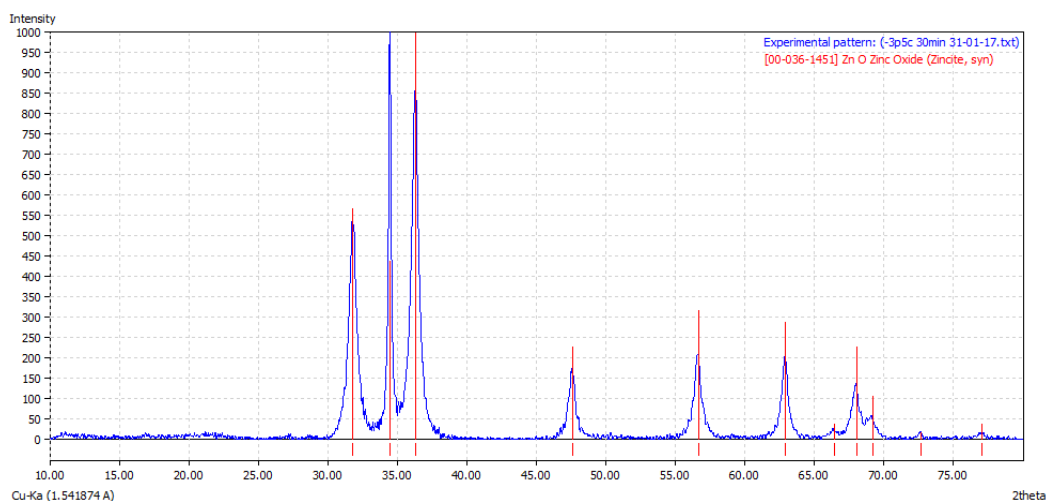


Figura 3.1 Difractograma de Rayos X de ZnO. No. de tarjeta: 00-036-1451 JCPDS.

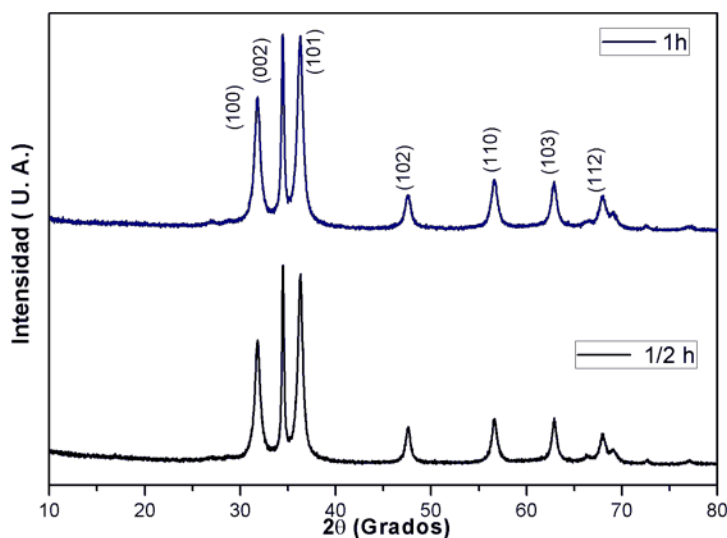


Figura 3.2 Difractograma de ZnO a -3 °C, tiempo de síntesis ½ h y 1 h.

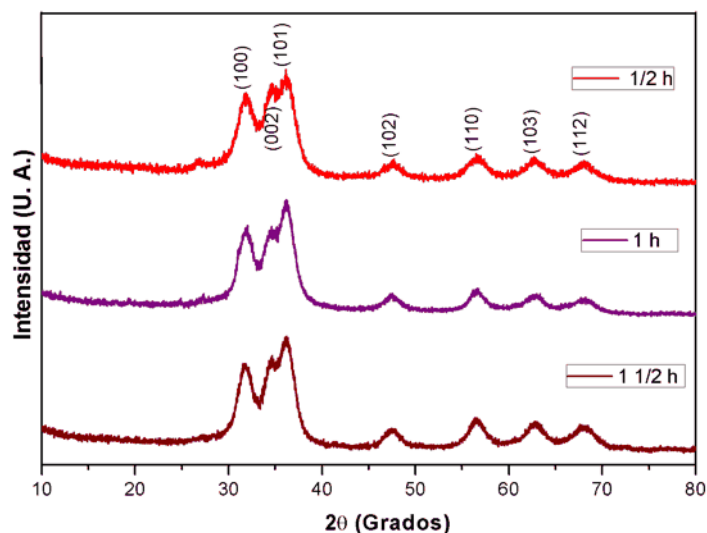


Figura 3.3 Difractograma de ZnO, sintetizado a 0 °C, con tiempo de síntesis de ½ h, 1 h y 1 ½ h.

3.1.1 Ecuación de Bragg

Para emplear la ecuación de Bragg, se calculó el ancho medio y el ángulo que indica la intensidad más alta del cuarto pico, como puede observarse en la Figura 3.4. Debido a que este se encuentra bien definido en los difractogramas analizados. Para obtener estos valores se ajustó una función gaussiana al cuarto pico en cada difractograma empleando el programa Origin Pro 8. El valor del ancho medio del pico obtenido (B_m) se convierte a radianes.

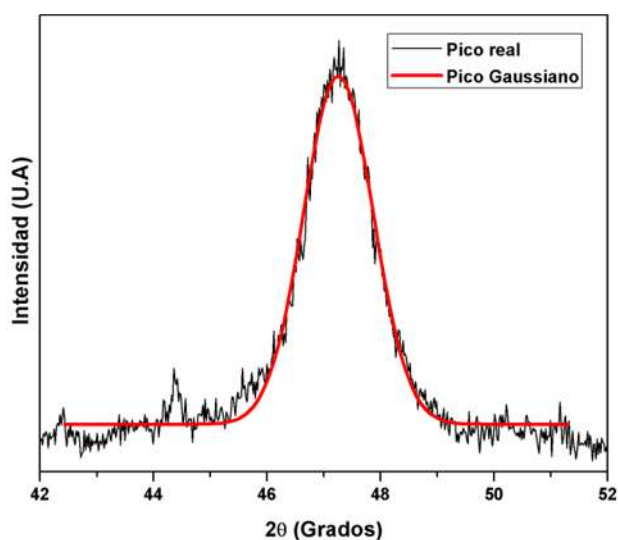


Figura 3.4 Ajuste del cuarto pico del difractograma de ZnO.

