



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
MÉRIDA-VENEZUELA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE
OBTENIDAS POR MÉTODOS DE QUÍMICA VERDE**

www.bdigital.ula.ve

Br. Sebastián Vásquez Marín.

Tutor: Edgard Belandria.

Cotutor: Pedro Arango.

Noviembre, 2019.

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
LICENCIATURA EN FÍSICA
MÉRIDA-VENEZUELA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE
OBTENIDAS POR MÉTODOS DE QUÍMICA VERDE**

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de
Licenciado en Física**

www.bdigital.ula.ve

Br. Sebastián Vásquez Marín.

Tutor: Edgard Belandria.

Cotutor: Pedro Arango.

Noviembre, 2019

AGRADECIMIENTOS

A Dios, al universo y a cualquier ser divino que me acompaña en mi camino, en todo este proceso de convertirme en la persona que soy hoy y la que seré mañana.

A mis padres, este título es para ustedes porque para mí son el ejemplo vivo de superación y lucha, de valores y amor. Sé lo que significa para ustedes que yo sea parte de la primera generación de universitarios en la familia.

A mi hermana, que es mi mayor orgullo, la persona que me enseña cada día que la disciplina es el secreto para lograr lo que quieras en la vida.

A mi familia, por ser un pilar fundamental en mi vida y siempre estar presente en todo momento.

A la ilustre Universidad de Los Andes, con la cual mantuve una complicada relación por darme la oportunidad de formarme, de empujar las fronteras del conocimiento y sobre todo, por expandir mi mente.

A mi tutor Edgar Belandria, por brindarme esta experiencia, por vernos siempre como colegas y no solo como estudiantes, por darme la libertad para experimentar y hacer ciencia y por siempre estar ahí a pesar de los obstáculos del camino.

A cada uno de mis profesores en la carrera, por enseñarme lo que significaba la pasión y hacer lo que amas, por siempre estar ahí a pesar de la difícil situación del país, ustedes siempre llegaban con el brillo en sus ojos de saber que amaban lo que hacían, para muchos de ustedes no existía el tiempo, domingos, festivos, fechas especiales, todos los momentos eran perfectos para hacer lo que amaban, ciencia.

A mi cotutor Pedro Arango y la Universidad Nacional de Colombia, por interesarse en el proyecto y brindarme todos los recursos para hacer esto posible, en esta universidad me sentí en un hogar y viví muy lindas experiencias junto a personas increíbles.

A Yadelmira Coromoto, por ser mi ángel de la guarda en toda mi carrera, por siempre estar ahí como una madre, escuchando y apoyándome, en todo este proceso, mucho de este logro se lo debo a ella.

A todos los amigos y personas que estuvieron ahí a lo largo de esta travesía, muchas personas que, con sus palabras, su apoyo, sus buenas vibras me ayudaron a continuar, gracias totales.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	17
1. CAPÍTULO 1. EL PROBLEMA	19
1.1 Planteamiento del problema.....	19
1.2 Formulación del problema.....	20
1.3 Delimitación del problema	20
1.4 Objetivos	21
1.4.1 Objetivo general.....	21
1.4.2 Objetivos específicos.....	21
2. CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	22
2.1 Nanopartículas.....	22
2.1.1 Definición.....	22
2.1.2 Nanoescala.....	22
2.1.3 Clasificación de las nanopartículas.....	23
2.1.4 Nacimiento de la nanociencia.....	24
2.1.5 Breve reseña histórica de las nanopartículas	26
2.1.6 Propiedades de las nanopartículas.....	30
2.1.7 Síntesis de las nanopartículas.....	35
2.2 Química verde.....	37
2.2.1 Definición de la química verde.....	37
2.2.2 Historia de la química verde	37
2.2.3 Principios de la química verde.....	40
2.2.4 Uso de la química verde	44

2.3	Caracterización	45
2.3.1	Espectrofotómetro UV-VIS.....	45
2.3.2	Difracción de rayos X.....	50
2.3.3	Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier.....	53
2.3.4	Microscopio electrónico de barrido	55
2.4	Cobre	56
2.5	Antecedentes	58
3.	CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	61
3.1	Materiales y métodos	61
3.1.1	Tipo de estudio	61
3.1.2	Materiales	61
3.1.3	Extracción de la materia orgánica.....	61
3.1.4	Extracción soxhlet.....	62
3.1.5	Preparación y extracción de la piña (ananas comosus)	64
3.1.6	Antioxidantes	65
3.1.7	Preparación y extracción del eucalipto (Eucalyptus melliodora)	75
3.1.8	Preparación y extracción del ajonjolí (Sesamum indicum).....	76
3.1.9	Preparación y extracción del aguacate (Persea americana)	77
3.2	Síntesis de las nanopartículas de cobre.....	78
3.2.1	Síntesis de nanopartículas de cobre usando materia orgánica como agente de reducción y estabilización.....	79
3.2.2	Síntesis de nanopartículas de cobre usando materia orgánica como agente de estabilización.....	80
3.2.3	Síntesis de nanopartículas de cobre usando materia orgánica como agente de reducción.....	81

3.2.4	Tratamiento de las soluciones con nanopartículas.....	82
4.	CAPÍTULO 4. RESULTADOS	83
4.1	Espectroscopia UV-Vis.....	83
4.1.1	Blanco de sulfato de cobre pentahidratado.....	83
4.1.2	Eucalipto tanto como agente reductor y estabilizante.....	85
4.1.3	Eucalipto como agente estabilizante	86
4.1.4	Eucalipto como agente reductor	86
4.1.5	Piña como agente reductor y estabilizante	87
4.1.6	Piña como agente estabilizante	88
4.1.7	Piña como agente reductor.....	89
4.1.8	Ajonjolí como agente reductor y estabilizante.....	90
4.1.9	Ajonjolí como agente estabilizante	91
4.1.10	Ajonjolí como agente reductor.....	92
4.1.11	Aguacate como agente reductor y estabilizante.....	93
4.1.12	Aguacate como agente estabilizante.....	94
4.1.13	Aguacate como agente reductor.....	95
4.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	96
4.2.1	Eucalipto como agente reductor y estabilizante.....	96
4.2.2	Eucalipto como agente estabilizante	97
4.2.3	Eucalipto como agente reductor	98
4.2.4	Extracto de eucalipto	99
4.2.5	Piña como agente reductor y estabilizante	100
4.2.6	Piña como agente estabilizante.....	101
4.2.7	Piña como agente reductor.....	102

4.2.8	Extracto de piña.....	103
4.2.9	Ajonjolí como agente reductor y estabilizante.....	104
4.2.10	Ajonjolí como agente reductor.....	106
4.2.11	Extracto ajonjolí.....	107
4.2.12	Extracto aguacate.....	109
4.3	Difracción de rayos X.....	110
4.3.1	Patrón de XRD de muestra de cobre.....	110
4.3.2	Patrón de XRD de muestra de óxido de cobre.....	111
4.3.3	Patrón de XRD de eucalipto como agente reductor y estabilizante.....	113
4.3.4	Patrón de XRD de eucalipto como agente estabilizante.....	114
4.3.5	Patrón de XRD de eucalipto como agente reductor.....	115
4.3.6	Patrón de XRD de piña como agente reductor y estabilizante.....	115
4.3.7	Patrón de XRD de piña como agente estabilizante.....	116
4.3.8	Patrón de XRD de piña como agente reductor.....	117
4.3.9	Patrón de XRD de aguacate como agente reductor y estabilizante.....	118
4.3.10	Patrón de XRD de aguacate como agente estabilizante.....	119
4.3.11	Patrón de XRD de aguacate como agente reductor.....	120
4.4	Análisis microscopio electrónico de barrido SEM.....	121
4.4.1	Imágenes SEM piña como agente reductor y estabilizante.....	122
4.4.2	Imágenes SEM piña como agente estabilizante.....	124
4.4.3	Imágenes SEM piña como agente reductor.....	127
4.4.4	Imágenes SEM eucalipto como agente reductor y estabilizante.....	131
4.4.5	Imágenes SEM eucalipto como agente estabilizante.....	134
4.4.6	Imágenes SEM eucalipto como agente reductor.....	138

4.4.7	Imágenes SEM aguacate como agente reductor y estabilizante	142
4.4.8	Imágenes SEM aguacate como agente estabilizante	146
4.4.9	Imágenes SEM aguacate como agente reductor	150
5.	CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN	154
6.	CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	159
7.	CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES	160
8.	REFERENCIAS.....	161

www.bdigital.ula.ve

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Escala de las cosas tomado de National Nanotechnology Initiative	23
Figura 2. El físico Richard Feynman, el padre de la nanotecnología.....	25
Figura 3. La copa de Licorgo en el museo Británico, iluminada desde el exterior (izquierda) y desde el interior (derecha).....	27
Figura 4. Sable de damasco que contiene nanotubos de carbono y cementita a nano escala.....	28
Figura 5. “Rubí” coloide de oro	28
Figura 6. IBM escrito con 35 átomos de xenón	29
Figura 7. Simulación por computadora de un electrón en movimiento a través de un cable que tiene un diámetro en el rango de la nanoescala	31
Figura 8. Colores que toma una suspensión coloidal de nanopartículas de plata de diversos tamaños <30nm y formas (esfera, varilla, triángulo, galleta en diferentes proporciones)	32
Figura 9. Colores de nano partículas de oro y plata en una vidriera según su tamaño y forma	33
Figura 10. Colores de nanopartículas de oro y plata en una vidriera según su tamaño y forma	33
Figura 11. Demostración ilustrada del incremento en el área superficial debido a los materiales nanoestructurados	34
Figura 12. Variación del % de átomos interiores/átomos en superficie con el tamaño de la nanopartícula.....	35
Figura 13. Gráfico de una onda sinusoidal que muestra tres pares de puntos correspondientes entre los cuales se puede medir la longitud de onda.....	46
Figura 14. Espectro electromagnético	47
Figura 15. Transiciones moleculares posibles.....	49

Figura 16. Partes del espectrofotómetro.....	50
Figura 17. Demostración de la Ley de Bragg	52
Figura 18. Representación de un espectrofotómetro infrarrojo.....	54
Figura 19. Extractor soxhlet.....	64
Figura 20. Representación de la estructura química del ácido ascórbico.....	68
Figura 21. Proceso de donación de electrones de la vitamina C.....	69
Figura 22. Representación de la estructura química del fenol.....	70
Figura 23. Estructura básica del flavonoide.....	73
Figura 24. Blanco de sulfato de cobre pentahidratado	83
Figura 25. Espectro UV-Vis eucalipto como agente reductor y estabilizante.....	85
Figura 26. Espectro UV-Vis eucalipto como agente estabilizante	86
Figura 27. Espectro UV-Vis eucalipto como agente reductor	87
Figura 28. Espectro UV-Vis piña como agente reductor y estabilizante	88
Figura 29. Espectro UV-Vis piña como agente estabilizante	89
Figura 30. Espectro UV-Vis piña como agente reductor.....	90
Figura 31. Espectro UV-Vis Ajonjolí como agente reductor y estabilizante	91
Figura 32. Espectro UV-Vis Ajonjolí como agente estabilizante	92
Figura 33. Espectro UV-Vis Ajonjolí como agente reductor.....	93
Figura 34. Espectro UV-Vis Aguacate como agente reductor y estabilizante.....	94
Figura 35. Espectro UV-Vis Aguacate como agente estabilizante.....	95
Figura 36. Espectro UV-Vis Aguacate como agente reductor	96
Figura 37. Espectro FTIR Eucalipto como agente reductor y estabilizante	97
Figura 38. Espectro FTIR Eucalipto como agente estabilizante	98

Figura 39. Espectro FTIR Eucalipto como agente reductor.....	99
Figura 40. Espectro FTIR Extracto de Eucalipto.....	100
Figura 41. Espectro FTIR Piña como agente reductor y estabilizante.....	101
Figura 42. Espectro FTIR Piña como agente estabilizante.....	102
Figura 43. Espectro FTIR Piña como agente reductor	103
Figura 44. Espectro FTIR extracto de piña.....	104
Figura 45. Espectro FTIR ajonjolí como agente reductor y estabilizante.....	105
Figura 46. Espectro FTIR ajonjolí como agente estabilizante.....	106
Figura 47. Espectro FTIR ajonjolí como agente reductor	107
Figura 48. Espectro FTIR Extracto ajonjolí.....	108
Figura 49. Espectro FTIR Extracto aguacate.....	110
Figura 50. Muestra del espectro XRD cobre.....	111
Figura 51. Muestra del espectro XRD oxido de cobre,.....	112
Figura 52. Espectro XRD donde se utilizó eucalipto como agente reductor y estabilizante	113
Figura 53. Espectro XRD donde se utilizó eucalipto como agente estabilizante	114
Figura 54. Espectro XRD donde se utilizó eucalipto como agente reductor.....	115
Figura 55. Espectro XRD donde se utilizó piña como agente reductor y estabilizante	116
Figura 56. Espectro XRD donde se utilizó piña como agente estabilizante.....	117
Figura 57. Espectro XRD donde se utilizó piña como agente reductor	118
Figura 58. Espectro XRD donde se utilizó aguacate como agente reductor y estabilizante	119
Figura 59. Espectro XRD donde se utilizó aguacate como agente estabilizante	120

Figura 60. Espectro XRD donde se utilizó aguacate como agente reductor.....	121
Figura 61. Imagen SEM piña como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 50x.....	122
Figura 62. Imagen SEM piña como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 500x.....	123
Figura 63. Imagen SEM piña como agente estabilizante con una magnificación de 500x.....	124
Figura 64. Imagen SEM piña como agente estabilizante con una magnificación de 20000x.....	125
Figura 65. Distribución de tamaño de nanopartículas para piña como agente estabilizante	126
Figura 66. Imagen SEM piña como agente reductor con una magnificación de 500x	127
Figura 67. Imagen SEM piña como agente reductor con una magnificación de 5000x	128
Figura 68. Imagen SEM piña como agente reductor con una magnificación de 20000x.....	129
Figura 69. Distribución de tamaño de nanopartículas para piña como agente reductor	130
Figura 70. Imagen SEM eucalipto como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 500x.....	131
Figura 71. Imagen SEM eucalipto como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 5000x.....	132
Figura 72. Imagen SEM eucalipto como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 20000x.....	133

Figura 73. Imagen SEM eucalipto como agente estabilizante con una magnificación de 500x.....	134
Figura 74. Imagen SEM eucalipto como agente estabilizante con una magnificación de 5000x.....	135
Figura 75. Imagen SEM eucalipto como agente estabilizante con una magnificación de 20000x.....	136
Figura 76. Distribución de tamaño de nanopartículas para el eucalipto como agente estabilizante	137
Figura 77. Imagen SEM eucalipto como agente reductor con una magnificación de 500x.....	138
Figura 78. Imagen SEM eucalipto como agente reductor con una magnificación de 5000x.....	139
Figura 79. Imagen SEM eucalipto como agente reductor con una magnificación de 20000x.....	140
Figura 80. Distribución de tamaño de nanopartículas para el eucalipto como agente reductor	141
Figura 81. Imagen SEM aguacate como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 500x.....	142
Figura 82. Imagen SEM aguacate como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 5000x.....	143
Figura 83. Imagen SEM aguacate como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 20000x.....	144
Figura 84. Distribución de tamaño de nanopartículas para el aguacate como agente reductor y estabilizante.....	145
Figura 85. Imagen SEM aguacate como agente estabilizante con una magnificación de 514x.....	146

Figura 86. Imagen SEM aguacate como agente estabilizante con una magnificación de 5000x.....	147
Figura 87. Imagen SEM aguacate como agente estabilizante con una magnificación de 20000x.....	148
Figura 88. Distribución de tamaño de nanopartículas para el aguacate como agente estabilizante	149
Figura 89. Imagen SEM aguacate como agente reductor con una magnificación de 500x.....	150
Figura 90. Imagen SEM aguacate como agente reductor con una magnificación de 5000x.....	151
Figura 91. Imagen SEM aguacate como agente reductor con una magnificación de 20000x.....	152
Figura 92. Distribución de tamaño de nanopartículas para el aguacate como agente reductor	153

www.bdigital.ula.ve

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del cobre	57
Tabla 2. Propiedades químicas del cobre	58
Tabla 3. Muestra de cobre PDF#892838	111
Tabla 4. Muestra de cobre PDF#895898	112
Tabla 5. Patrón XRD eucalipto como agente reductor y estabilizante	114
Tabla 6. Patrón XRD piña como agente reductor y estabilizante.....	117
Tabla 7. Patrón XRD aguacate como agente reductor y estabilizante.....	120

www.bdigital.ula.ve

INTRODUCCIÓN

En términos generales la presente investigación versa en torno a cómo sintetizar nanopartículas de cobre agregándole una variación de química verde para ser más amigables con el ambiente, en línea con los ideales propios del siglo XXI. El proceso de síntesis de dichas nanopartículas mediante el método coloidal se realizó desde distintos ángulos y se hicieron variaciones en cada etapa para poner a prueba diferentes hipótesis, entre ellas la efectividad de distintos elementos orgánicos tales como el aguacate, la piña, el ajonjolí y el eucalipto.