El ajuste se realizó para todas las muestras sintetizadas y los datos se sustituyen en la ecuación de Scherrer (ec. 1, sección 2.2.2.), para obtener los tamaños de cristales. El resultado fue el siguiente: Se encontró variación de tamaño del cristal para la temperatura de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ en los diferentes tiempos de síntesis. En cambio, para las temperaturas de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, los tamaños de cristal se mantuvieron a 5 nm . Sin ser afectadas por el tiempo de reacción. Se puede apreciar en la Figura 3.5.

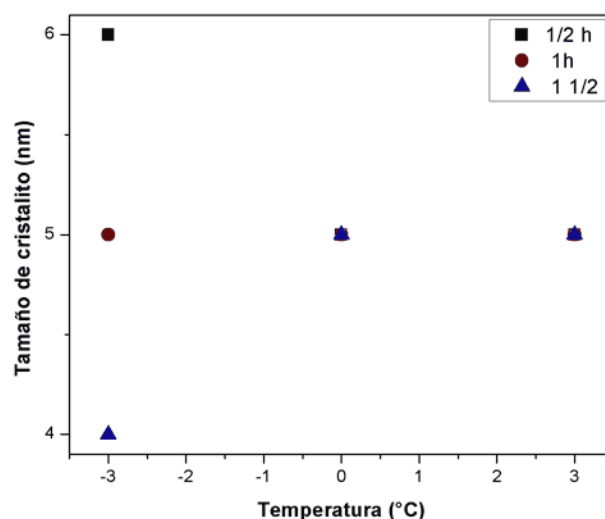


Figura 3.5 Tamaño de cristal para las diferentes muestras de ZnO.

3.2 Caracterización de nanopartículas de ZnO en microscopio electrónico de transmisión (tem)

Con el fin de conocer la morfología y el diámetro de las partículas, se realizó su caracterización en un microscopio electrónico de transmisión (TEM). En las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8 se presentan las imágenes de TEM para las temperaturas de síntesis de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Se observó que, en todas las imágenes, las nanopartículas presentan forma de esferas.

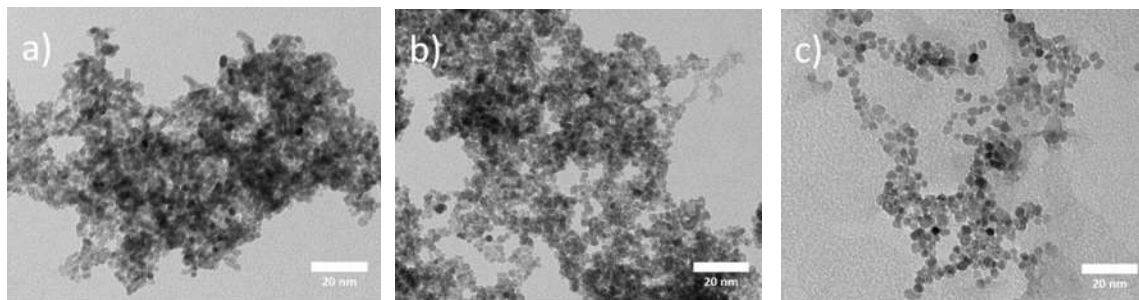


Figura 3.6 Síntesis a la temperatura de -3 °C, con diferentes tiempos de reacción, a) ½ h, b) 1 h y c) 1 ½ h.

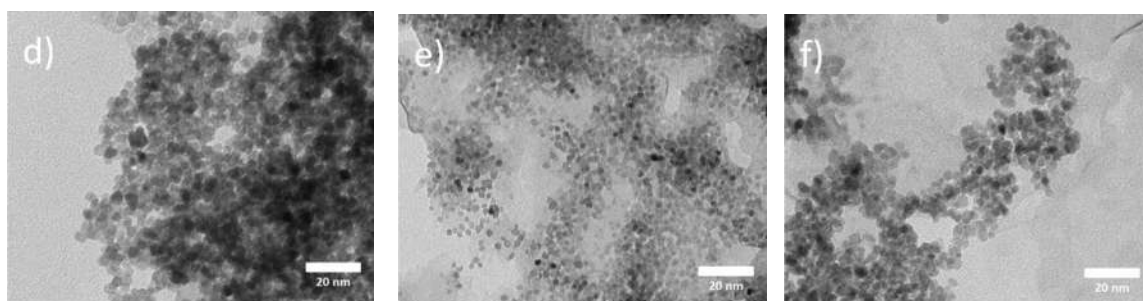


Figura 3.7 Síntesis a 0 °C, tiempos, d) ½ h, e) 1 h y f) 1 ½ h.

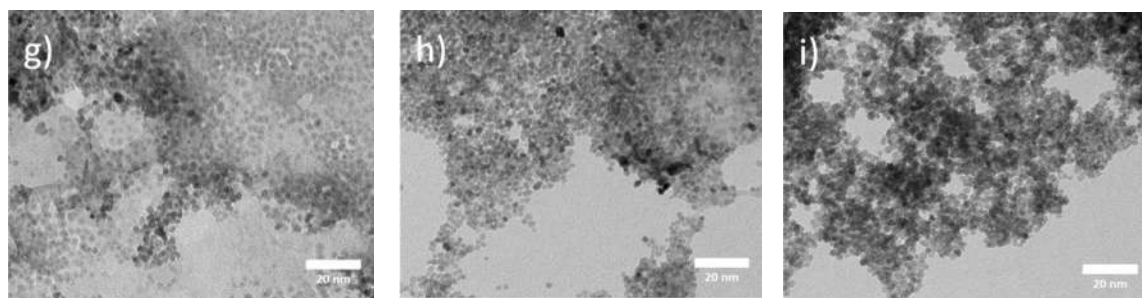


Figura 3.8 Temperatura a 3 °C, tiempos de síntesis, g) ½ h, h) 1 h, i) 1 ½ h.

La caracterización en el microscopio electrónico de transmisión se realizó para todas las temperaturas y para todos los tiempos de reacción. De las imágenes proporcionadas por el microscopio de transmisión electrónica, fueron medidas 100 partículas para cada síntesis y se graficó en un histograma, para obtener la distribución del tamaño de las partículas.

En la Figura 3.9 se presenta un histograma de los tamaños de partículas medidos correspondiente a la síntesis a $T = 3\text{ °C}$ y tiempo de reacción de ½ h. Se observa un comportamiento gaussiano de los puntos cuánticos medidos. Debido a esto se pudo corroborar que las nanopartículas de ZnO son monodispersas. Las mediciones de los tamaños de las nanopartículas de ZnO se realizaron usando el programa ImageJ 1.52a (Wayne Rasband).

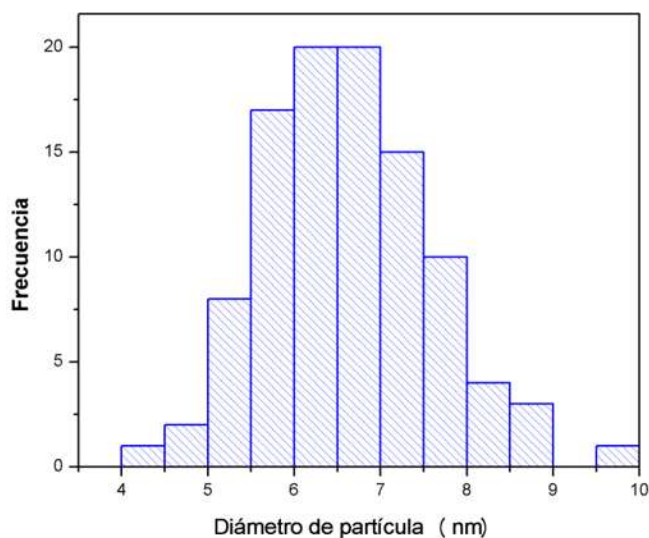


Figura 3.9 Histograma del diámetro de nanopartículas de ZnO.

Las mediciones de los tamaños de las nanopartículas caracterizadas, fueron graficadas como se observa en la Figura 3.10. Se apreció lo siguiente: Los puntos cuánticos de temperatura de -3 °C, tuvo mayor diámetro, y para el tiempo de goteo de ½ hora se obtiene un tamaño de 8 nm, mientras que para 1 h y 1 ½ h el tamaño

fue el mismo (9 nm). Para las otras dos temperaturas de síntesis, la diferencia de diámetro no se vio afectada por el tiempo de reacción, sólo en los cambios de temperatura. Las nanopartículas sintetizadas a 3 °C, tuvieron el menor diámetro, 7 nm. Al observar el tamaño de cristal y el diámetro de las nanopartículas, la diferencia de tamaño fue de 2 nm a 3 nm. Pero con tendencia de tamaño similar.

De referencia (Castillo Jáuregui, 2011) expresa: los crecimientos se dan conforme aumenta la temperatura, teniendo rangos grandes de temperatura, de 0 °C a 40 °C.

En este estudio sucede lo contrario: los rangos de temperatura son menores, por lo cual expresa que a menor temperatura sea mayor el tamaño de los puntos cuánticos.

Se puede decir que el comportamiento que puede efectuar es que, en rangos pequeños, los puntos cuánticos crecer y disminuyen. Por eso en rangos más amplios sólo es visible una ascendencia de tamaño.

Los crecimientos se dan conforme aumenta la temperatura de reacción y el tiempo no interfiere en el crecimiento de los puntos cuánticos.

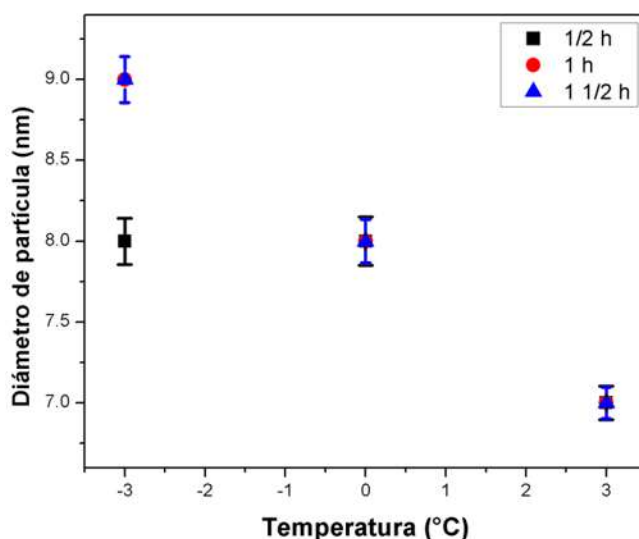


Figura 3.10 Diámetro de puntos cuánticos vs temperatura a diferentes tipos de reacción.

3.3 Determinación de banda prohibida

Los datos de los espectros de absorbancia ultravioleta-visible (Uv-vis) en líquido, muestran la diferencia de absorbancia para cada temperatura, ver Figura 3.11. A partir de estos valores, se realizaron los cálculos correspondientes para la determinación del ancho de banda prohibida.