Una de las principales características de las nanopartículas consiste en que prometen ser la solución a muchos problemas de la humanidad, algunos de los cuales ni siquiera existen. Tienen el potencial de entrar en cualquier área imaginada, dado que a tales escalas la naturaleza de los compuestos es diferente y ello abre un universo nuevo de posibilidades.

Entre sus campos más prometedores está el área de la medicina, pues el avance en fármacos, biosensores y tratamientos por medio de esta tecnología podría permitir que se erradiquen enfermedades que en la actualidad cobran muchas vidas. También contribuye en la industria, puesto que los catalizadores a base de nanopartículas prometen mejorar la eficiencia en todos los procesos de producción, además de que abren las puertas a mejores sistemas de tratamientos para contaminantes, de manera que se podrá llegar a revertir el daño ambiental causado al planeta.

Ahora bien, esta investigación se realizó en primera medida debido al interés de que el país no se quede rezagado en este tema tan importante sobre el que muchos países llevan años haciendo cuantiosas inversiones. En segunda medida, por un interés académico de expandir esta área del conocimiento y demostrar que se pueden lograr avances científicos e industriales mientras se tiene conciencia del planeta en el que habitamos.

En cuanto al método científico utilizado, se debe decir que este trabajo establece una serie de hipótesis y propuestas bajo la finalidad de lograr la síntesis de nanopartículas mediante química verde, utilizando elementos orgánicos distintos, aguacate, ajonjolí, piña y eucalipto.

Una vez obtenidas las muestras provenientes del proceso de síntesis se procedió a su caracterización mediante cuatro técnicas: el primero fue el espectrofotómetro UV-Vis, que busca el plasmón de resonancia del cobre o de alguno de sus derivados; el segundo fue el espectrofotómetro por transformada de Fourier, que busca identificar ciertos compuestos en las muestras, los cuales ya han sido identificados como fundamentales para el proceso de síntesis en química verde; el tercero fue la difracción de rayos X, con la que se busca saber cuál es la composición de cada muestra, si realmente es cobre, algún derivado de este u otro material, y por último, imágenes de un microscopio electrónico de barrido para observar claramente la presencia o no de nanopartículas.

Se debe entender que cada etapa de caracterización va arrojando solo una parte del rompecabezas, en el que se necesitará la mayor cantidad de piezas posibles para poder ver el panorama completo, en este caso, la existencia de nanopartículas de cobre, y luego presentar su respectiva caracterización.

CAPÍTULO 1. EL PROBLEMA

1.1 Planteamiento del problema

La llegada de las nanopartículas ha revolucionado todos los aspectos de la vida del ser humano desde áreas fundamentales como la física, la química, la biología, hasta áreas específicas mucho más aplicadas como la agricultura, la medicina, el sector automotriz y cualquier otra que se pueda imaginar.

En ese orden de ideas, muchos países han descubierto su importancia a nivel científico, militar e industrial, por eso han creado centros de investigación en dicha materia y han invertido grandes sumas de dinero para estos fines, entre estas la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos; solo en el 2012 ese país invirtió 3.7 billones de dólares para el NNI, la Unión Europea invirtió 1.2 billones de dólares y Japón invirtió 750 millones de dólares (Daily Star., 2012). El NNI ha recibido más de 25 billones de dólares desde su creación en 2001 (National Nanotechnology Initiative., 2018), lo cual demuestra la relevancia que ha recobrado este campo.

Las nanopartículas se definen por el prefijo “nano”, por lo que se entienden como todas aquellas partículas cuyo tamaño está en el orden de los nanómetros, esto es, una mil millonésima parte de un metro ($1nm = 1x 10^{-9}m$) (Lárez; Koteich & López., 2015). Existen diversas maneras de clasificarlas, de acuerdo con su diámetro, entonces pueden ser ultrafinas, finas o gruesas (U.S. Environmental Protection Agency., 2018); de acuerdo con el compuesto en las que se basan, sea carbón, metales o dendrímeros; y de acuerdo con las diferentes formas que podría tener.

Luego de tener claridad respecto a lo anterior, el siguiente paso es establecer qué tipo de nanopartícula se habrá de sintetizar y mediante qué proceso, en este caso se utilizó sulfato de cobre, en vista de que este material es económico, fácil de conseguir, antimicrobiano y antibacteriano (Antimicrobial Copper., 2015), (Michels; Noyce y Keevil., 2009). Después se debe establecer el tipo de síntesis a utilizar dentro de los muchos tipos de procesos que existen para crear nanopartículas, tales

como ultrasonido, láser, deposición química de vapor, sol-gel, de autoensamblado, microondas, química verde, que fue el elegido en este estudio en particular.

La química verde es una forma de hacer química enfocada en proteger el medio ambiente, utilizar menos productos tóxicos, aumentar la eficiencia y dejar menos residuos que puedan ser dañinos. Bajo esta idea se basa en 12 principios y hoy es considerada la química del siglo XXI (Mestres, 2013). En la presente investigación se utilizó este método para sintetizar las nanopartículas de cobre a razón de que es amigable con el medio ambiente, tiene un precio asequible, es sencillo y permite utilizar materiales de uso común (en este caso piña, eucalipto, aguacate y ajonjolí).

Finalmente, después de tener las nanopartículas de cobre mediante la síntesis en química verde se buscó caracterizar dichas nanopartículas a fin de saber qué tamaño, forma u otras propiedades pudieran tener, para ello se utilizó difracción de rayos x, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, microscopio electrónico de barrido y otros métodos de caracterización que se consideraron necesarios.

1.2 Formulación del problema

¿Es posible sintetizar nanopartículas de cobre usando métodos de química verde y posteriormente caracterizarlas?

1.3 Delimitación del problema

Sintetización de nanopartículas de cobre utilizando sulfato de cobre mediante un proceso de química verde donde se usará *ananas comosus* (piña), *Eucalyptus melliodora* (eucalipto), *Sesamum indicum* (ajonjolí) y *Persea americana* (aguacate) como agentes de reducción y/o estabilización.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de cobre por un método de química verde.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de cobre por un método de química verde utilizando *ananas comosus*.
2. Sintetizar nanopartículas de cobre por un método de química verde utilizando *Eucalyptus melliodora*.
3. Sintetizar nanopartículas de cobre por un método de química verde utilizando *Sesamum indicum*.
4. Sintetizar nanopartículas de cobre por un método de química verde utilizando *Persea americana*.
5. Caracterizar las nanopartículas de cobre mediante espectroscopia UV-Vis.
6. Caracterizar las nanopartículas de cobre mediante difracción de rayos X.
7. Caracterizar las nanopartículas de cobre mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
8. Caracterizar las nanopartículas de cobre mediante microscopio electrónico de barrido.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Nanopartículas

2.1.1 Definición

El prefijo “nano” indica la escala métrica que un determinado número de partículas posee, en este caso son aquellas que están en el orden de los nanómetros, una escala de longitud que es la mil millonésima parte de un metro ($1nm = 1 \times 10^{-9}m$). Para poner estos datos en contexto respecto a cuán pequeñas son, se puede decir que un nanómetro es aproximadamente la longitud de dos o tres átomos metálicos colocados en fila, o bien, una docena de átomos de hidrógeno arreglados de la misma manera (Lárez, Koteich y López, 2015).

2.1.2 Nanoescala

Una escala atómica no es la mejor referencia para imaginar el tamaño de las nanopartículas, sin embargo, ejemplos tales como una cadena de ADN, que tiene un diámetro de solo 2,5 nm, un cabello humano, que tiene entre 80 mil y 100 mil nm de grosor. Para mayor ilustración se presenta la Figura 1, en la que se muestra claramente cómo son esas relaciones existentes (National Nanotechnology Initiative., 2018a).



Figura 1. Escala de las cosas tomado de National Nanotechnology Initiative

Fuente: (National Nanotechnology Initiative. [NNI], 2018b)

2.1.3 Clasificación de las nanopartículas

Debido a que el mundo de las nanopartículas es amplio y extenso y además aún no está estandarizado existen muchas maneras de clasificarlas; una de esas formas es su rango de tamaño, sin embargo, se han utilizado otros criterios para cumplir con este objetivo. Por su parte, la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos o EPA (según sus siglas en inglés) decidió hacerlo según su diámetro, de tal manera que las menores a 100 nm se consideran partículas ultrafinas, las que

van de 100 nm a 2 500 nm se llaman finas y las de 2 500 a 10 000 gruesas (U.S. Environmental Protection Agency, 2018).

Ahora bien, las nanopartículas están en todos lados, en la medida en que es posible encontrarlas tanto en la naturaleza misma, como en diferentes ambientes, de lo cual un ejemplo son los nanocristales de sal encontrados en el aire del mar (Hett., 2004). Así pues, una forma de clasificarlas es según su procedencia, ya sean naturales o artificiales o producidas por el ser humano; también se pueden clasificar de acuerdo con su composición y en este caso pueden ser de los siguientes tres tipos:

- Basadas en carbono. Generalmente con formas esféricas o tubulares, su principal característica es el bajo peso, la dureza y la elasticidad.
- Basadas en metales. Todos aquellos compuestos por metales (oro, plata, cobre) u óxidos metálicos que poseen como características ser catalizadores y transistores de un electrón.
- Dendrímeros. Son polímeros contruidos por estructuras ramificadas en escala nanométrica.

Asimismo, pueden clasificarse dependiendo del compuesto del que estén hechas, en correspondencia con la dimensionalidad de la nanopartícula obtenida; estas pueden ser:

- Nanopartículas de una dimensión. Películas delgadas utilizadas en sistemas ópticos, paneles solares y sistemas de fibra óptica.
- Nanopartículas de dos dimensiones. Nanotubos de carbono.
- Nanopartículas de tres dimensiones. Dendrímeros y fullerenos (Bhatia., 2016).

2.1.4 Nacimiento de la nanociencia

Es importante saber que las ideas acerca de la existencia de nanopartículas y de una nanociencia fueron presentadas originalmente por Richard Feynman (ver Figura 2) en el año 1959, en un artículo para el California Institute of Technology

(CalTech) llamado "There's Plenty of Room at the Bottom". En este artículo Feynman (1959) propuso que las pequeñas escalas serían un gran campo para la física y otras áreas, al tiempo que se preguntaba la razón de que en ese momento no se hubieran escrito los 24 volúmenes de la enciclopedia británica en la cabeza de un alfiler. Este científico propuso además la idea de miniaturizar diferentes elementos, como los carros, motores y computadores; expresó los avances que se tendrían en áreas como la biología y la química si se tuviera la capacidad de observar objetos cada vez más pequeños. Sin duda este fue un artículo bastante avanzado para su época, en el que planteó los retos asociados a trabajar en una nueva escala como las fuerzas de Van der Waals, la forma en que actúa el magnetismo y lo despreciable que es la gravedad a una escala atómica o cercana a esta (Feynman, 1959).

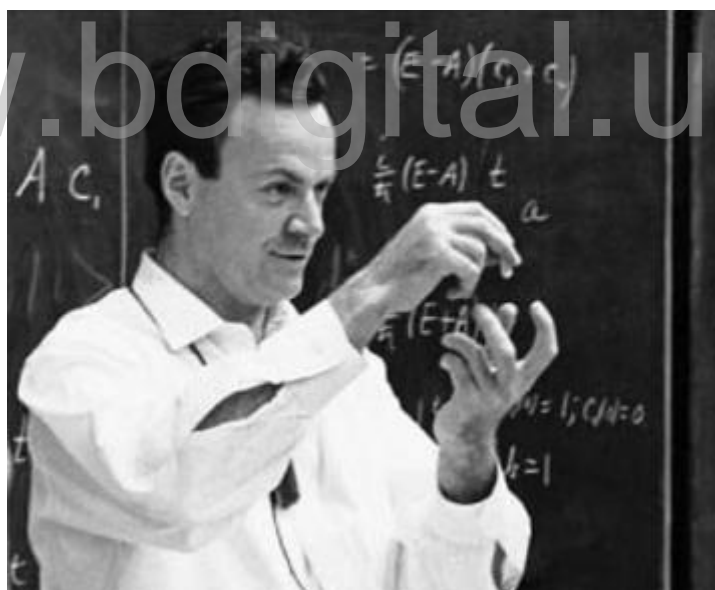


Figura 2. El físico Richard Feynman, el padre de la nanotecnología

Fuente: (National Nanotechnology Initiative. [NNI], 2018c)

Pese a que Richard Feynman propuso este nuevo campo de la física, durante los siguientes años y décadas las nanopartículas fueron llamadas partículas ultrafinas. Durante la década de los 70 y 80 en Estados Unidos se hicieron estudios con partículas metálicas en escala nanométrica en aras de estudiar sus propiedades ópticas, no obstante, fue en los años 90 cuando se popularizó el término nanopartícula, que inclusive el mismo autor 20 años después usó para referirse a las partículas en la escala nanométrica (Granqvist, Buhrman, Wyns & Sievers, 1976, Kiss, Söderlund, Niklasson & Granqvist, 1999).

2.1.5 Breve reseña histórica de las nanopartículas

Cabe destacar que si bien las nanopartículas se encuentran en la naturaleza la nanotecnología es un campo de desarrollo moderno; pese a ello, los antepasados humanos fueron capaces de utilizarlas y aunque no entendían el proceso físico involucrado aprovechaban sus propiedades. Uno de los casos más interesantes es la copa de Licurgo (ver Figura 3), que data de Roma en el siglo IV, en donde los artesanos sin saberlo agregaron nanopartículas de oro (aproximadamente 40 partes por millón) al vidrio formando un coloide, lo cual utilizó las propiedades ópticas de las nanopartículas haciendo que si la copa se ilumina desde el exterior se observe de color verde opaco, pero si se ilumina desde el interior la copa se torna roja (Ashby, Ferreira, y Schodek, 2009).



Figura 3. La copa de Licorgo en el museo Británico, iluminada desde el exterior (izquierda) y desde el interior (derecha)

Fuente: (National Nanotechnology Initiative. [NNI], 2018d)

Durante siglos, los artesanos utilizaron la nanotecnología de forma empírica con el fin de crear piezas de arte, sobre todo en vidrio y en cerámica, para lo cual utilizaban diferentes materiales tales como oro, plata, diferentes óxidos e impurezas; de estos aprovechaban las propiedades ópticas, pero en una cierta región del mundo lograron utilizar la nanotecnología de una manera bélica, lo que hoy se conoce como espadas de damasco (ver Figura 4), producidas en Oriente medio, nunca perdían el filo, eran mucho más flexibles y resistentes que las espadas normales y fueron utilizadas por los musulmanes contra los europeos durante las cruzadas. Es un tipo de acero que tiene nanotubos de carbono que los herreros lograron producir durante siglos hasta que la receta para producirlo se perdió en el siglo XVIII (Fountain, 2006).



Figura 4. Sable de damasco que contiene nanotubos de carbono y cementita a nano escala

Fuente: (Fountain, 2006)

Sin embargo, no fue hasta 1857 que Michael Faraday dio una primera descripción científica de este fenómeno, cuando al estudiar las propiedades ópticas del oro y otros materiales a escala nanométrica observó que bajo ciertas condiciones de luz los coloides con nanopartículas producían diferentes colores (ver Figura 5).

Durante los siguientes años se avanzó en poca medida en dicho campo debido a la dificultad de estudiar algo que está en una escala tan pequeña. Más adelante, en 1936, Erwin Wilhelm Müller desarrolló el microscopio de efecto de campo, el cual constituye una forma más simple de un microscopio electrónico y permite ver imágenes a una resolución casi atómica (National Nanotechnology Initiative, 2018).



Figura 5. “Rubí” coloide de oro

Fuente: (National Nanotechnology Initiative. [NNI], 2018d)

Se debe decir que las nanopartículas han ganado importancia con los avances que a lo largo de los años se han presentado en la rama de la microscopía, los cuales permiten tener imágenes a escala atómica, tal es el caso del descubrimiento del fullerenos C60 en 1985 (lo cual hizo ganadores del premio Nobel de química en 1996 al equipo que lo descubrió) o el avance logrado en 1989, donde unos investigadores de IBM manipularon 35 átomos de xenón para escribir el logo de la compañía, que son muestra de un uso aplicado de la nanotecnología (ver Figura 6) (National Nanotechnology Initiative., 2018).

Actualmente las nanopartículas se encuentran en cualquier área imaginable; si bien el mayor aporte de la nanotecnología se encuentra en el área de la electrónica, también la “nanomedicina” ha tenido una increíble evolución en los últimos años; asimismo, gracias a ella las propiedades del oro, la plata y el cobre se pueden utilizar como bactericidas; existe igualmente la posibilidad de utilizar nanopartículas como elementos de detección de distintas enfermedades en etapas muy tempranas, o también (especialmente dendrímeros) para transportar fármacos o atacar enfermedades directamente (Luna, 2012; Instituto Nacional del Cáncer, 2012; El Periódico, 2017).