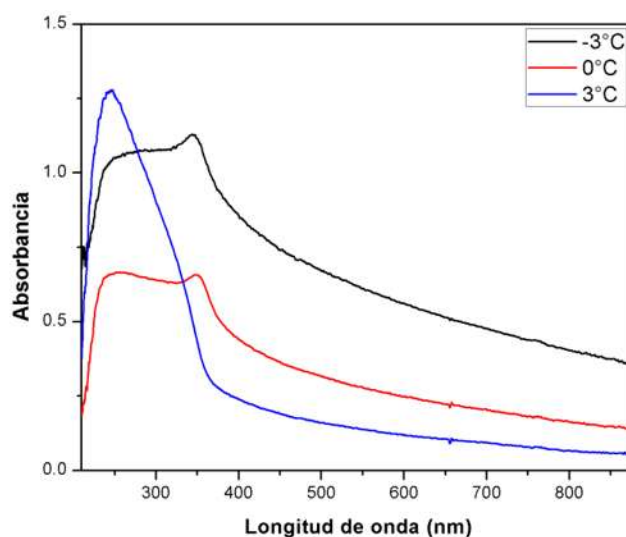


Figura 3.11 Nanopartículas de ZnO en líquido, sintetizadas a 1 h y a diferentes temperaturas.

El ancho de banda prohibida fue obtenido a partir de la ecuación de Tauc. Los cálculos realizados en base a las gráficas de la caracterización de Uv-Vis en líquido, anteriormente mencionado, se determinaron con la ecuación 2, mencionada en el capítulo 2.

Para encontrar el ancho de la banda prohibida, se trazó una recta tangente a la curva, y se encontró la intersección de ésta con el eje x, como se muestra en la

Figura 3.12, donde se aprecia el valor del ancho de la banda prohibida para las tres temperaturas, mayor de 3 eV y siendo más alta para la temperatura de 3 °C.

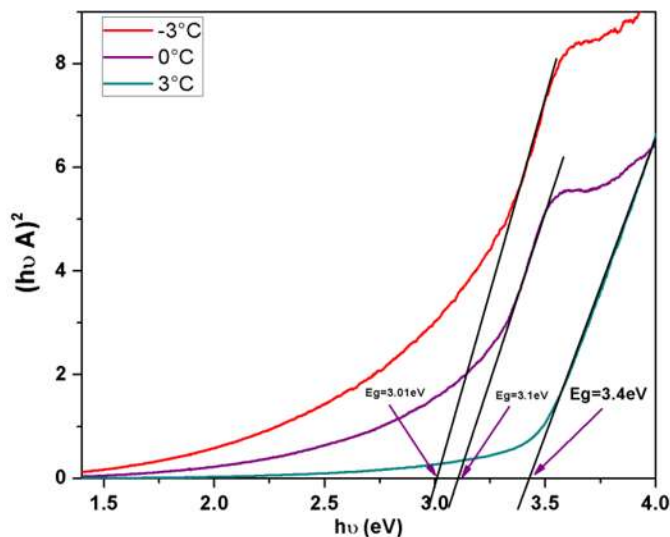


Figura 3.12 Determinación de banda ancha prohibida.

En la Figura 3.13 se muestran los valores de los anchos de banda prohibido para las diferentes temperetauras de síntesis. Se observa que conforme se incrementa la temperatura se incrementa el ancho de banda prohibida. Sin embargo, ya se había determinado que el tamaño de la partícula disminuye conforme se incrementa la temperatura. Por lo tanto, el ancho de banda prohibida se incrementó con forme disminuye el tamaño de la nanopartícula.

En la referencia (No, 1800), se indica los valores del ancho de banda prohibido para el ZnO, los cuales deben ser superiores a 3 eV. También se menciona que, si el valor de la banda prohibida crece, significa que el tamaño de las nanopartículas disminuye. Vemos que nuestras mediciones están en concordancia con estos resultados.

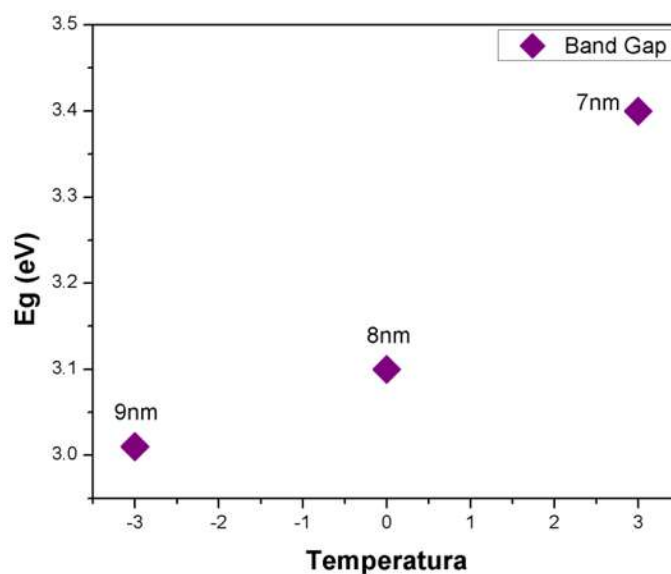


Figura 3.13 Ancho de banda prohibida para las nanopartículas sintetizadas de ZnO.

3.4 Caracterización por espectroscopia de fluorescencia

Los puntos cuánticos elegidos para la dispersión en etanol fueron aquellas con diámetro de 8 nm. (0 °C) y sus variaciones de tiempo.

3.4.1 Nanopartículas dispersadas en etanol

Con el fin de conocer las propiedades ópticas de las nanopartículas sintetizadas, se dispersó los puntos cuánticos de ZnO en etanol. La determinación de la radiación emitida por las muestras, fue analizada con espectro de emisión y de excitación.

Espectro de Emisión: Para obtener la intensidad de fluorescencia, se mantuvo una longitud de onda fija de excitación a 351 nm. Como resultado se muestra una máxima intensidad de emisión a 558 nm. de longitud de onda y las variaciones del tiempo de síntesis no afectaron el espectro de emisión de la fluorescencia (Figura 3.14).

Espectro de Excitación: Para el cual se usó una longitud de onda de emisión fija de 550 nm. En esta caracterización se obtuvo una intensidad máxima de excitación en 353 nm, nuevamente no se observa un cambio en el espectro de excitación de las muestras para los diferentes tiempos de síntesis (Figura 3.15).

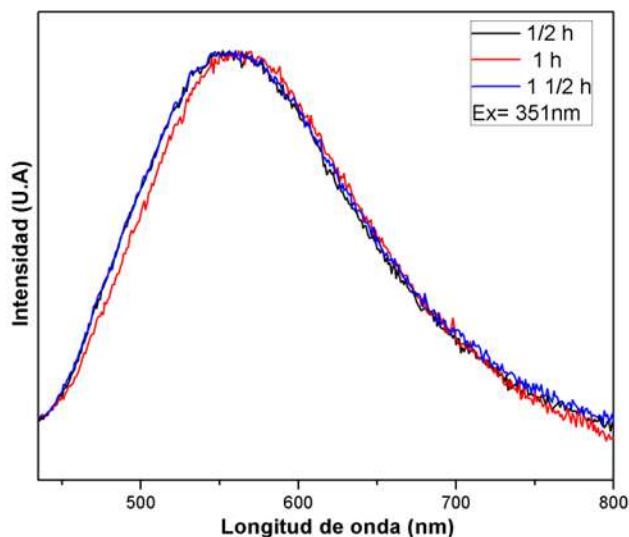


Figura 3.14 Espectro de emisión de puntos cuánticos con variaciones de tiempo de síntesis de $\frac{1}{2}$ h, 1 h y $1 \frac{1}{2}$ h, sintetizado a 0°C .

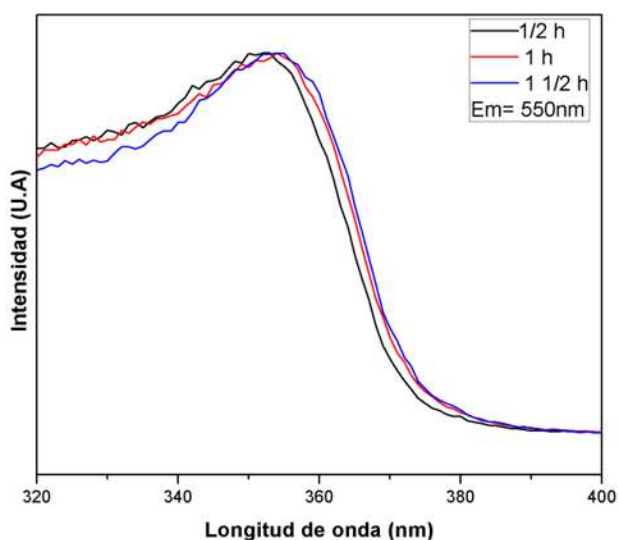


Figura 3.15 Espectro de excitación de puntos cuánticos con variaciones de tiempo de síntesis de $\frac{1}{2}$ h, 1 h y $1 \frac{1}{2}$ h, sintetizado a 0°C .

3.4.2 Recubrimiento de ods (trimetoxi (octadecil) silano) en nanopartículas de ZnO

Las nanopartículas utilizadas para esta caracterización fueron los puntos cuánticos con diámetro de 8 nm. Sintetizadas a un tiempo de ½ h. Como en el apartado anterior, la caracterización se realizó por los espectros de excitación y de emisión. En las Figura 3.16 y Figura 3.17, los datos obtenidos fueron los siguientes:

Espectro de excitación: En el espectro de excitación, se mantuvo fija la emisión en 550 nm., el máximo del espectro de excitación se encuentra en 351 nm de longitud de onda.

Espectro de emisión: Para obtener el espectro de emisión, se fijó la excitación de la muestra en 351 nm. EL máximo de fluorescencia se observó en 550 nm de longitud de onda.

Tanto en los espectros de excitación como de emisión no se observaron diferencias cuando se varió la concentración de silano que recubre la muestra.

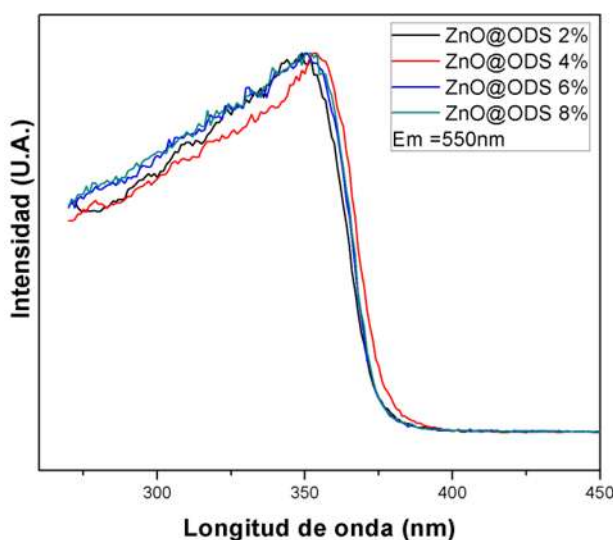


Figura 3.16 Espectro de excitación. Puntos cuánticos con recubrimiento de ODS.

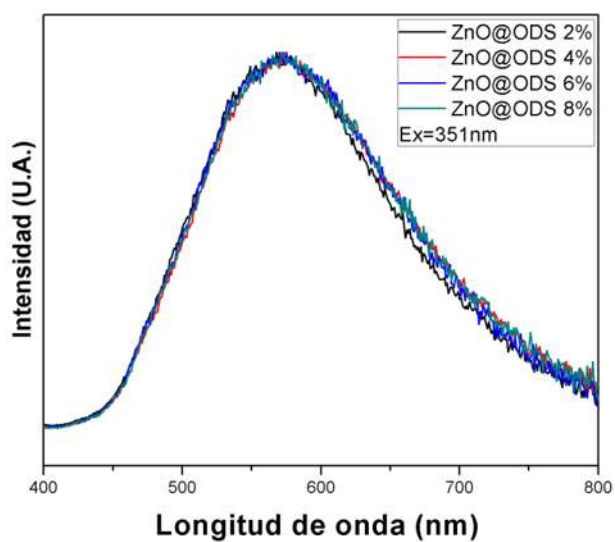


Figura 3.17 Espectro de emisión. Puntos cuánticos con recubrimiento de ODS.