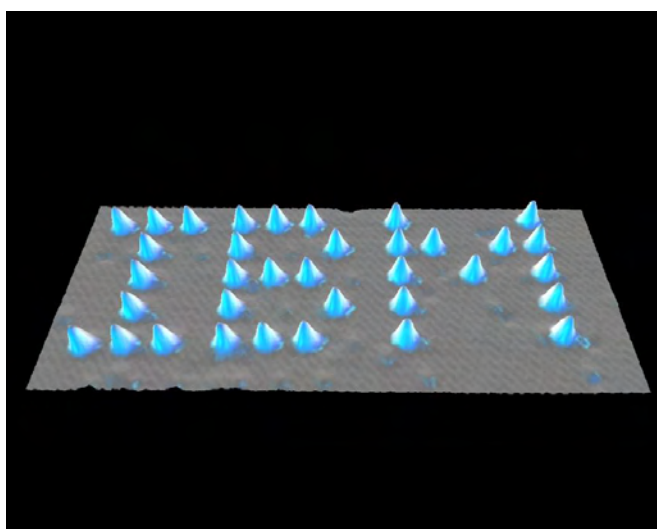


Figura 6. IBM escrito con 35 átomos de xenón

Fuente: (International Business Machines Corporation. [IBM], 2009)

2.1.6 Propiedades de las nanopartículas

Es sabido que las partículas de nanoescala tienen una larga historia, sin embargo, sus propiedades son bastante diferentes al comportamiento que ya se conocía de sus contrapartes macro, debido a que en esta escala predominan los efectos cuánticos y el aumento del área superficial de las partículas; de hecho, la mayoría de los procesos biológicos ocurren a esta escala, de modo que dan a los científicos nuevas áreas de investigación en áreas como la medicina, la computación, la catálisis química, la síntesis de los materiales, entre otras. Es oportuno indicar que al trabajar en esta escala las propiedades físicas, químicas, mecánicas y ópticas de los materiales cambian (National Nanotechnology Initiative, 2018).

Cuando se tienen partículas a una escala muy pequeña como 1nm -100 nm las leyes cuánticas son las que rigen su comportamiento (en la Figura 7 se muestra una simulación en nanoescala) y ciertas propiedades dependerán tanto del tamaño como de la forma de estas. Fenómenos como el efecto túnel se ven en esta escala (lo que permite el funcionamiento de las memorias *flash* o del microscopio de efecto túnel), pero lo realmente interesante es que se tiene una capacidad de ajuste de las propiedades de los materiales conforme se vaya jugando con el tamaño y la forma del material, como el punto de fusión, la fluorescencia, la conductividad eléctrica, la permeabilidad magnética y la reactividad química.



Figura 7. Simulación por computadora de un electrón en movimiento a través de un cable que tiene un diámetro en el rango de la nanoescala

Fuente: (National Nanotechnology Initiative. [NNI], 2018e)

En el caso del punto de fusión, este se ve alterado al disminuir en función del tamaño de la nanopartícula debido a una mayor área superficial, es decir, hay un mayor número de átomos en la superficie que necesitan menos energía para moverse y hay menos átomos en el interior de la nanopartícula, tal y como se puede ver en el caso específico del oro, la plata y el seleniuro de cadmio.

Ahora bien, “las propiedades ópticas de algunos materiales como el oro y la plata se producen por la interacción entre el plasmón de superficie de la nanopartícula y la onda electromagnética incidente” (Cornejo, 2015a, párr.3); la longitud de onda absorbida es aquella cuya energía hace que el plasmón de la superficie de la nanopartícula vibre con la misma longitud de onda que la onda absorbida. Al proceso anterior se le conoce como resonancia del plasmón de superficie, en donde en función del tamaño y la forma de la nanopartícula se tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias

no absorbidas que se asocian a un determinado color; en el caso de nanopartículas de metales nobles como el oro y la plata la resonancia es máxima, en la Figura 8 se muestra un claro ejemplo del cambio óptico en el caso de la plata (Cornejo, 2015a).



Figura 8. Colores que toma una suspensión coloidal de nanopartículas de plata de diversos tamaños <30nm y formas (esfera, varilla, triángulo, galleta en diferentes proporciones)

Fuente: (Nuevas Tecnologías y Materiales, 2015a)

El color que adquiere una nanopartícula sobre la que incide un rayo de luz blanca (en la que están presentes todas las longitudes de onda en el espectro visible 400 nm -700 nm) depende de qué longitudes de onda (color) absorbe la nanopartícula y refleja las demás, por ejemplo, en el caso del color rojo en las vidrieras de las catedrales, este se produce cuando las nanopartículas de oro son del tamaño y las formas adecuadas (10 nm -20 nm) para absorber los fotones correspondientes a las longitudes de onda de la luz recibida, correspondiente a los colores azul y verde. Así fue como los antiguos artesanos lograron producir una variedad de colores en el vidrio por medio de nanopartículas de diferentes tamaños (ver figuras 9 y 10) (Cornejo, 2015a).

nP. Oro (nm)		nP. Plata (nm)	
	- $\varnothing = 25$ - Esfera - Rojo	- $\varnothing = 100$ - Esfera - Amarillo	
	- $\varnothing = 50$ - Esfera - Verde	- $\varnothing = 40$ - Esfera - Azul	
	- $\varnothing = 100$ - Esfera - Naranja	- $\varnothing = 100$ - Prisma - Rojo	
Oro en masa	amarillo	Color plata	Plata en masa

Figura 9. Colores de nano partículas de oro y plata en una vidriera según su tamaño y forma

Fuente: (Nuevas Tecnologías y Materiales, 2015b)

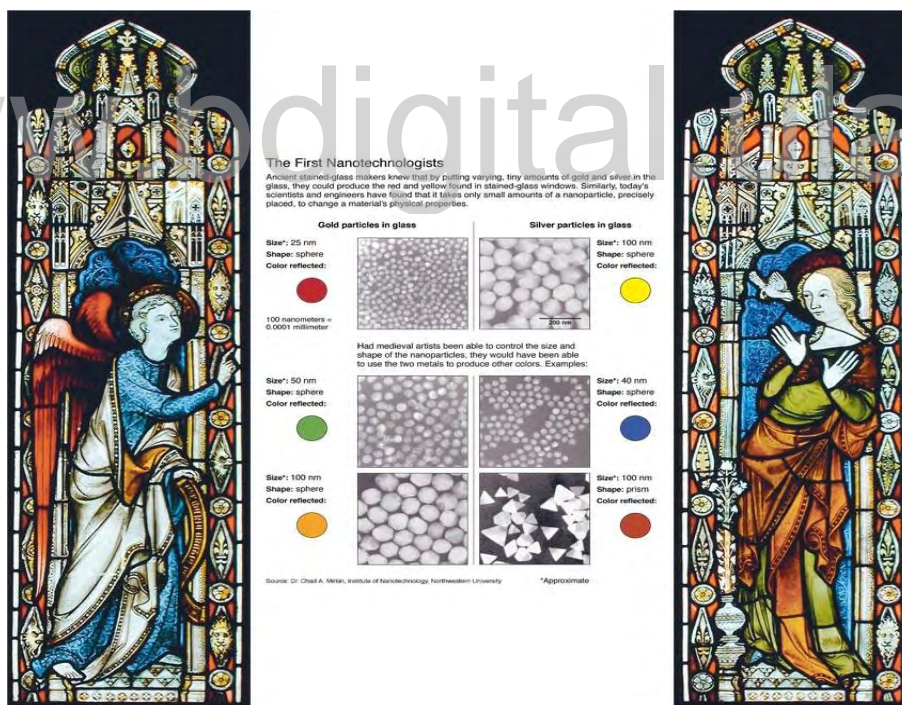


Figura 10. Colores de nanopartículas de oro y plata en una vidriera según su tamaño y forma

Fuente: (Nuevas Tecnologías y Materiales, 2015b)

Los materiales a escalas nanométricas también cambian sus propiedades magnéticas, su conductividad eléctrica y su fotoluminiscencia, empero, una de las propiedades más interesantes radica en que tienen áreas superficiales mucho más grandes; lo anterior dado que tienen muchos más átomos en la superficie que puedan estar en contacto con otros materiales, en este caso se puede ver un cambio en la reactividad del material. Si se tiene un cubo sólido de algún material con 1 cm de lado, se tendrían 6cm^2 de superficie, pero si ese centímetro cúbico se llenara con cubos de 1 mm de lado, es decir, con mil cubos de 1mm^3 ($10 \times 10 \times 10$), se obtendrían 60cm^2 de área superficial; si ese centímetro cúbico se llena con cubos de 1 nm de lado (1nm^3), se obtendría un área superficial de $60\,000\,000$ de cm^2 (ver Figura 12).

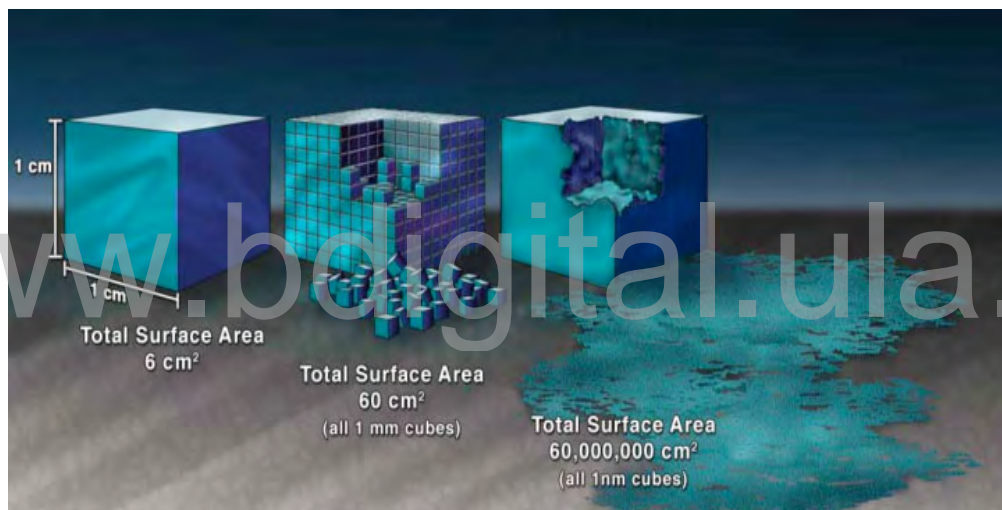


Figura 11. Demostración ilustrada del incremento en el área superficial debido a los materiales nanoestructurados

Fuente: (National Nanotechnology Initiative. [NNI], 2018e)

En cuanto a los materiales que tengan un tamaño superior a un micrómetro, el porcentaje de átomos en la superficie es insignificante en comparación con el número de átomos en el material, sin embargo, a medida que se reduce la escala el número de átomos superficiales aumenta; en el caso específico del oro, cuando se tiene una partícula de 1nm el 88% de los átomos que la constituyen se encuentran en la superficie (ver Figura 13) (Cornejo, 2015b).

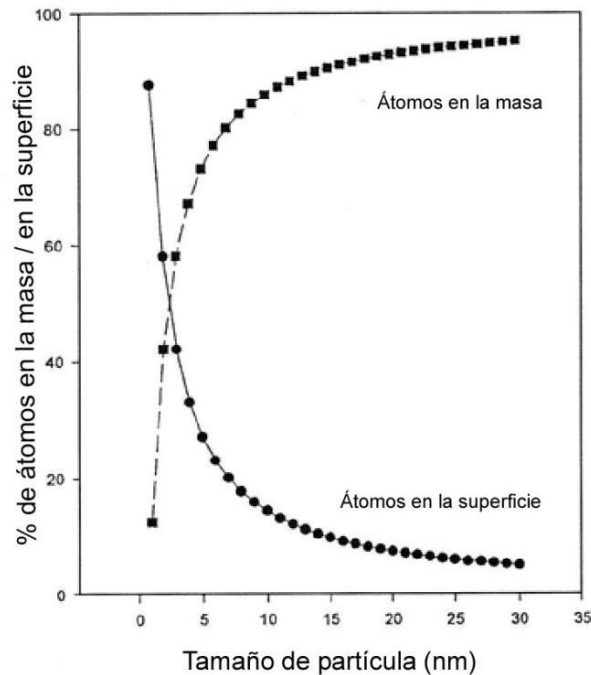


Figura 12. Variación del % de átomos interiores/átomos en superficie con el tamaño de la nanopartícula

Fuente: (Nuevas Tecnologías y Materiales, s.f.)

Un beneficio que trae una mayor área superficial y en consecuencia un aumento en la reactividad es que ayuda a crear excelentes catalizadores, un ejemplo de esto es que los catalizadores basados en nanopartículas ya ocupan 1/3 de todo el mercado en los Estados Unidos, lo que afecta especialmente a industrias como la petrolera y la química (Davis & Tilley, 2003).

2.1.7 Síntesis de las nanopartículas

La fabricación a nanoescala, que se conoce como nanofabricación, tiene como objetivo producir nuevos materiales, estructuras, sistemas y dispositivos en dicha escala. El proceso de síntesis de nanopartículas se basa en dos enfoques básicos, de arriba hacia abajo o de abajo hacia arriba. El enfoque de arriba hacia abajo parte de materiales muy grandes que se reducen paulatinamente hasta llegar a una nanoescala, este proceso requiere mucho material a la vez que va produciendo

desperdicios al descartar el exceso de este. Por otro lado, el enfoque abajo hacia arriba, cuyo propósito es sintetizar algo en la nanoescala, parte de materiales en escala atómica o molecular hasta llegar al tamaño deseado, lo que puede tomar mucho más tiempo (National Nanotechnology Initiative, 2018).

Si bien esta sintetización de nanopartículas es un área extremadamente grande y todavía muy inexplorada, todas parten de alguno de los dos enfoques principales mencionados anteriormente. Existen muchas maneras de sintetizar materiales en la nanoescala, algunas tan sencillas como el método coloidal y otras tan complejas como sintetizar nanopartículas a través de procesos biológicos, que las hace crecer dentro de las plantas u hongos, o se pueden utilizar bacterias para que las sintetizen; hay métodos diversos que permiten obtener nanopartículas, a saber, el sol-gel, los procesos con ultrasonidos, la ablación láser, entre otros. (Ramesh, 2013; Cabañas, 2012; Díaz, 2013, Santos et al., 2017, Polo, 2013):

Método coloidal. Los coloides son partículas individuales sumergidas en un fluido (sea líquido o gaseoso), que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeños como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad, lo que causará sedimentación. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas. Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar en un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante.

Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o de ambos. En principio, el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma de las nanopartículas pueden ser aspectos controlados si se varía la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante. (Zanella, 2012, p. 72)

De todos los métodos de sintetización nombrados anteriormente se utilizará el método coloidal en virtud de la sencillez, la rapidez y la economía de todo el proceso, no obstante, se le agregará una variación en química verde, la cual se explicará a continuación para que sea más sostenible y amigable con el ambiente.

2.2 Química verde

2.2.1 Definición de la química verde

La química verde es una filosofía que se relaciona con una manera más sostenible de hacer química e ingeniería química. Según la Agencia de Protección Ambiental (EPA), “es el diseño de productos químicos y procesos que reducen o eliminan el uso o la generación de sustancias peligrosas. La química verde se aplica a lo largo del ciclo de vida de un producto químico, incluido su diseño, fabricación, uso y disposición final”. Es importante mencionar que no busca eliminar la contaminación ya existente (lo que sería remediación), sino eliminar las causas de contaminación desde su origen (Environmental Protection Agency, 2017, American Chemical Society, 2014).

2.2.2 Historia de la química verde

La Revolución Industrial trajo consigo un cambio radical a la vida del hombre, acompañado de una expansión económica, social y tecnológica que produjo un aumento sostenido en el nivel de vida de las masas y esto al mismo tiempo impulsó el desarrollo de la industria química. Durante la segunda Revolución Industrial dicha rama experimentó una gran aceleración que condicionó la aparición de nuevas fuentes de energía, nuevos materiales, nuevos sistemas de transporte y comunicación, lo que se tradujo en un aumento de la producción masiva de vidrio, papel, cemento, fertilizantes, explosivos, medicamentos, insecticidas, tinturas, plásticos y textiles. Allí el principal objetivo era hacer la mayor cantidad de dinero posible sin importar las consecuencias ambientales. De acuerdo con Haynes (1954):

Por definición, cualquier subproducto de una operación química para la que no existe un uso es un desperdicio. La forma más conveniente y barata de deshacerse de este desperdicio es a través de arriba por la chimenea o abajo por el río. (p.)

La contaminación indiscriminada por parte de la industria química tardó décadas y las consecuencias empezaron a verse reflejadas en el medio ambiente, empero, había demasiada desinformación con respecto a estos temas. Bajo este panorama, a mediados de la década de 1940 Rachel Carson empezó a preocuparse por el uso de pesticidas sintéticos desarrollados por la ciencia militar, por lo que en el 62 lanzó "La primavera silenciosa", un libro donde expuso los efectos de los pesticidas en los ecosistemas naturales; inclusive, en un par de capítulos abordó la relación entre el cáncer y ciertos pesticidas. Esto trajo como resultado el nacimiento del movimiento ambiental, lo que le dio un nuevo enfoque a la química con la pretensión de remediar la contaminación generada, tratar las aguas contaminadas y la tierra, así como controlar los gases generados.

Un ejemplo de este enfoque se puede ver en los gases producidos por el motor de los automóviles; puesto que la combustión de los motores genera una serie de gases nocivos y altamente contaminantes, estos gases se procesan en el tubo de escape mediante catalizadores para ser tratados y posteriormente procesados en nuevos productos (gases), menos nocivos y contaminantes. No obstante, aunque el impacto es menor se sigue contaminando (Carson, 1962; Electrones excitados, 2010).

En 1969, el Congreso de los Estados Unidos reconoció la importancia de las políticas ambientales y aprobó la Ley de Política Ambiental Nacional (NEPA), cuyo objetivo era "crear y mantener las condiciones bajo las cuales el hombre y la naturaleza puedan existir en armonía productiva", y convocó a un Consejo Presidencial sobre Calidad Ambiental. De allí surgió la creación de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) en 1970, establecida por el entonces presidente Richard Nixon, dedicada exclusivamente a proteger la salud humana y el medio ambiente. La primera decisión importante de esta agencia fue

prohibir el uso del DDT y otros pesticidas químicos (American Chemical Society, 2015).

Durante los años 80 el trabajo principal se centró en la limpieza de la contaminación existente, pese a ello, los científicos empezaron a cambiar de mentalidad, ya no solo se quería limpiar la contaminación, sino que se comenzaron a buscar vías para prevenirla en primer lugar. Fue así como en 1990 se aprobó la Ley de Prevención de la Contaminación en los Estados Unidos, donde se debía eliminar la contaminación y mejorar el diseño (incluidos cambios rentables en productos, procesos, uso de materias primas y reciclaje); entonces en lugar de tratar y eliminar se busca reducir los desperdicios desde la fuente y así se consolidaron los cimientos de la química verde (Yale University, 2017, Environmental Protection Agency, 2017).

Durante esta época, el personal de la Oficina de Prevención de la Contaminación y Toxinas de la EPA acuñó la frase "Química Verde", que se popularizó en diferentes proyectos. En 1995 esta institución recibió el apoyo del presidente Bill Clinton en aras de establecer un programa anual de premios que destaca las innovaciones científicas en la academia y la industria que promovieron la química verde. Esto creó los premios anuales "Presidential Green Chemistry Challenge Awards"; más tarde, en 1997, la Universidad de Massachusetts en Boston estableció el primer programa de doctorado en química verde. En ese mismo año, en cooperación con la EPA, el Dr. Joe Breen, un miembro jubilado de EPA, y el químico Dennis Hjeresen fundaron el Instituto de Química Verde o GCI según sus siglas en inglés (más adelante, en 2001, se convirtió en parte de la sociedad de química americana que es la mayor sociedad científica y profesional para químicos del mundo), como una organización sin fines de lucro dedicada a trabajar exclusivamente para avanzar en la química verde (Environmental Protection Agency, 2017, American Chemical Society, 2018).

En 1998, Anastas y Warner escribieron el libro titulado "Química verde: teoría y práctica", en donde propusieron los 12 Principios de la Química Verde, los cuales son una serie de directrices en las que se basa esta "filosofía" o enfoque. De este modo se llegó a la definición moderna de química verde, que ha cobrado una mayor

importancia con el transcurrir de los años mediante conferencias, estudios y proyectos en todo el mundo. Para construirse una idea respecto a todo el camino que aún falta por recorrer en esta materia, se debe decir que, según la Sociedad Americana de Química, en el año 2018 más del 98% de todos los productos químicos orgánicos derivaban del petróleo.

2.2.3 Principios de la química verde

A continuación, se expondrán los 12 principios de la química verde que se manejan actualmente, con algunos ejemplos y adelantos, en algunos casos se utilizarán ejemplos ganadores del Programa Presidencial de Premios a los Retos de la Química Verde que otorga la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos o algunos ganadores de premios Nobel de química.

A. Prevención. Es mejor prevenir el desperdicio que tratar o limpiar los desperdicios después de que se hayan creado.

B. Economía atómica. Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que se incorporen al máximo los reactivos en el producto final y se minimice la formación de subproductos. Esta se refiere a la relación entre el peso molecular del producto y la suma de los pesos moleculares de todos los reactivos usados.

$$\text{Economía atómica} = \frac{\text{peso molecular del producto}}{\text{suma de los pesos moleculares de los reactivos}} \times 100 \%$$

Ecuación 1.

La economía atómica depende de la naturaleza de la reacción; dos de estas son la reacción de Wittig (descubierta en 1954 por Georg Wittig, motivo por el cual le fue concedido el Premio Nobel de Química en 1979), que emplea iluros de fósforo para transformar aldehídos y cetonas en alquenos y además tiene una economía atómica de solo 25,6%, y la reacción tipo Diels-Alder (documentada por primera vez en 1928 por Otto Paul Hermann Diels y Kurt Alder, trabajo que los hizo ganadores del Premio Nobel de Química en 1950), en la que el dieno se adiciona al dienófilo para formar

ciclohexeno y tiene una economía atómica del 100% (Fernández, 2009; García, 2009).

- A. “Síntesis químicas menos peligrosas. Siempre que sea posible los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente” (Doria, 2009, p.414).

“Un ejemplo de este principio incluye reacciones que utilizan fosgeno y que han sido modificadas para utilizar reactivos con poca toxicidad. La síntesis de policarbonato, que tradicionalmente se lleva a cabo a partir de bisfenol” (Doria, 2009, p.414). El fosgeno tiene una opción verde en la que se incluye difenil carbonato.

- B. Diseños químicos más seguros. Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

El diseño de productos químicos supone un propósito de aplicación con el que se debe evaluar su desempeño. Sin embargo, tan importante como este aspecto es su impacto potencial en la salud humana y en el medio ambiente.

Los tres aspectos deben tener la misma importancia en la evaluación. (Doria, 2009, p.414)

Esto es realmente complicado, pues se pueden tener casos en los que al reducir la toxicidad también se reduzca su capacidad de biodegradarse, o que se logre que sea menos tóxico en términos generales, pero que bajo ciertas circunstancias específicas lo sea aún más. Un ejemplo de un buen diseño es el Hexoflumuron desarrollado por Dow, que inclusive los hizo ganadores del desafío presidencial en química verde en la categoría de diseño de productos químicos más ecológicos del año 2000, se trata de un agente de control de termitas diseñado para sustituir al Clorpirifos pues es menos tóxico y solo se debe aplicar cuando se detecta la actividad de estos organismos (Environmental Protection Agency, 2016, Dow, 2018).

Disolventes y auxiliares más seguros. El uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) debería ser innecesario siempre que sea posible e inocuo cuando se utilice. Los disolventes son importantes como medio de reacción y en los procesos de purificación. Muchos de ellos presentan riesgos a la salud humana y al medio ambiente, en especial por su volatilidad. Por ello, una de las áreas más importante de la química verde es la eliminación o reemplazo por disolventes no peligrosos que tengan un impacto ambiental limitado. Así que se han estudiado reacciones que no necesiten disolventes o una alternativa a los disolventes tradicionales, como el agua, los líquidos iónicos, los fluidos supercríticos (como dióxido de carbono), los disolventes biodegradables y los biosolventes. (Doria, 2009, p.415)

- C. Diseño para la eficiencia energética. Los requisitos energéticos de los procesos químicos deben reconocerse por sus impactos ambientales y económicos y deben minimizarse. Si es posible los métodos sintéticos deben realizarse a temperatura y presión ambiente.

El desarrollo de métodos que cumplan con este principio ha llevado al desarrollo de metodologías que permiten el calentamiento del medio de reacción en muy poco tiempo a través del uso de microondas, infrarrojo y ultrasonido, por ejemplo, la reacción de Suzuki. (Doria, 2009, p.417)

Esta, que fue publicada en 1979 por Akira Sazuki y Norio Miyaura, lo cual los hizo ganadores del Premio Nobel de química del año 2010, tiene una variación verde, donde para calentarse solo necesita dos minutos de radiación microondas, si se utilizaran métodos comunes la reacción tomaría más de 24 horas (Farrar, 2018).

- D. Uso de materias primas renovables. La materia prima debe ser renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente factible.

Un ejemplo de estos es la biomasa, con la cual se busca utilizar la materia orgánica como fuente de energía y permite que la producción de energía sea más barata,

renovable y con menos emisiones, además de que en el proceso permite tener ciertos ecosistemas limpios (Sostenibilidad para todos, 2018).

- E. Reducir los derivados. Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos), dado que estos necesitan reactivos adicionales y pueden generar desechos. (Ingold, s.f., p.8)
- F. “Potenciación de la catálisis. Se emplearán catalizadores (lo más selectivos), reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos” (Ingord, s.f., p.8).

Vale situar el caso de las enzimas, las cuales son catalizadores naturales que trabajan en organismos vivos y están diseñadas para trabajar en un rango de condiciones ambientales, como pH neutro, temperatura cercana a la corporal y presiones atmosféricas, pero es necesario que estas sean activas y estables durante todo el proceso; ciertos grupos como el de biotecnología e inmunología de la Universidad de Murcia ha logrado esto con ciertas reacciones (Iborra, 2002).

- G. Diseño para la degradación. Los productos químicos deben diseñarse de modo que al final de su función se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente.

Ello se puede ejemplificar con los polímeros biodegradables, que pueden sustituir a los polímeros tradicionales, como es el caso de los polímeros de ácido poliláctico, biodegradables y reciclables, que utilizan entre un 20% y un 50% menos combustibles fósiles que los polímeros a base de petróleo, en los que se pueden reciclar completamente los productos y subproductos generados; esto fue desarrollado por NatureWorks (anteriormente Cargill Dow) y recibió un premio del desafío presidencial en química verde (en la categoría de condiciones de reacciones más verdes) en el año 2002 (Environmental Protection Agency, 2018).

- H. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación. Las metodologías analíticas deben desarrollarse aún más para permitir la

supervisión y el control del proceso en tiempo real antes de la formación de sustancias peligrosas.

Minimizar el potencial de accidentes químicos. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

2.2.4 Uso de la química verde

En los párrafos anteriores se han presentado diferentes ejemplos (en muchos casos ganadores de premios) en los que se ha utilizado la química verde o en su defecto, que se basan en sus principios, en este caso se utiliza el de síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre por métodos de química verde, para lo cual se utilizaron varios de los 12 principios (proceso que se detallará en los siguientes capítulos), puesto que se hizo uso de solventes totalmente biodegradables; a su vez se realizó la reacción a temperatura y presión ambiente, para esto se utilizaron materias primas renovables de manera que fuera lo más “verde” posible.

Ahora bien, no es difícil pensar en síntesis de nanopartículas mediante procesos de química verde en vista de que la naturaleza logró perfeccionar muchos procesos químicos y biológicos en esta escala, por ejemplo, la hemoglobina, que es la proteína que transporta el oxígeno a través del cuerpo y tiene 5,5 nm de diámetro, o la estructura ADN, la cual tiene solo 2 nm de diámetro.

Por estos motivos se ha logrado hacer cosas realmente interesantes, una manera de ver las capacidades que tiene la nanotecnología de una manera “verde” es que se ha encontrado la manera de sintetizar o “hacer crecer” nanopartículas (sobre todo del tipo metálicas) dentro de bacterias, hongos y plantas de una forma muy eficiente, a bajo costo y de manera amigable con el planeta (National Nanotechnology Initiative, 2018; Pantidos & Horsfall, 2014). Ciertas bacterias tienen proteínas capaces de producir nanopartículas uniformes, una de ellas es el Mms6 que está asociada a la magnetita, el método consiste en colocar las baterías bajo

condiciones ricas en el material de la nanopartícula que se quiere producir para que las bacterias tengan que procesarlo, dejando como producto cristales uniformes en nanoescala (Tanaka, et al., 2011).

2.3 Caracterización

Después de haber sintetizado las nanopartículas se hace necesario caracterizarlas, lo cual se realizó mediante las diferentes técnicas expresadas a continuación.

2.3.1 Espectrofotómetro UV-VIS

La espectrofotometría es un método científico utilizado para medir toda la cantidad de luz que absorbe una sustancia química y qué tipo de longitudes de onda absorbe, dado que esta es una característica que permite identificar la sustancia, en este caso la luz está en el rango visible o sus adyacencias sea ultravioleta o infrarrojo. Si se mide la intensidad de la luz cuando un haz luminoso pasa a través de la solución muestra con base en la Ley de Beer-Lambert, se puede obtener la concentración de esta (El Espectrofotómetro, 2017).

La radiación electromagnética es la combinación de campos eléctricos y magnéticos que se propagan en el espacio en forma de una onda transversal, y no necesitan un medio material para propagarse (pueden viajar en el vacío), la radiación electromagnética es una onda portadora de energía y en el vacío viaja a una velocidad constante, lo que se conoce como velocidad de la luz en el vacío:

$$c = 299.792.458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Esta se estableció en el sistema internacional de unidades en el año 1983, en cualquier medio material la velocidad de propagación es inferior a este (en el vacío) y viene dado por $v = \frac{c}{n}$ (cm/s), donde n es el índice de refracción del medio (Sosa & Sánchez., 2004).

La distancia entre dos crestas o valles consecutivas de la onda electromagnética es la longitud de onda λ de esta (ver Figura 17), y el producto de esta con la frecuencia es esencialmente la velocidad de propagación de la luz en ese medio.

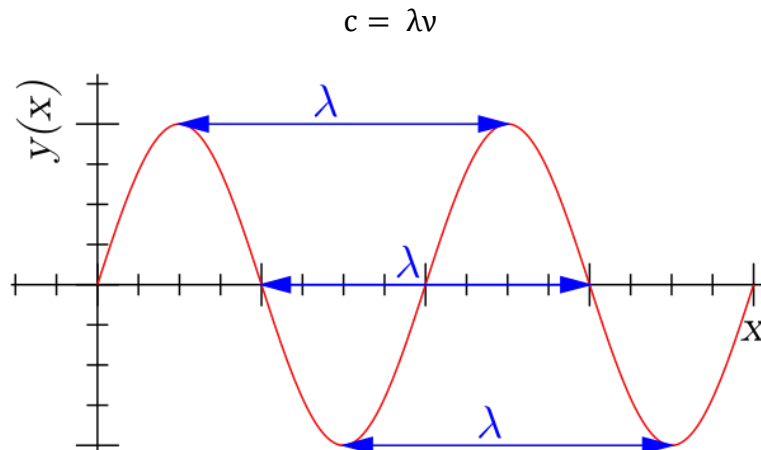


Figura 13. Gráfico de una onda sinusoidal que muestra tres pares de puntos correspondientes entre los cuales se puede medir la longitud de onda

Fuente: (Wikipedia, s.f.c)

Debido a la dualidad onda-partícula, las radiaciones electromagnéticas son transportadas por una partícula elemental de masa cero que viaja a la velocidad de propagación de la luz en el medio, a esta se le conoce como fotón y tiene una energía producto de la constante de Planck con la frecuencia de la onda electromagnética:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

La luz visible es solo la porción que nosotros percibimos de todo el espectro electromagnético, que es el rango de todas las radiaciones electromagnéticas posibles (ver Figura 18). De acuerdo con la Organización Internacional de Normalización o ISO -según sus siglas en inglés-, el espectro visible es de 380 nm a 760 nm; el espectro electromagnético comienza con la radiación gama a 0,00001 nm y termina en las ondas de radio que pueden llegar hasta 1×10^{11} nanómetros,

que sería el equivalente a 100 metros (International Organization for Standardization, 2007).