En la Figura 3.18 se muestra una imagen de la fluorescencia de los puntos cuánticos de ZnO cuando es excitada con una lámpara ultravioleta (UVLS-28) a una longitud de onda de 365 nm.

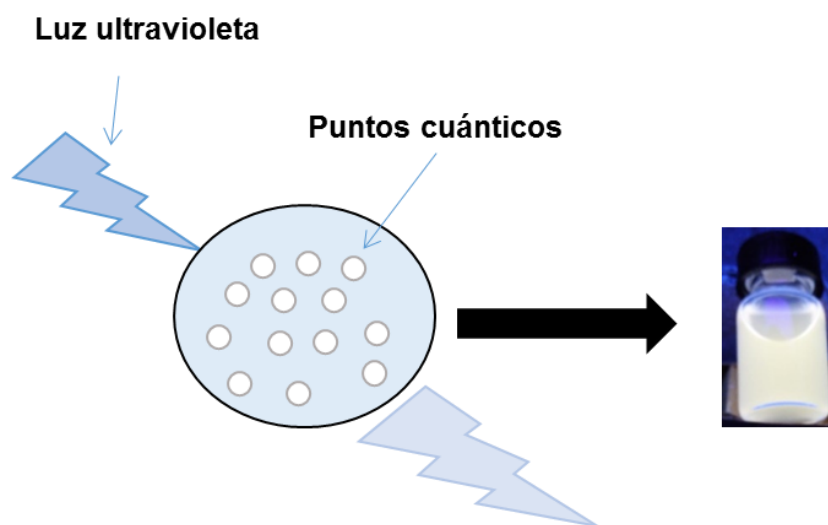


Figura 3.18 Diagrama para puntos cuánticos. Junto con la fotografía de la muestra correspondiente a una excitación con una lámpara ultravioleta.

3.5 Obtención de la CMC con el método de Du Noüy-Padday

Con el fin de estudiar la interacción de las nanopartículas de ZnO con tensoactivos, se realizaron soluciones y se midió la tensión superficial utilizando el método de du Noüy-Padday.

El primer experimento a realizar con este propósito, fue determinar la concentración micelar crítica (CMC) de dos diferentes tensoactivos: Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTAB). Dado que la CMC es un valor conocido para ambos tensoactivos, estos experimentos permiten ver si nuestro método de medición es correcto. La CMC fue determinada a partir de isotermas de tensión superficial vs concentración en solución de agua de los tensoactivos.

En la Figura 3.19 se muestra la curva de la tensión superficial como función de la concentración de DTAB. Los cálculos correspondientes para la obtención de CMC, consiste en ajustar una línea recta en la región lineal con mayor pendiente y se crea otra línea de manera horizontal para obtener el valor del eje “Y” con la que se intersecta a la otra línea hecha anteriormente.

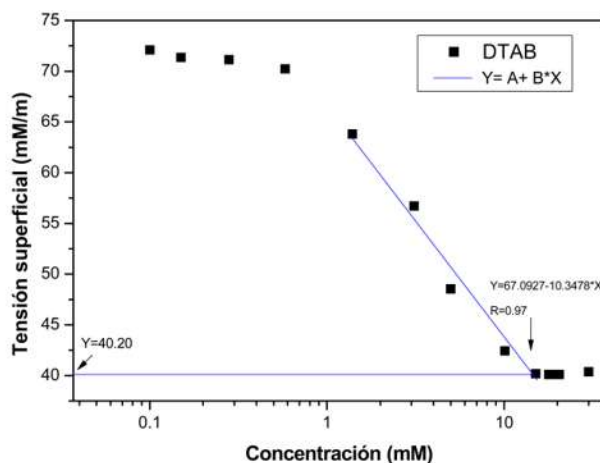


Figura 3.19 Tensión superficial como función de la concentración para tensoactivo DTAB.

Con estos datos, se obtuvo la CMC del tensoactivo DTAB:

Ecuación de la recta: $Y=67.092-10.3478*x$ y $Y=40.20$

$$40.20 - 67.092 = -10.3478*x$$

Sustituyendo "Y" en ecuación de regresión lineal, obtenemos: $x=2.6$

Aplicando exponencial al 2.6: **CMC(X)=13.50 mM.**

Datos para CTAB, realizando la misma secuencia:

$Y= 35.4388 - 14.1917*x$ y $Y=35.78$

$$\text{CMC}(X)=0.98 \text{ mM.}$$

La CMC, son los puntos en donde la tensión superficial presenta un cambio de pendiente en las isothermas. Se pudo observar a qué concentración se formaron las micelas para ambos tensoactivo, ver Figura 3.20. Los valores obtenidos coinciden con los reportados en la literatura. (Belén Reija Otero Lugo, 2007)

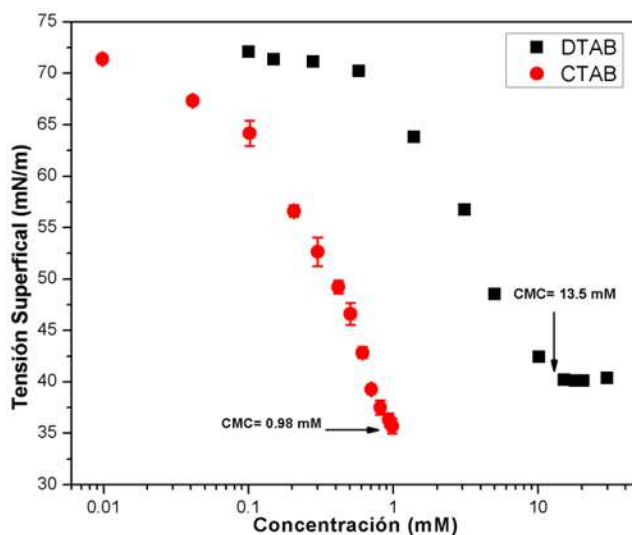


Figura 3.20 Resultado de la Concentración Micelar Crítica para ambos tensoactivos.