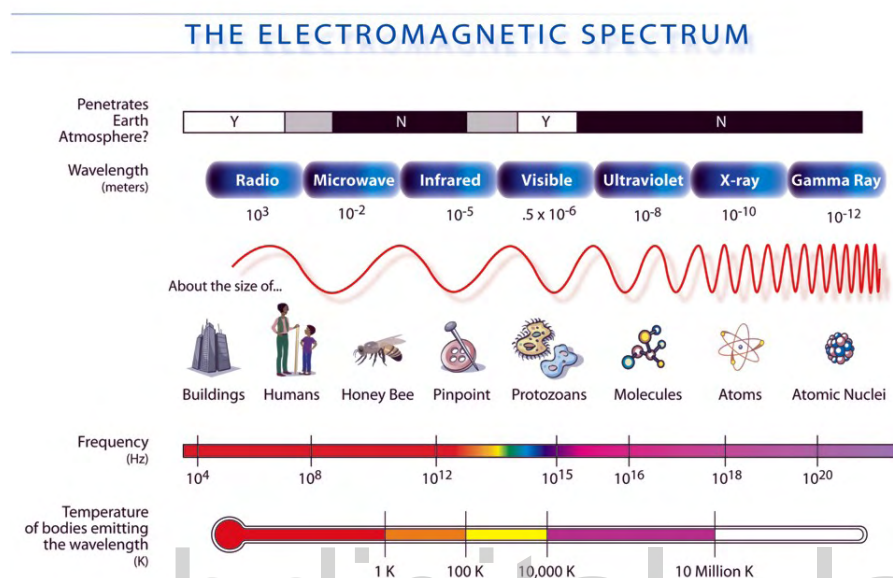


Figura 14. Espectro electromagnético

Fuente: (NASA, 2017)

Se hace entonces la espectroscopia UV-VIS, que consiste en que la muestra es expuesta a radiaciones electromagnéticas en rango de longitudes de onda, en este caso, en el visible de 380 a 760 nanómetros, y en el rango ultravioleta de 100 a 400 nanómetros; la energía de esta radiación que es transportada por el fotón es discreta, los átomos y las moléculas tienen electrones con estados discretos de energía; si la energía del fotón es suficiente puede llevar el electrón de su estado fundamental a un estado excitado mediante un proceso llamado excitación (este estado generalmente es inestable y regresa al estado fundamental mediante un proceso llamado relajación).

Cuando los átomos se juntan para formar moléculas en el proceso se generan nuevos orbitales, llamados orbitales moleculares que pueden ser de tres tipos, a

saber, enlazantes (baja energía), antienlazantes (alta energía) y no adherido. Asimismo, se presentan distintas condiciones que son los enlaces σ y los enlaces π .

- Orbitales σ enlazantes. Combinación de orbitales atómicos s con p (s-s p-p s-p p-s). Orbitales con geometría cilíndrica alrededor del eje de enlace.
- Orbitales π enlazantes. Combinación de orbitales atómicos p perpendiculares al eje de enlace. Electrones fuertemente deslocalizados que interaccionan fácilmente con el entorno.
- Orbitales σ^* antienlazantes. Versión excitada (de mayor energía) de los enlazantes.
- Orbitales π^* antienlazantes. Orbitales π de alta energía.
- Orbitales n. Los electrones desapareados no participan en el enlace y ocupan este orbital. (Wikipedia, s.f.d, párr.10)

Por lo tanto, las transiciones posibles son de tres tipos:

- Desde un orbital enlazante σ a un orbital antienlazante σ^* .
- Desde un orbital enlazante π a un orbital antienlazante π^* .
- Desde un orbital n (el cual no está adherido) a un orbital antienlazante π^* o a un orbital antienlazante σ^* .

Por cada electrón en una molécula se tiene un estado de energía fundamental único y diferentes estados que son discretos, es decir, para que ocurra la transición es necesario que absorba un fotón con la energía específica para que ocurra “el salto” de estado desde uno fundamental a uno excitado, y solo habrá un número finito de transiciones posibles; es así como se puede, sabiendo cuáles es la relación entre la longitud de onda del fotón y las transiciones posibles, conocer la absorción específica de la molécula y a partir de allí desarrollar un espectro de absorción (Owen, 1996).

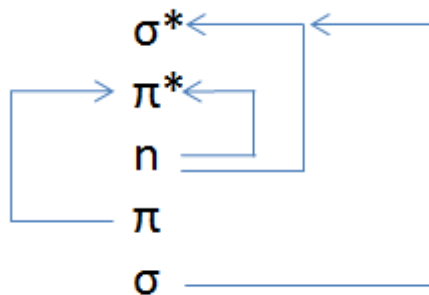


Figura 15. Transiciones moleculares posibles

En adición a ello, la espectrometría UV-VIS se basa en diferentes leyes sobre la absorción y trasmisión de las muestras, como la ley de Lambert, según la cual la proporción de luz absorbida por un medio transparente es independiente de la intensidad de la luz (siempre que no haya un cambio físico o químico del medio), lo que se puede expresar así:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \%T = \frac{I}{I_0} \times 100\%$$

Donde T es la transmisión o tramitancia, I es la cantidad de luz transmitida y I_0 es la cantidad de luz incidente. La ley de Beer, por su parte, describe que la concentración de la muestra (el medio absorbente) es directamente proporcional a la absorción de la luz; una combinación de estas leyes es lo que se conoce como la Ley de Beer-Lambert y permite definir la relación entre absorbancia y tramitancia.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \times c \times b$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es la absortividad molar, c es la concentración molar y b es la longitud de la ruta. Es necesario acotar que ϵ está en función de la longitud de onda, por lo tanto, la Ley de Beer-Lambert es únicamente cierta para luz monocromática.

Teniendo esto en cuenta, un espectrofotómetro es un aparato relativamente sencillo en donde se necesita una fuente de luz (policromática), de la que se separarán las

diferentes longitudes de onda mediante un monocromador, mismas que atravesarán una muestra hasta llegar al detector como se puede apreciar a continuación en la Figura 20.

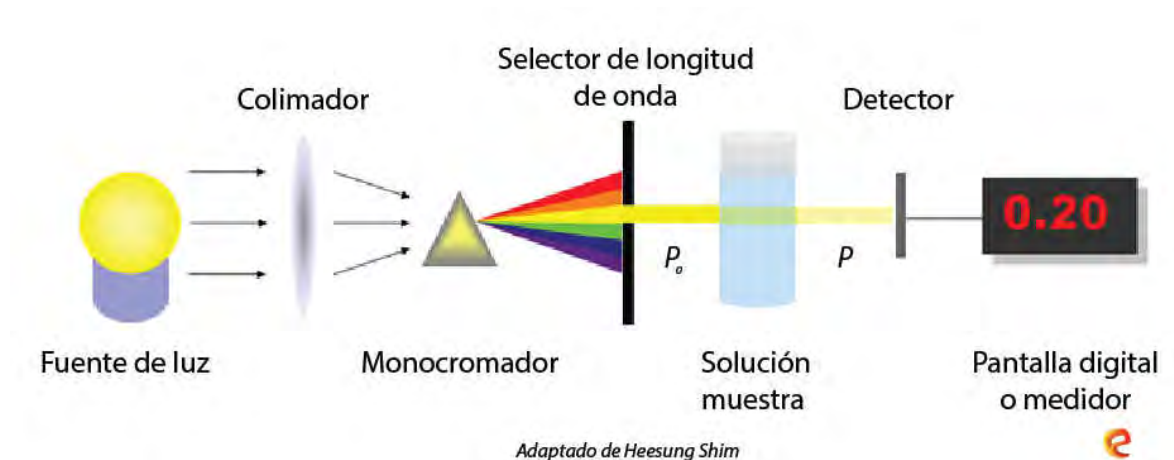


Figura 16. Partes del espectrofotómetro

Fuente: (El Espectrofotómetro, 2017)

Mediante el espectrofotómetro UV-VIS es posible observar la velocidad a la que ocurre la reacción, así como la concentración de la muestra y de manera indirecta, el tamaño de las nanopartículas.

2.3.2 Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen por la radiación, que atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método de analizar la muestra, en polvo, consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$, en la que “d” es la distancia entre

los planos interatómicos que producen la difracción. (Universidad de Alicante, s.f., párr.1)

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, igual que la luz visible, pero no se puede ver debido a que el rango de su llamada longitud de onda es del orden de 10^{-10}m (equivalente a la unidad de longitud que conocemos como Angstrom) y este tipo de radiación generalmente es producida por la desaceleración de electrones (Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2018).

Los cristales son sólidos cuyas partículas constituyentes (átomos, moléculas o iones) se ordenan conforme a un patrón que se repite en las tres direcciones del espacio. Hay tres tipos de cristales según el tipo de enlace químico que se establece entre las partículas. (QuimicaWeb, s.f., párr.35)

Se establece una celda unitaria que es la forma más simple de representar la estructura del cristal y mediante la traslación se puede reproducir completamente; existen 14 celdas unitarias tridimensionales con las cuales se puede representar cualquier cristal y son conocidas como redes de Bravais (Szwacka, 2003). Como se mencionó anteriormente, los rayos X tienen una longitud de onda del mismo orden que las distancias interatómicas, por lo cual ocurre un proceso de difracción que es cuando las ondas como la radiación encuentran un obstáculo, bordes afilados o pequeñas aberturas, entonces se produce un efecto en el que se generan nuevas fuentes de luz, que hacen que se propague en todas las direcciones.

Este hecho marca una diferencia significativa entre las ondas y las partículas. Si un haz de partículas incide en una pantalla en la cual se ha practicado una pequeña abertura, la mayor parte del haz colisiona con la pantalla y solo un número muy pequeño de ellas pasa al otro lado. Si la experiencia se realiza con ondas encontramos que al otro lado de la pantalla han pasado ondas de las mismas características de las ondas incidentes. Es decir que se ha producido difracción a través de la abertura. (Bachillerato Virtual, s.f., párr.1)

Cuando la muestra es irradiada con rayos X y ocurre la difracción empezarán a producirse patrones de difracción que dependerán de si las ondas están o no en la fase en la que se producen interferencias constructivas y destructivas respectivamente bajo la Ley de Bragg (ver Figura 21), que consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina y debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes llamadas d . En definitiva, esta ley permite saber cuáles son las condiciones necesarias para que ocurra la interferencia constructiva (Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2018).

$$n\lambda = 2d \times \sin \theta$$

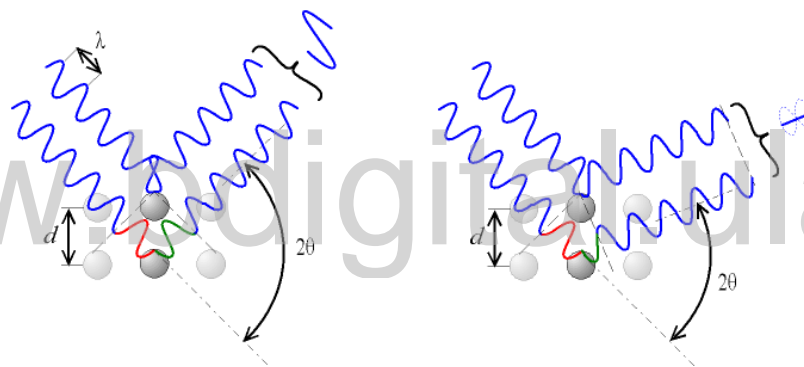


Figura 17. Demostración de la Ley de Bragg

Fuente: (Wikipedia, 2004)

En el patrón de difracción obtenido se puede interpretar la relación geometría del material mediante los índices de Miller, que es un sistema de tres números que identifica unívocamente los sistemas de planos cristalográficos dado que la difracción de rayos X por un cristal, en la que la radiación incidente es reflejada, crea el patrón de difracción, el cual está conformado por los nodos de la red recíproca de la red cristalina.

La difracción de rayos X permite pues conocer la estructura del material, la simetría del cristal, la pureza de la muestra, las diferentes fases que hay en el material, y

adicionalmente, en este caso en particular puede dar una idea acerca del tamaño de las nanopartículas de manera indirecta, tras analizar el ancho de los picos de difracción.

2.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier

La espectrometría de infrarrojos es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

El espectro infrarrojo se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración y rotación específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula, estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y el acoplamiento vibracional. (Espectrometría, 2018, párr.1)

Se trabaja en una zona del espectro electromagnético infrarrojo o IR con longitudes de onda del infrarrojo medio y se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula vibraciones derivadas principalmente de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. (Ecured, s.f., párr.26)

No obstante, en la zona del espectro correspondiente al infrarrojo lejano la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales que se suman. En esta zona de longitudes de onda pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción (Universidad del País Vasco, 2006).

El espectrofotómetro infrarrojo (ver Figura 23) consta de una fuente de luz infrarroja que es dividida en dos partes mediante un espejo, una parte hacia un espejo móvil y otra hacia un espejo fijo, en lo que se conoce como un interferómetro de Michelson, para después atravesar la muestra y llegar al detector, pero esto genera

un interferograma, que dicho sea de paso es muy difícil de entender, en consecuencia se le aplica la transformada de Fourier, dejando como resultado un espectro de absorción infrarrojo (Diez, 2016).

La espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) tiene diversos usos en la industria, desde construcción para caracterización de muestras de cemento, hasta la industria petrolera, ya que permite identificar materiales gracias a que con el FTIR se puede saber qué tipo de enlaces existen en la muestra, al tiempo que permite conocer la estructura del material; en este caso dicha técnica es totalmente complementaria y permitirá observar los enlaces derivados de las moléculas del agua, polímeros, enzimas, azúcares y proteínas del compuesto orgánico, y posiblemente enlaces derivados del cobre y azufre (Universidad de Alicante, s.f).

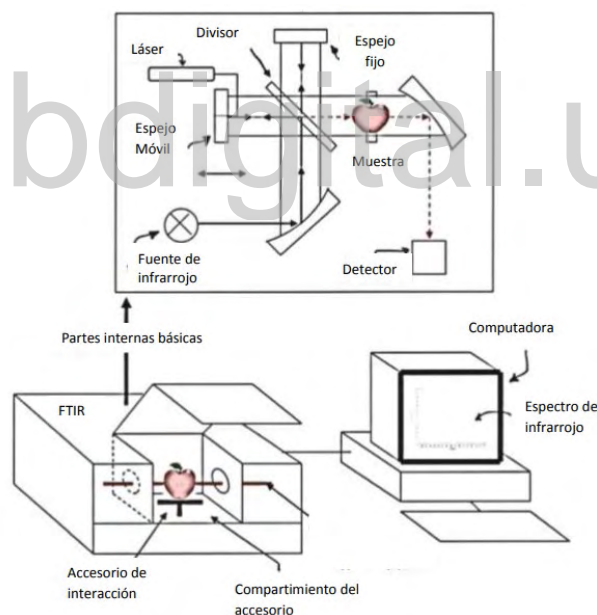


Figura 18. Representación de un espectrofotómetro infrarrojo

Fuente: (Mondragón, 2017)

2.3.4 Microscopio electrónico de barrido

“El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra, su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones” (Universidad Politécnica de Valencia, 2012, párr.1), los cuales son generados por un filamento y posteriormente acelerados por un campo eléctrico, para así incidir sobre el área del tamaño que deseemos, mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que estén disponibles, es indispensable que la muestra sea conductora o será necesario agregarle una pequeña capa de oro para que se le pueda realizar este estudio (Universidad Politecnica de Valencia, 2012). Los detectores fundamentalmente son de tres tipos:

- A. Electrones retrodispersados. Se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra. (UMA, s.f., párr.4)
- B. Electrones secundarios. Se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra; estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que deben estar muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra. (UMA, s.f., párr.3)

En algunos casos puede ocurrir algún electrón Auger, que es cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco y el exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa. (UMA, s.f., párr.4)

C. Rayos X. En el proceso descrito anteriormente, el exceso de energía también puede ser balanceada mediante la emisión de rayos X y estos son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición de la muestra. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra. (UMA, s.f., párr. 5)

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en ciencia de materiales como en ciencia biomédica. Dentro de la ciencia de materiales destacan las aplicaciones en metalurgia, petrología y mineralogía, materiales de construcción, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica y estudio de superficies y composición elemental de sólidos en general. (Universidad de la Laguna, 2018, p.1)

Esta técnica también se aplica en botánica, en el estudio de cultivos celulares, en dermatología, en odontología y biomateriales, en hematología, inmunología, y en el estudio de la morfología de preparaciones biomédicas en general; en este caso, la resolución que tenga el microscopio permitirá saber el tamaño, la forma, la distribución y la composición de la muestra de nanopartículas (Universidad de Alicante, 2018, s.f.).

2.4 Cobre

El elemento utilizado para sintetizar las nanopartículas es el cobre, cuyo número atómico es el 29. Se trata de un metal de transición, por lo que tiene parcialmente lleno el orbital atómico d; el cobre forma parte del grupo 11, un conjunto de elementos, junto con la plata y el oro (en ciertas situaciones se agrega el roentgenio pero es un elemento artificial), que son maleables, fáciles de manejar, buenos conductores de calor y electricidad, inertes y difíciles de corroer, aparte de que no se disuelven en ácidos no oxidantes y en ausencia de oxígeno (Zapata, 2016).

El cobre fue uno de los primeros metales utilizados por el hombre y es el tercer metal más utilizado en el mundo después del hierro y el aluminio, es uno de los 25

elementos más abundantes en la corteza terrestre. Sudamérica es un importante productor de cobre, Chile es el primer productor con el 34% de la producción mundial (2011), seguido de Perú, que produjo el 8% de esa producción, de acuerdo con datos del año 2011 (Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía, 2012).

Este metal tiene propiedades físicas (ver Tabla 3), mecánicas y químicas (ver Tabla 4) que lo hacen útil en muchas áreas o industrias del ser humano; una de sus propiedades más interesantes es que su superficie es antimicrobiana, si bien este es un mecanismo complejo que puede actuar de varias maneras, la principal razón de esta propiedad es la facilidad que tiene el cobre de donar y recibir electrones, estos pueden destruir la membrana celular de la bacteria, o permite alterar las proteínas dentro de las bacterias al inhibir las funciones metabólicas de las mismas. Son muchos mecanismos redundantes que hacen que el cobre pueda inhibir e incluso eliminar muchos tipos de microorganismos, ya sean bacterias, virus, parásitos u hongos; dependiendo del tipo de microorganismo el cobre puede actuar como un agente bacteriostático, inhibir así su multiplicación, o como una sustancia bactericida, eliminando al microorganismo (copper alliance., 2018).

Tabla 1. Propiedades físicas del cobre

Propiedades físicas

Densidad	8,94 g/cm ³
Masa molar	63,55 g/mol

Fuente: (NANOCORP, 2017)

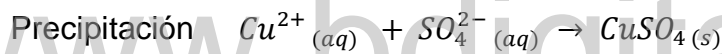
Tabla 2. Propiedades químicas del cobre

Propiedades químicas

Símbolo químico	Cu
Nº CAS	7440-50-8
Grupo	11
Configuración electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹

Fuente: (NANOCORP, 2017)

La materia prima utilizada es el sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), que en su estado natural se conoce como calcantita, la cual es una piedra semipreciosa de color azul. A razón de que es soluble en agua solo se encuentra de manera natural en lugares extremadamente secos, de forma industrial se produce mediante la precipitación del ácido sulfúrico con el ácido de cobre, produciendo el sulfato de cobre y posteriormente hidratándolo, como se muestra a continuación:



El sulfato de cobre es utilizado comercialmente como limpiador de piscinas ya que elimina las algas, es capaz de matar hongos y controlar plagas, la única consideración necesaria a tener en cuenta es que es muy tóxico para animales acuáticos (Gamakaranage et al, 2011).

2.5 Antecedentes

Durante todo este capítulo se ha hecho una descripción de cada uno de los pasos y procesos necesarios para llegar a la sintetización y caracterización de nanopartículas de cobre por métodos propios de la química verde. Para ello en primer lugar se dio respuesta a qué son las nanopartículas, cuál es su historia, qué propiedades tienen y cuáles son los diferentes métodos de sintetización; luego se explicó qué es la química verde, de dónde proviene, cuál ha sido su evolución y

cuáles son los 12 principios en los que se fundamenta, así como los distintos métodos de caracterización de nanopartículas en qué principio físico se basan y qué resultados se espera obtener de ellos; también se describió al cobre, más específicamente al sulfato de cobre, que es la materia prima de todo el proceso, hasta llegar a este punto, en el que se expondrán, discutirán y analizarán diferentes estudios que otros científicos han realizado acerca de la síntesis de nanopartículas (especialmente en metales como plata y oro), en algunos casos la utilización de la química verde en el proceso y la caracterización de las nanopartículas obtenidas.

Se hace una recopilación de muchos métodos distintos que funcionan como estructura base para la realización de este proyecto. Uno de esos estudios es el de Ahmad y Sharma (2012) de la Universidad de Patna en India, quienes sintetizaron nanopartículas de plata mediante química verde utilizando jugo de piña como agente reductor y estabilizante. Se sustentaron en el método de síntesis coloidal, que es extremadamente rápido, tanto así que notaron resultados en los primeros minutos, después mediante la caracterización (espectroscopia UV-VIS, dispersión de rayos X, microscopio electrónico de transmisión de alta resolución) de las muestras obtenidas lograron nanopartículas de plata, con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y con un tamaño de 12 nm en promedio.

El método de sintetización de nanopartículas mediante un proceso coloidal basado en la química verde, como el mencionado anteriormente, es especialmente estudiado en la India; sus universidades probaron este método con muchísimas plantas (muchas de ellas autóctonas de la zona) hasta lograr una estandarización de dicho método con una consistencia en los resultados obtenidos; uno de los experimentos se realizó con albahaca, obteniendo nanopartículas de plata de 10 ± 2 nm con las raíces y 5 ± 2 nm con el tallo; otro con *Phyllanthus amarus*, donde sintetizaron nanopartículas de plata en un rango de entre 10 nm y 20 nm; también con tamarindo, en el que se logró obtener nanopartículas de oro de entre 20 nm y 40 nm; con aloe vera, obteniendo nanopartículas de oro de $15,2 \text{ nm} \pm 4,2 \text{ nm}$; con serbal de los cazadores (*Sorbus aucuparia*) sintetizaron nanopartículas esféricas,

triangulares y hexagonales con un tamaño promedio de 16nm para la plata y 18nm para el oro; con geranio (*Pelargonium graveolens*), produciendo nanopartículas de plata de entre 16nm a 40nm. (Ahmad et al., 2010, Ahmad & Sharma., 2011; Ankamwar, Chaudhary & Sastry, 2005; Chandran et al., 2006, Dubey et al., 2010; Shankar, Ahmad & Sastry, 2003).

Otro artículo de especial interés fue el de “Fabricación de fibras de algodón antibacterial cargadas con nanopartículas de platas mediante un enfoque verde”, desarrollado en la Universidad Sri Krishnadevaraya en la India; en este caso utilizaron el método coloidal para la sintetización con eucalipto como agente reductor y estabilizador biodegradable, lograron obtener nanopartículas de alrededor de 20nm, que fueron impregnadas en algodón, y para poner a prueba la capacidad bactericida de la plata utilizaron bacterias de E. Coli, se comprobó que esta propiedad permaneció después de varias lavadas de la fibra de algodón (Ravindra, et al., 2010).

Como puede verse, la síntesis y caracterización de nanopartículas mediante métodos de química verde ya están bastante estudiados para elementos como el oro y la plata, sin embargo, es aún muy inexplorado para elementos más baratos, accesibles y con propiedades similares (grupo 11) como el cobre, por lo tanto, se buscará replicar y mejorar ciertas técnicas y procedimientos aplicados, que ya se mencionaron en los artículos anteriores.

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

3.1 Materiales y métodos

3.1.1 Tipo de estudio

Se realizó un estudio experimental de tipo descriptivo.

3.1.2 Materiales

El sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), el ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), la acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) y el hidróxido de sodio (NaOH) de grado analítico fueron suministrados por el departamento de química de la Universidad Nacional de Colombia; el etanol de grado industrial ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) fue suministrado por el laboratorio de procesos productivos de la Universidad Nacional de Colombia, el agua destilada durante todo el proceso de investigación fue suministrada por el laboratorio de aguas de la Universidad Nacional de Colombia; los elementos orgánicos como la piña (ananas comosus), el ajonjolí (Sesamum indicum) y el aguacate (Persea americana) fueron obtenidos en el mercado local de la ciudad de Manizales; finalmente, el eucalipto (Eucalyptus melliodora) fue extraído de árboles encontrados en el campus La Nubia de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

3.1.3 Extracción de la materia orgánica

Todos los compuestos orgánicos, esto es, la piña (ananas comosus), el ajonjolí (Sesamum indicum), el aguacate (Persea americana) y el eucalipto (Eucalyptus melliodora) fueron sometidos a un proceso de preparación para su posterior extracción, la cual se hizo con un método soxhlet a diferentes ciclos dado que ello permite tener una mayor concentración del compuesto (todos los instrumentos utilizados en el proceso fueron previamente lavados y posteriormente limpiados con agua destilada y/o etanol).

3.1.4 Extracción soxhlet

Desde el año 3500 A.C, en Mesopotamia se extraía materia orgánica con un extractor de agua caliente. Este principio se conoce como la extracción sólido-líquido y ha sido útil desde la antigüedad para obtener infusiones y perfumes. Posteriormente, en 1879, el químico alemán Franz Ritter Von Soxhlet propuso un método para la determinación de grasa en alimentos (se creó el proceso con la idea original de determinar la grasa en la leche) (Jensen., 2007) y este método ha permanecido vigente durante casi 14 décadas después (Campos, 2019).

El método Soxhlet se realiza en un equipo del mismo nombre, el proceso inicia a partir de una muestra previamente seca, para evitar que el agua se combine con el disolvente y altere la prueba. La cantidad de muestra necesaria se especifica en los métodos oficiales según el alimento o elemento orgánico que se trate, esta se coloca dentro de un cartucho (en nuestro caso se utilizó papel filtro de café), en el sifón. (Campos, 2019, párr.5)

Se escoge un solvente que puede ser polar o apolar dependiendo del tipo de compuesto que se quiere extraer, este se coloca en un matraz donde se empieza a calentar (por una fuente de calor) hasta su punto de ebullición; así se lleva a cabo el primer paso en el proceso de extracción; luego, el solvente que se evapora sube por todo el sistema pasando por el sifón hasta llegar a un sistema de refrigeración, donde se condensa el vapor y se regresa al soxhlet de forma líquida, justo donde está el cartucho con el elemento orgánico. Aquí ocurre la extracción, el solvente se acumula hasta llegar a un nivel en el que baja por el sifón y regresa al matraz donde llega una combinación de solvente con el compuesto que se desea extraer.

Todo este proceso representa un ciclo (en donde el solvente recircule por el sistema, dependiendo del compuesto que se quiera extraer) que es necesario para obtener una concentración de extracto deseado. Este proceso es sumamente lento y depende de diferentes variables, a saber, solvente, refrigeración, fuente de calor,

temperatura ambiental y material a extraer, sin embargo, este se hace cada vez más rápido con cada ciclo finalizado.

Entre otras consideraciones necesarias a tener en cuenta, se debe saber que con este método no se puede aplicar a compuestos termolábiles (a menos que se tome en cuenta la temperatura de descomposición y se trabaje con un solvente con un punto de ebullición menor y el sistema alcance una temperatura menor a este); no obstante, en líneas generales, es un método sencillo ampliamente utilizado en la industria.

Una vez realizada la extracción es necesario realizar un proceso de evaporación en donde se separe el compuesto deseado del solvente, este proceso se lleva a cabo con un montaje muy sencillo en el que la solución se empieza a calentar con una fuente de calor, hasta llegar al punto de ebullición del solvente; el vapor de este pasa por el montaje hasta llegar a un sistema de refrigeración donde se condensa en otro recipiente, de esta manera se recupera el solvente que puede ser utilizado para otros procesos y deja en el matraz inicial todo el extracto orgánico que se deseaba.

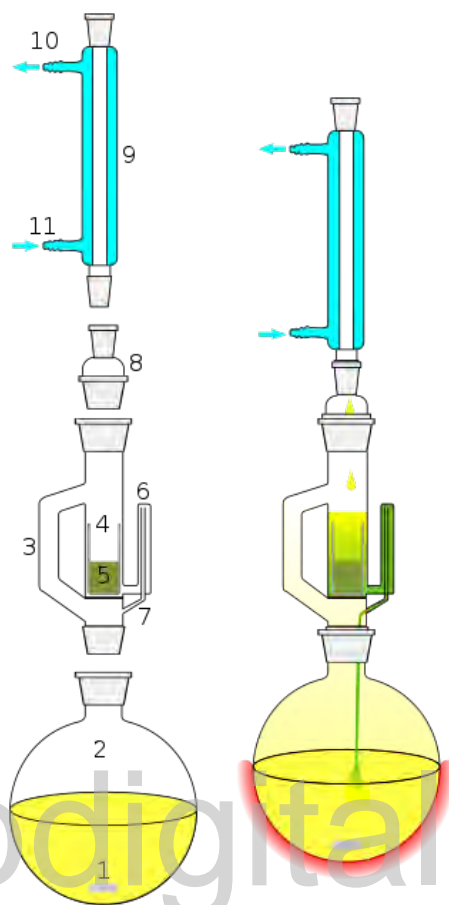


Figura 19. Extractor soxhlet

Fuente: (Wikipedia, s.f.e)

3.1.5 Preparación y extracción de la piña (ananas comosus)

La piña (*Ananas comosus*) es una fruta subtropical de fácil acceso y bien documentada que ha tenido diversos usos, especialmente en la medicina tradicional, debido a la capacidad de sus compuestos de luchar contra el daño producido en las células por los radicales libres, esto se debe a los polifenoles presentes en la fruta que dan como resultado 21 tipos de antioxidantes. Además de ello, esta fruta posee vitamina B1, B6 y altos contenidos de vitamina C (el cual es un poderoso antioxidante) (Maanvizhi, Nandhini & Thangapandi, 2018).

La capacidad antioxidante de la piña es pues la razón principal de utilizar esta fruta durante el proceso de síntesis de las nanopartículas, en virtud de que aportan los electrones necesarios a la reacción (este proceso se explicará con más detalle más adelante). Existen diferentes fuentes de antioxidantes, pero en el caso de la piña, estos provienen principalmente de los compuestos fenólicos y la vitamina C.

3.1.6 Antioxidantes

Un antioxidante es una molécula capaz de retrasar o inhibir la oxidación de un sustrato. La oxidación es una reacción química de transferencia de electrones de una sustancia a un agente oxidante (Zaro, 2014). Esto puede generar como resultado la creación de radicales libres que son compuestos químicos altamente reactivos que se crean cuando un átomo o una molécula gana o pierde un electrón, esto produce que tengan sus electrones desapareados, por lo tanto, el compuesto buscará volver a ser estable al ceder o tomar un electrón. En sistemas orgánicos lo anterior puede dar como resultado reacciones en cadena donde un radical libre dañe una célula y esta se convierta en un radical libre que daña a otra célula, lo cual es potencialmente peligroso para el organismo (Instituto Nacional del Cáncer, 2017).

Los antioxidantes son una familia heterogénea de moléculas, difícil de clasificar por propiedades estructurales compartidas y se pueden clasificar de diferentes maneras. Varias clasificaciones han sido propuestas en el pasado teniendo en cuenta el origen (natural o sintético), la naturaleza (enzimática o no enzimática), las propiedades físico-químicas (hidrófilas o lipófilas), la estructura (flavonoides, polifenoles, etc.), el mecanismo (preventivo, ruptura de cadenas, etc.), empero, se considera que sería mejor caracterizarlas por su estructura de funcionamiento (Vertuani, Angusti y Manfredini, 2004).

Los antioxidantes se encuentran en muchas formas, algunas de las principales son las vitaminas; de estas las que poseen mayores propiedades antioxidantes son las E y C y el betacaroteno.

La vitamina E (d-alfa tocoferol) es un antioxidante soluble en grasa, lo que significa que se almacena en la grasa corporal y actúa dentro de la porción lipídica de las membranas celulares, mientras que la vitamina C (ácido ascórbico) es un antioxidante soluble en agua y se encuentra en los compartimentos de agua del cuerpo donde interactúa con los radicales libres. Se ha demostrado que la suplementación a corto plazo de vitamina C que dura de dos a cuatro semanas puede reducir significativamente el nivel de radicales libres en el cuerpo. El betacaroteno, que es un precursor de la vitamina A (retinol), es el compuesto más conocido en un grupo conocido como carotenoides, que son materiales pigmentarios en frutas y verduras que varían de amarillo a naranja o a rojo. Los carotenoides también se denominan vitamina A preformada porque el cuerpo los puede convertir en esta sustancia cuando sea necesario. Son pues los pigmentos responsables del color naranja de muchas frutas y verduras, como las naranjas y las calabazas.

También hay enzimas que poseen propiedades antioxidantes. El glutatión peroxidasa, la superóxido dismutasa y la catalasa son las más conocidas. La actividad del glutatión peroxidasa depende del mineral selenio, que es la parte funcional de esta enzima, o la parte de la enzima que la hace tener actividad antioxidante, por eso se considera que el selenio tiene propiedades antioxidantes. La superóxido dismutasa y la catalasa reaccionan directamente con los radicales libres, por lo que reducen su capacidad para oxidar las moléculas y causar daño celular.

Los polifenoles poseen propiedades antioxidantes naturales. Los estudios han demostrado que los polifenoles son capaces de proteger a los glóbulos rojos de la destrucción tras el ataque de los radicales libres. También se ha encontrado que los polifenoles presentes en el vino tinto protegen contra la oxidación de lipoproteínas de baja densidad y lipoproteínas de alta densidad, que son factores muy importantes en la prevención del desarrollo del aterosclerosis o la enfermedad de la arteria coronaria en los seres humanos.

Un grupo final de compuestos, los antioxidantes sintéticos, a menudo se agregan a los alimentos para prevenir la decoloración y retrasar la oxidación de los alimentos después de la exposición al oxígeno. También ayudan a proteger las grasas de la rancidez, que hace que las grasas desarrollen un sabor y olor desagradables. La mayoría de los antioxidantes utilizados en los alimentos son compuestos fenólicos.