3.5.1 Interacción de puntos cuánticos de ZnO con tensoactivos

Al verificar que los cálculos correspondientes para la obtención de CMC fueron los correctos, se procedió a realizar experimentos para determinar la tensión superficial cuando se tiene una interacción de los tensoactivos con las nanopartículas de ZnO. Para ambos tipos de tensoactivos se procedió a preparar muestras manteniendo fija la concentración de nanopartículas y variando concentración del tensoactivo. Las concentraciones usadas de nanopartículas de ZnO fueron del 0.1 % y 1 % en peso.

El primer tensoactivo usado fue el CTAB, el cual tiene un valor de CMC de 0.98 mM. En la Figura 3.21 se muestran las curvas de tensión superficial como función de la concentración del CTAB. Para la curva de con 0.1 % en peso del ZnO se puede observar que ésta sufre un corrimiento por encima y hacia la derecha de la curva de la solución con solamente tensoactivo. En el caso de la curva con 1 % en peso del ZnO, se puede observar una disminución de la tensión superficial para concentraciones bajas de tensoactivo en comparación con los valores obtenidos para solo CTAB. Sin embargo, conforme incrementa la concentración de tensoactivo, el valor de la tensión superficial vuelve a estar por encima de los valores referentes a solo CTAB.

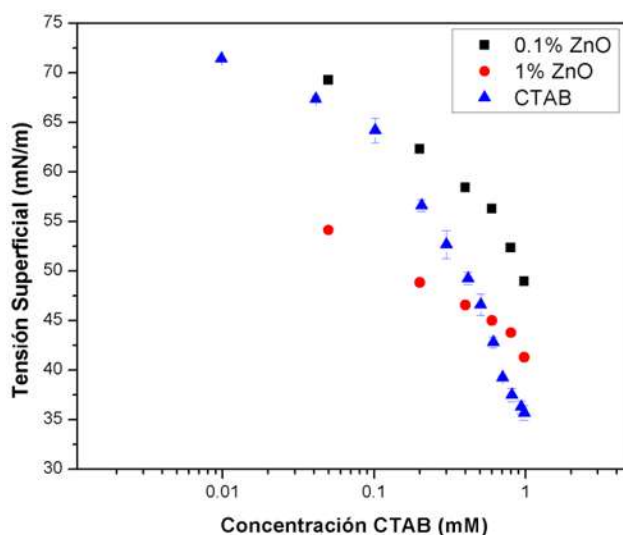


Figura 3.21 Gráfica de concentración. Tensión superficial para la mezcla de

tensoactivo CTAB y puntos cuánticos.

En la Figura 3.22 se muestra el comportamiento de la tensión superficial para las mezclas del tensoactivo DTAB con concentraciones fijas de puntos cuánticos de ZnO. La interacción del tensoactivo DTAB con las nanopartículas tuvo un comportamiento similar al tensoactivo CTAB. Para este caso, la preparación de la solución madre del tensoactivo DTAB, se realizó al doble de su concentración micelar crítica. Nuevamente podemos apreciar que la curva para el 0.1 % en peso de ZnO queda desplazada hacia la derecha de la curva de DTAB. En el caso de la curva con 1 % en peso de ZnO, a bajas concentraciones presenta menores valores de tensión superficial con respecto a solo DTAB y de igual manera como el CTAB hay un punto donde se cruzan las curvas y sus valores de tensión superficial se incrementan.

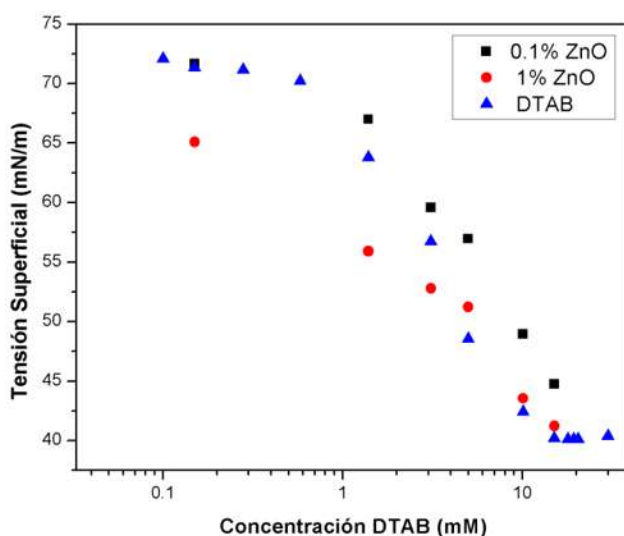


Figura 3.22 Tensión superficial de DTAB con ZnO al 0.1 % y 1 % en peso.

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- ✓ El estudio de los puntos cuánticos se ha estado incrementando en los últimos años en el área de electrónica, biomedicina, celdas solares entre otras. En la presente tesis, se prepararon puntos cuánticos de ZnO variando la temperatura de reacción y tiempo de reacción. Lo cual abrió camino para realizar diferentes caracterizaciones.
- ✓ Las diferentes caracterizaciones se realizaron para demostrar diferentes aspectos: Tipo de estructura, tamaño de partículas conforme a los tiempos y temperatura de reacción, luminiscencia de puntos cuánticos y la interacción de estos con tensoactivos catiónicos.
- ✓ De las síntesis realizadas en esta tesis se obtuvieron nanopartículas de ZnO con tamaños de partículas menores a 10 nm, logrando así la obtención de puntos cuánticos, donde el tamaño de la partícula disminuye conforme se incrementa la temperatura en un rango de -3 °C a 3 °C. Mientras que los valores obtenidos de los anchos de banda prohibida se incrementan conforme disminuye el tamaño de partícula.
- ✓ La luminiscencia de los puntos cuánticos tiene un máximo de luminiscencia en 550 nm y un valor máximo de excitación en 351 nm, estos valores se mantienen para tiempos de reacción entre ½ h y 1 ½ h y a una temperatura de 0 °C. Tampoco se observó un cambio en los máximos de excitación y emisión cuando las muestras fueron recubiertas con silano.
- ✓ Una vez realizada la caracterización de los puntos cuánticos por medio de las diferentes técnicas de espectroscopia y microscopia, se realizaron mezclas de los puntos cuánticos de ZnO con tensoactivos catiónicos. Se

observo que los valores de la tensión superficial son fuertemente afectados por la concentración de ZnO y del tensoactivo, llevando a valores que pueden ser mayores o menores con respecto a la curva de solamente tensoactivo.

TRABAJO A FUTURO

Esta investigación tiene mucho camino por seguir, iniciando con el margen de temperatura y tiempo establecido de las síntesis. Se deben realizar con temperaturas más altas y bajas para observar si se siguen formando puntos cuánticos con el método empleado.

Referente al crecimiento de las partículas, corroborar si su tamaño es uniforme y si las morfologías se mantienen.

Al ZnO no se determinó el tipo de valencia, se sabe que hay una buena interacción con los tensoactivos catiónicos. Esto puede indicar que tenga una valencia negativa pero falta demostrar si realmente es así. Saber el efecto real de los puntos cuánticos hacia los tensoactivos. Demostrar el efecto real de esta investigación.

DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

- Artículo en Microscopy Society of America 2018:
“Síntesis controlada y funcionalización de superficie de puntos cuánticos de ZnO”, agosto del 2018.
- Artículo en revista mexicana de Ingeniería Química, “Propiedades mecánicas interfaciales en equilibrio de monocapas de puntos cuántico de ZnO en la interfase aire/agua”. Aceptado en junio del 2018.
- Participación en el 1° Simposio de Materiales y 2° coloquio de investigación en materiales, obteniendo el 2° lugar. Instituto de investigaciones en metalurgia y materiales de la UMSNH. Morelia, Michoacán. Abril del 2019.

Participación en el **XXVIII International Materials Research Congress en Cancún, Quintana Roo del 18 al 23 de agosto del 2019.**

REFERENCIAS

- Wing, C. E. G. (2006). Las NANOPARTÍCULAS: pequeñas estructuras con gran potencial. *El Inin Hoy, Contacto Nuclear*, 24–29. Retrieved from <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39>
NANOPARTICULAS.pdf
- López De la Peña, H. Y., López Badillo, C. M., Múzquiz Ramos, E. M., Hernández Centeno, F., & Hernández González, M. (2016). Nanopartículas: aplicaciones actuales y futuras en la industria alimentaria. *Ciencia Cierta*, 48, 1–9.
- Barros, V. P., & Villaescusa, V. G. (2011). Puntos cuánticos: nueva aportación de la nanotecnología en investigación y medicina. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 5(1), 69–102. <https://doi.org.com>
- Harikrishnan, A. R. Dhar, Purbarun, Agnihotri, Prabhat K. Gedupudi, Sateesh, Das, Sarit K. 2017. Effects of interplay of nanoparticles, surfactants and base fluid on the surface tension of nanocolloids.
-
- Hench, L. L., & West, J. O. N. K. (1990). The Sol-Gel Process, 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
- Ouahid Hessissen, A. (2016). NANOTECNOLOGÍA Y SUS POTENCIALES APLICACIONES EN LA MICROBIOLOGÍA.
- Mariano, J. L. (2000). Dímeros de glucósidos: Una nueva familia de tensoactivos no iónicos biodegradables.
- Tejedor, A. S. (2016). No Title. Retrieved from <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-10.php>
- Granados-oliveros, G. (2016). Síntesis y caracterización de las propiedades ópticas de puntos cuánticos de CdSe y CdSe / ZnS Resumen Synthesis and characterization of optic properties of CdSe and CdSe / ZnS quantum dots. Abstract Síntese e caracterização das propriedades ópticas do pon, 57–63.
- Rodríguez, F. D. D. C. (2012). Introducción a los nanomateriales. *Lecturas*

de Ingeniería 20, 79. Retrieved from http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion a los nanomateriales.pdf

- López, Z. (2009). Nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos con directores de estructura Obtención y estudio de sus propiedades.
- Belén Reija Otero Lugo. (2007). *Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes*. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=Wx-KvSohCE0C&pg=PA53&lpg=PA53&dq=concentracion+micelar+critica+de+dtab&source=bl&ots=N7Yg22Hwce&sig=xLu3s3mGDKs5_UI5VKvArHhj13U&hl=es419&sa=X&ved=0ahUKEwjmUPnfyZ_bAhUESa0KHaZnD90Q6AEITDAF#v=onepage&q=concentracion mic
- Carrera, M. C., Romero, A. I., & Villegas, M. (2013). Obtención de la tensión superficial mediante el método de du nouy y el método de la gota pendiente, (Cmc).
- Castillo Jáuregui, L. (2011). Efecto de la temperatura de síntesis en el tamaño y ancho de banda prohibida de nanopartículas de ZnO producidas por sol-gel, 66.
- li, P. (2005). Tema 14. Microscopía electrónica 14.1., 1–6.
- PAREDES, S. (2011). Fluorescencia. *Revista De Quimica*, 2(1), 12.
- Nanopartículas: aplicaciones actuales y futuras en la industria alimentaria López De la Peña, H. Y., López Badillo, C. M., Múzquiz Ramos, E. M., Hernández Centeno, F., & Hernández González, M. (2016). Nanopartículas: aplicaciones actuales y futuras en la ciencia.
- L. M. Montes-de-Oca, and A. Hernandez-Prudencio, 2019. Interfacial mechanical properties at equilibrium of functionalized ZnO quantum dots monolayers at the air/water interface.