Hay cuatro antioxidantes que están aprobados para su uso en alimentos, especialmente las grasas, el galato de propilo (PG), la butilhidroquinona terciaria (TBHQ), el hidroxianisol butilado (BHA) y el hidroxitolueno butilado (BHT) (Charley y Weaver). Los sulfitos, que son productos químicos a base de azufre, también se utilizan como antioxidantes en los alimentos. Sin embargo, debido a que algunas personas pueden ser muy sensibles a los sulfitos y tener reacciones adversas a ellos en los alimentos, la Administración de Drogas y Alimentos (FDA, por sus siglas en inglés) ha requerido que las etiquetas de los alimentos que contienen sulfitos alerten al público sobre su presencia (Encyclopedia.com, 2005).

Como se mencionó anteriormente, para el caso de la piña sus principales antioxidantes provienen de la vitamina C y de los grupos fenólicos, en donde esta es un compuesto de seis carbonos que fue aislado por primera vez en 1928 y su estructura fue determinada en 1933 donde el isómero L es la forma activa.

El ser humano es uno de los pocos mamíferos incapaces de sintetizar la vitamina C, debido a la falta de la última enzima en el camino de la síntesis de esta vitamina (gulonolactona oxidasa). De allí que los seres humanos deban obtener esta vitamina a través de la dieta; una deficiencia de esta produce un conjunto de síntomas, lo que se conoce como escorbuto, del cual se tiene conocimiento desde hace ya siglos (Ashor, Siervo & Mathers, 2016).

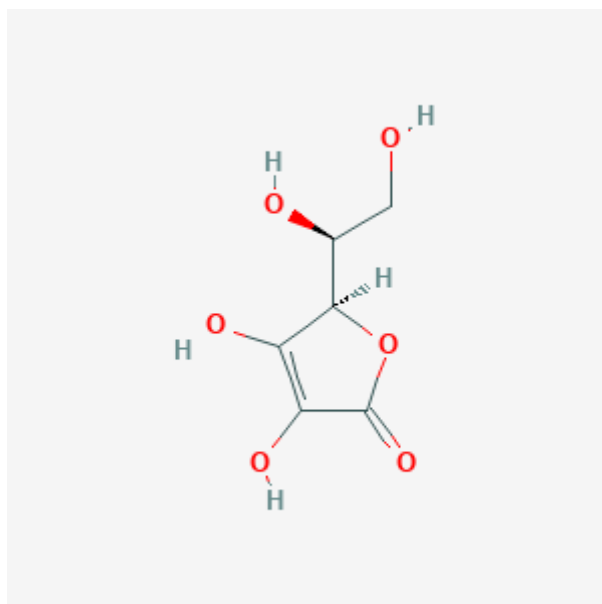


Figura 20. Representación de la estructura química del ácido ascórbico

Fuente: (Pubchem, 2018)

La vitamina C o ácido L-ascórbico es un potente agente reductor, lo que significa que dona electrones a las moléculas receptoras. En relación con este potencial de reducción de la oxidación (redox), esta vitamina es capaz de donar dos electrones de manera consecutiva, cediendo los electrones a radicales libres para así reducirlos; la pérdida de un electrón da como resultado la oxidación de la vitamina C al transformarla en ascorbato de radical libre, el cual es poco reactivo si se compara con otros radicales libres; este puede ser reducido hacia vitamina C si gana un electrón o puede ir más allá oxidándose y transformándose en ácido deshidroascorbico, en este caso pierde otro electrón (este proceso se muestra de manera más detallada en la siguiente figura). En definitiva, las funciones principales de la vitamina C son ser antioxidante y cofactor de enzimas.

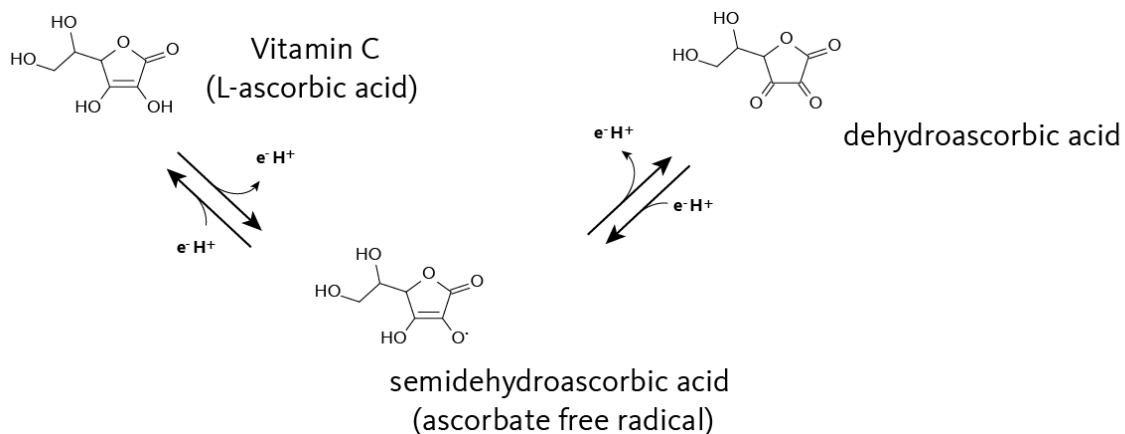


Figura 21. Proceso de donación de electrones de la vitamina C

Fuente: (Universidad Estatal de Oregón, 2019)

Es el principal antioxidante no enzimático, soluble en agua, en el plasma y los tejidos. Incluso en pequeñas cantidades, la vitamina C puede proteger las moléculas indispensables en el cuerpo como las proteínas, los lípidos (grasas), los carbohidratos y los ácidos nucleicos (ADN y ARN) contra el daño causado por los radicales libres y las especies reactivas de oxígeno (ROS), que se generan durante el metabolismo normal por las células inmunes activas y por la exposición a toxinas y contaminantes (por ejemplo, cierta quimioterapia, drogas y humo del cigarrillo).

Además, participa en el reciclaje redox de otros antioxidantes importantes, por ejemplo, se sabe que la vitamina C regenera la vitamina E de su forma oxidada. El papel de la vitamina C como cofactor también está relacionado con su potencial redox. Al mantener los metales unidos a las enzimas en sus formas reducidas, la vitamina C ayuda a las oxidasas de función mixta en la síntesis de varias biomoléculas críticas, es cofactor esencial en numerosas reacciones enzimáticas, por ejemplo, en la biosíntesis de colágeno, carnitina y neuropéptidos, y en la regulación de la expresión génica (Universidad Estatal de Oregón, 2019).

El siguiente antioxidante de importancia presente en la piña son los compuestos fenólicos, los cuales son el resultado de los procesos metabólicos secundarios más

ampliamente producidos por las plantas; se han identificado varios miles de diferentes compuestos de este tipo, por lo tanto, los polifenoles juegan muchos papeles diferentes de la biología vegetal y humana, incluyendo agentes de protección UV, compuestos defensivos contra herbívoros y patógenos, pigmentación de las plantas, sabores de las comidas y/o bebidas y productos farmacéuticos.

Los compuestos de esta familia se caracterizan por tener un grupo hidroxilo (—OH) unido a un átomo de carbono que forma parte de un anillo aromático. El *fenol* es el nombre específico de su miembro más simple, el monohidroxibenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), también conocido como bencenol, o ácido carbólico.

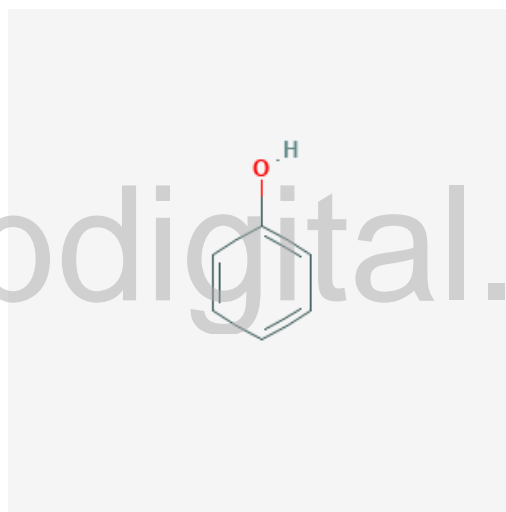


Figura 22. Representación de la estructura química del fenol

Fuente: (Pubchem, 2018)

Los fenoles son ampliamente utilizados en productos para el hogar y como intermediarios para la síntesis industrial. Por ejemplo, el fenol en sí se usa (en bajas concentraciones) como desinfectante en productos de limpieza para el hogar y en el enjuague bucal. En 1865 el cirujano británico Joseph Lister lo utilizó como antiséptico para esterilizar su campo de operación. Con el uso de fenol de esta manera la tasa de mortalidad por amputaciones quirúrgicas se redujo de 45% a 15% en la sala de Lister. Sin embargo, es bastante tóxico y las soluciones concentradas

causan quemaduras severas pero indoloras de la piel y las membranas mucosas. Los fenoles menos tóxicos, como el *n*-hexilresorcinol, han suplantado al propio fenol en las gotas para la tos y otras aplicaciones antisépticas, debido a que el hidroxitolueno butilado (BHT) tiene una toxicidad mucho menor y es un antioxidante común en los alimentos.

En la industria, el fenol se utiliza como material de partida para fabricar plásticos, explosivos como el ácido pícrico y medicamentos como la aspirina (Wade, 2018).

Varios trabajos publicados en la década de 1960 mostraron que los polifenoles podrían inhibir la actividad de enzimas digestivas y/o precipitados de proteínas nutricionales; también han sido reconocidos como reguladores del suelo e inhibidores de la nitrificación, así como de la descomposición y el reciclaje de nutrientes como un subproducto de su actividad antiherbívora. Alternativamente, se ha propuesto que los polifenoles producidos por la planta podrían controlar la forma de nutrientes disponibles para las plantas y/o microbios; esta es una sugerencia que podría requerir además una interpretación funcional, y quizás evolutiva, de los polifenoles (Hättenschwiler & Vitousek, 2000).

Así como los compuestos fenólicos juegan un papel importante en las plantas también lo hacen en los alimentos, los principales usos de los polifenoles en los alimentos son como colorantes y antioxidantes. Un gran número de investigaciones en los fenoles se han centrado en las propiedades antioxidantes de estos ya que se cree que tienen efectos positivos en enfermedades crónicas degenerativas como la cataratas, la degeneración macular relacionada con la edad, enfermedades neurodegenerativas, diabetes mellitus, enfermedad cardiovascular y cáncer; los polifenoles también son utilizados como antioxidantes en la industria alimentaria para aumentar la vida útil, que puede ser limitada debido al deterioro producido por las reacciones de oxidación, especialmente en las grasas, la comida oxidada no solo es un problema por el aroma rancio resultante sino que también puede tener

implicaciones en la salud humana, ya que aumentan la exposición a los radicales libres (Murkovic, 2003).

Anteriormente se mencionó que existen diferentes tipos de fenoles, pero en este estudio los tipos más importantes de compuestos fenólicos son los flavonoides (un anillo aromático con varios grupos hidroxilo) y los ácidos fenólicos (un anillo aromático con un grupo carboxilo y uno o más grupos hidroxilo), esto se debe a su potente capacidad como antioxidantes. Sin embargo, solo se hará énfasis en los flavonoides dado que estos se caracterizan por ser solubles en agua (Kulik, et al., 2009).

Los flavonoides fueron descritos por vez primera por Robert Boyle (1664), pero la citrina fue el primero que se logró identificar por el premio Nobel Szent-Györgyi en 1930, hoy en día, “flavonoides” es el nombre con el que se conoce a un amplio número de metabolitos secundarios, (fitonutrientes) presentes en las plantas terrestres, también en algunas algas, puesto que existe una enorme diversidad tanto en la biosíntesis como en la composición química de estos compuestos; se calcula que son más de 5 000 los que se pueden encontrar en plantas, frutas y verduras (algunas fuentes incluso apuntan a 9 000 o más). (Alchimia, 2019, párr.2)

Estos polifenoles son pigmentos naturales presentes en todas las partes de la planta y que protegen al organismo del daño producido por agentes oxidantes, como los rayos ultravioletas y la contaminación ambiental, además intervienen en otras funciones como la protección contra plagas, la pigmentación, el aroma, y otros. El organismo humano no puede producir estas sustancias químicas protectoras, por lo que deben obtenerse mediante la alimentación o en forma de suplementos así que están ampliamente distribuidos en plantas, frutas, verduras y en diversas bebidas y representan componentes sustanciales de la parte no energética de la dieta humana. (Martínez, et al., 2002, p.271)

Químicamente, los flavonoides se basan en un esqueleto de 15 carbonos que consiste en dos anillos de benceno A y B, (ver Figura 27) unidos a través de un anillo pirano heterocíclico (C), se pueden dividir en una variedad de clases tales

como flavonas (por ejemplo, flavona, apigenina y luteolina), flavonoles (por ejemplo, quercetina, kaempferol, myricetin y fisetin), flavanonas (por ejemplo, flavanona, hesperetin y naringenina), y otros; las diversas clases de flavonoides difieren en el nivel de oxidación y el patrón de sustitución del anillo C, mientras que los compuestos individuales dentro de una clase difieren en el patrón de sustitución de los anillos A y B (Kumar & Pandey, 2013).

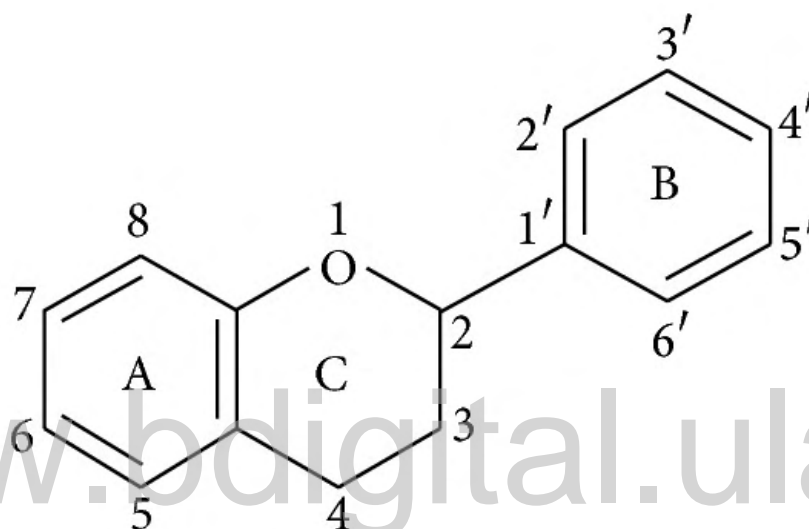


Figura 23. Estructura básica del flavonoide

Fuente: (Kumar & Pandey, 2013)

Ya que se conocen los compuestos antioxidantes presentes en la piña es oportuno exponer el proceso de extracción. Se utilizaron piñas maduras del mercado local de la ciudad de Manizales (todos los elementos orgánicos fueron obtenidos entre los meses de agosto y noviembre de 2018 en la ciudad de Manizales, Colombia), estas fueron lavadas y secadas; las piñas que se utilizaron se encontraban en estado maduro puesto que en este estado se encuentran la mayor cantidad de contenidos fenólicos y aumenta su capacidad antioxidante, esto con base en un estudio realizado en guayabas (Olaya & Restrepo, 2012).

Se procedió a eliminar la corona de las piñas y la piel de estas (el laboratorio a su vez como todos los instrumentos utilizados fueron previamente lavados con agua destilada y/o etanol tanto para las extracciones como para todo el proceso de síntesis de nanopartículas); una vez retirada la piel y la corona se procedió a cortar la fruta en rodajas, esta se sometió a un proceso de deshidratación, con el fin de poder realizar una extracción más “limpia” de los compuestos presentes en la fruta (además de que es necesario eliminar el agua presente en la fruta para la extracción soxhlet), las rodajas de la pulpa de piña fueron deshidratadas en un horno a una temperatura de 45°C en un tiempo de entre 36 y 48 horas, una vez deshidratada la pulpa quedó lista para realizar la extracción en soxhlet, (la única desventaja con la deshidratación es que en el proceso se pierde la vitamina C presente en la fruta, por lo tanto, es necesario agregar ácido ascórbico más adelante).

Una vez deshidratada, la piña era picada en pequeños cuadritos y fragmentos (lo más pequeño posible) de aproximadamente 0,4 cm de diámetro y almacenada en filtros de papel (que hacían de función de cartuchos para la extracción) a temperatura ambiente, hasta que se realizaba la extracción.

El proceso de extracción soxhlet para la piña se realizó con etanol en grado industrial como solvente (por lo tanto, la placa calefactora se calentó entre 78 y 85 °C, de tal manera que superara el punto de ebullición de este solvente).

Todo el proceso se realizó a temperatura ambiente (tanto las extracciones como el proceso de síntesis de nanopartículas se realizaron a temperatura ambiente en el campus La Nubia de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, entre los meses de agosto y noviembre de 2018), el proceso de extracción se hizo con cuatro ciclos y la solución que se extrajo se mezclaba constantemente con un agitador magnético a 500 rpm.

Una vez terminada la extracción de esta solución se realizaba el proceso de evaporación del solvente hasta que no se percibiera el olor de dicho solvente en el extracto y además no siguiera evaporando solución, esto se hacía con un agitador magnético a 500 rpm. Posteriormente se retiraba el agitador y el extracto de piña

concentrado era almacenado y guardado en un medio refrigerado para su posterior utilización en el proceso de síntesis.

3.1.7 Preparación y extracción del eucalipto (*Eucalyptus melliodora*)

El eucalipto posee también una gran capacidad antioxidante debido al alto contenido de fenoles que se encuentran dentro de esta planta, especialmente en el aceite de eucalipto que se obtiene mediante el proceso de extracción (González, et al., 2018).

Las hojas de eucalipto fueron obtenidas de árboles que se encontraban en el campus La Nubia de la Universidad Nacional de Colombia y se escogieron aquellas que no se encontraban dañadas; luego se lavaron y se secaron hasta un punto de deshidratación, algunas se secaron de manera natural al sol y otras se secaron en un horno a una temperatura de 30 °C en un tiempo de entre 36 y 48 horas para ambos métodos; una vez que las hojas se encontraban bien secas, se cortaban en fragmentos más pequeños y posteriormente se trituraban hasta quedar en polvo, que se almacenaba en filtros de papel para utilizarlos como cartuchos en la extracción soxhlet, estos eran guardados a temperatura ambiente.

El proceso de extracción soxhlet para el eucalipto se realizó con etanol en grado industrial como solvente (por lo tanto, la placa calefactora se calentó entre 78 y 85 °C, de tal manera que superara el punto de ebullición de este solvente), como se dijo, todo el proceso se realizó a temperatura ambiente; el proceso de extracción se hizo con seis ciclos y la solución que se extrajo se mezclaba constantemente con un agitador magnético a 600 rpm.

Una vez terminada la extracción se realizaba el proceso de evaporación del solvente, este proceso se realizaba hasta que no se percibiera el olor del solvente en el extracto y además no siguiera evaporando solución; esto se hacía mientras un agitador magnético estaba presente a 600 rpm; posteriormente se retiraba el agitador magnético y el extracto de eucalipto concentrado era almacenado y guardado en un medio refrigerado para su posterior utilización en el proceso de síntesis.

3.1.8 Preparación y extracción del ajonjolí (*Sesamum indicum*)

La semilla de ajonjolí es una oleaginosa que pertenece a la familia de pedaliáceas. El cultivo de esta semilla es de gran importancia alrededor del mundo debido a su alto contenido de aceite (45%-50%). Alrededor del 70% de su producción mundial se utiliza en la extracción de aceite para diferentes usos, como producto alimenticio, y en la formulación de múltiples productos cosméticos y farmacéuticos. Además, el aceite de ajonjolí se caracteriza la presencia de lignanos, a los cuales se le han atribuido efectos benéficos a la salud humana, incluyendo la capacidad de disminuir los niveles de colesterol y presión sanguínea, antioxidante y anticarcinogénico, debido a esto se utiliza el método soxhlet para la extracción del aceite. (Castro, et al., 2015, p.63)

Las semillas de ajonjolí fueron obtenidas del mercado local en la ciudad de Manizales, las semillas fueron seleccionadas de tal manera que se escogieron aquellas que no se encontraban dañadas, y además se separaron de diferentes impurezas que se encontraban con ellas, las semillas se lavaron y se secaron hasta un punto de deshidratación, algunas se secaron de manera natural al sol y otras se secaron en un horno a una temperatura de 35 °C en un tiempo de entre 36 y 48 horas para ambos métodos, una vez que las semillas se encontraban bien secas, se almacenaba en filtros de papel para utilizarlos como cartuchos en la extracción soxhlet, estos eran guardados a temperatura ambiente.

El proceso de extracción soxhlet para el ajonjolí se realizó con etanol en grado industrial como solvente (la placa calefactora se calentó entre 78 y 85 °C; de tal manera que superara el punto de ebullición de este solvente), todo el proceso se realizó a temperatura ambiente, el proceso de extracción se hizo con cinco ciclos y la solución que se extrajo se mezclaba constantemente con un agitador magnético a 400 rpm.

Una vez terminada la extracción esta solución se realizaba el proceso de evaporación del solvente, este proceso se realizaba hasta que no se percibiera el

olor del solvente en el extracto y además no siguiera evaporando solución, esto se hacía a su vez que un agitador magnético estaba presente a 400 rpm, posteriormente se retiraba el agitador magnético y el extracto de ajonjolí concentrado era almacenado y guardado en un medio refrigerado para su posterior utilización en el proceso de síntesis.

3.1.9 Preparación y extracción del aguacate (*Persea americana*)

Los aguacates son ricos en compuestos bioactivos tales como vitamina E, flavonoides, carotenoides y esteroides entre otros, con actividad antioxidante, los cuales previenen daños oxidativos para la salud humana, las semillas presentan alto contenido de catequinas (98% epicatequinas), flavonoles y OH-C (dominando los ácidos clorogénico y neoclorogénico), por lo tanto, fue esa la parte del aguacate que se utilizó para la extracción (Ezzeddine, 2018).

Dichos aguacates fueron obtenidos del mercado local en la ciudad de Manizales, las frutas fueron seleccionadas de tal manera que se escogieron aquellas que no se encontraban dañadas y que estaban en estado de madurez, después se lavaron y se secaron, se extrajo entonces la semilla de la fruta y esta se sometió a un proceso de rayado de tal manera que se obtuvo un polvo que se almacenaba en filtros de papel para utilizarlos como cartuchos en la extracción soxhlet, estos eran guardados a temperatura ambiente.

El proceso de extracción soxhlet para el aguacate se realizó con acetona en grado analítico como solvente (por lo tanto, la placa calefactora se calentó entre 55 y 65 °C, de tal manera que superara el punto de ebullición de este solvente); todo el proceso se realizó a temperatura ambiente, el proceso de extracción se hizo con tres ciclos y la solución que se extrajo se mezclaba constantemente con un agitador magnético a 400 rpm.

Una vez terminada la extracción esta solución se realizaba el proceso de evaporación del solvente, este proceso se realizaba hasta que no se percibiera el olor del solvente en el extracto y además no siguiera evaporando solución, esto se

hacía a la vez que un agitador magnético estaba presente a 400 rpm, posteriormente se retiraba el agitador magnético y el extracto de aguacate concentrado era almacenado y guardado en un medio refrigerado para su posterior utilización en el proceso de síntesis.

Hasta este punto se ha explicado todo el proceso de extracción de los diferentes compuestos orgánicos que serán utilizados como agentes de reducción y/o estabilización en el proceso de síntesis de las nanopartículas de cobre, así que es conveniente ahora conocer la síntesis como tal.

3.2 Síntesis de las nanopartículas de cobre

Las nanopartículas de cobre fueron sintetizadas mediante el método coloidal explicado anteriormente, sin embargo, este método tiene diferentes variaciones. Este proceso será expuesto en tres fases, esto es, disociación, reducción y estabilización.

En el proceso de síntesis se disolvió en primera medida el sulfato de cobre pentahidratado en agua destilada, de esta manera comenzó la disociación de sulfato de cobre produciendo iones de sulfato SO_4^{2-} y de cobre Cu^{2+} . En este punto es necesario reducir el cobre de manera que gane dos electrones para que sea cobre Cu^0 , esto se logra mediante los agentes antioxidantes presentes en los compuestos orgánicos de la piña, eucalipto, ajonjolí y aguacate como el ácido ascórbico y los compuestos fenólicos; una vez obtenidas las nanopartículas de cobre al tener el Cu^0 , se sigue a la última fase, la de estabilización, debido a que las nanopartículas tienden a crecer de manera descontrolada hasta que ya no sean nanopartículas y además pierdan su geometría, también puede pasar que el cobre empiece a reaccionar con otros compuestos de manera que cambie de estado (una de las reacciones más comunes es la oxidación del cobre produciendo óxido de cobre CuO o Cu_2O debido a que son más estables que el cobre por sí solo). Es por lo anterior que es muy necesario estabilizar las nanopartículas.

Por otro lado, se han documentado diferentes tipos de agentes estabilizantes para métodos coloidales en la síntesis de nanopartículas, como el polietilenglicol, ciclodextrinas, el hidróxido de sodio y el almidón, pero al utilizar un método de síntesis coloidal con química verde puede existir un proceso recurrente en el que los componentes orgánicos actúen como agentes reductores y estabilizantes o en su defecto, solo actúen en una de las fases del proceso de síntesis (Cerdeira, et al., 2016).

Posterior a entender el proceso de síntesis de las nanopartículas de cobre con un método coloidal y química verde se proponen tres procesos de síntesis diferentes, el primero en el que después de la disociación del sulfato de cobre, la materia orgánica utilizada (piña, eucalipto, ajonjolí o aguacate) actúa como agente de reducción y estabilización; el segundo proceso de síntesis consiste en disociar el sulfato de cobre y utilizar ácido ascórbico de grado analítico como agente reductor, además de usar la materia orgánica solo como agente de estabilización; y para el último proceso se plantea que después de la disociación del sulfato se utilice la materia orgánica como agente reductor y se utiliza hidróxido de sodio como agente estabilizante.

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de cobre usando materia orgánica como agente de reducción y estabilización

Como se mencionó anteriormente, en este proceso se propone que la materia orgánica haga la tarea de reducir los iones de cobre y estabilizarlos, proceso que se describió anteriormente en los antecedentes, en donde se produjeron, en estudios distintos, nanopartículas de plata mediante el uso de pulpa de piña y extracto de eucalipto. Este proceso de síntesis se realizó separadamente para cada tipo de compuesto orgánico, siendo estos piña, eucalipto, ajonjolí y aguacate (Ahmad & Sharma, 2012) (Ravindra, et al., 2010).

Todo el proceso se realizó con agua destilada y con agitadores magnéticos a 600 rpm para cada solución y en cada etapa. Se preparó una solución de 100ml de

sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) al 0,1M, agitándose durante 30 minutos, y luego se le agregaron 5ml del extracto orgánico; la solución se calentó hasta los 80 °C y una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante dos horas en agitación constante, finalmente se dejó enfriar la solución y reposar durante 24 horas.

Esta metodología se realizó de manera separada para cada uno de los compuestos orgánicos y al final de cada proceso de síntesis se tomaron muestras para su estudio en UV-Vis y FTIR, el resto de solución con nanopartículas se almacenó para su posterior tratamiento.

3.2.2 Síntesis de nanopartículas de cobre usando materia orgánica como agente de estabilización

Para este proceso se utilizó ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) como agente reductor del cobre, la vitamina C ya ha sido documentada como un reductor excelente para la síntesis de nanopartículas de cobre con un método de reducción química, debido a su capacidad antioxidante, es decir, que los diferentes compuestos orgánicos de cada elemento a utilizar (piña, eucalipto, ajonjolí, o aguacate) deben hacer la función estabilizadora de las nanopartículas, evitando aglomeraciones o estados oxidativos del cobre (Khan, et al., 2015).

Todo el proceso se realizó con agua destilada y con agitadores magnéticos a 600 rpm para cada solución y en cada etapa. Se preparó una solución de 100ml de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) al 0,1M, agitándose durante 30 minutos y luego se agregó una solución de 50 ml de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) al 0,1M, pasados 5 minutos se agregaron 5 ml del compuesto orgánico y por último la solución se calentó hasta los 80 °C; una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante dos horas en agitación constante, finalmente se dejó enfriar la solución y reposar durante 24 horas.

Esta metodología se realizó de manera separada para cada uno de los compuestos orgánicos, y al final de cada proceso de síntesis se tomaron muestras para su

estudio en UV-Vis y FTIR; el resto de solución con nanopartículas se almacenó para su posterior tratamiento.

3.2.3 Síntesis de nanopartículas de cobre usando materia orgánica como agente de reducción

El hidróxido de sodio (NaOH) es una base fuerte que permite aumentar el pH en la solución. En la síntesis de nanopartículas esta es una forma de aumentar la reactividad, y por ende, de aumentar la velocidad de la reacción. Igualmente, está relacionada con la estabilización de las nanopartículas, de modo que hace que su tamaño se regule. Este efecto se ha documentado en la síntesis de nanopartículas de plata por medio de extracto de henna. En esa medida, se utilizaron una vez los compuestos orgánicos (sea de piña, eucalipto, ajonjolí, o aguacate) a fin de reducir la solución de manera que se pudiera aumentar el pH. (Kiruba, et al., 2013).

Todo el proceso se realizó con agua destilada y con agitadores magnéticos a 600 rpm para cada solución y en cada etapa. Se preparó una solución de 100ml de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) al 0,1M, agitándose durante 30 minutos, y luego se le agregaron 5ml del extracto orgánico, pasados 5 minutos se empezó a añadir una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 1 molar, muy lentamente y con ayuda de un gotero. A medida que se agregaba esta base a la solución se observaba el cambio de pH con un medidor de esta, hasta llegar a una medición de 11; por último, la solución se calentó hasta los 80 °C; una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante dos horas en agitación constante, finalmente se dejó enfriar la solución y reposar durante 24 horas.

Esta metodología se realizó de manera separada para cada uno de los compuestos orgánicos, y al final de cada proceso de síntesis se tomaron muestras para su estudio en UV-Vis y FTIR, el resto de solución con nanopartículas se almacenó para su posterior tratamiento.

3.2.4 Tratamiento de las soluciones con nanopartículas

Una vez terminados los tres tipos de procesos de síntesis y con cada tipo de extracto orgánico (piña, eucalipto, ajonjolí o aguacate), las soluciones de nanopartículas fueron tratadas para su posterior estudio y caracterización.

Este proceso comenzó con las soluciones de nanopartículas almacenadas, las cuales se centrifugaron a 4000 rpm durante 20 minutos; una vez terminada la primera centrifugación se desechaba el sobrenadante y se agregaba agua destilada a la solución; se hizo una segunda centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos; al terminar la segunda centrifugación se tomaron muestras de cada solución para su posterior estudio en UV-Vis; luego se eliminó el sobrenadante y se agregó agua destilada a la solución; se procedió a realizar una tercera centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos y una vez terminaba esta se procedía a eliminar el sobrenadante y agregar etanol a la solución; se procedió a realizar una cuarta y última centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos, finalizada la centrifugación las soluciones se almacenaron en cajas de Petri.

En última instancia, las soluciones de nanopartículas con solventes de etanol y almacenadas en cajas de Petri fueron secadas en un horno a 40 °C durante 36 a 48 horas, con el propósito de que el etanol y el agua restante se evaporaran de la muestra. Cuando tales muestras estuvieron totalmente secas, estas se enviaron a difracción de rayos X y al SEM para su estudio y caracterización.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 Espectroscopia UV-Vis

Para empezar, se debe saber que las muestras tomadas fueron caracterizadas mediante un espectrofotómetro de UV-Vis marca Perkin Elmer modelo LAMBDA 365. Este tipo de análisis funciona como un primer indicador (es un método fácil y económico) que puede sugerir la presencia de nanopartículas en virtud del plasmón de resonancia de las mismas, el cual en este caso en particular fue el cobre.

4.1.1 Blanco de sulfato de cobre pentahidratado

El primer paso que se llevó a cabo fue una calibración del espectrofotómetro y el estudio de un blanco con sulfato de cobre pentahidratado al 0,1M.

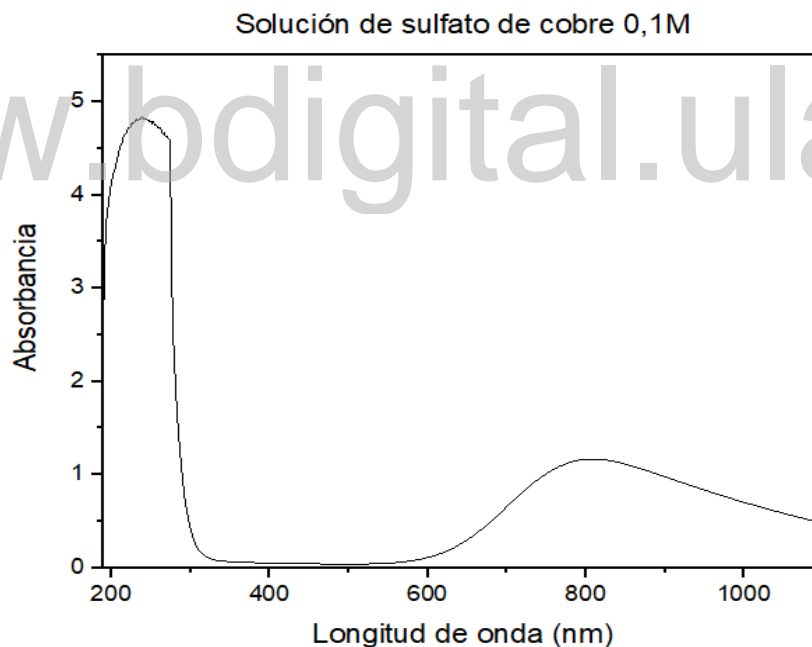


Figura 24. Blanco de sulfato de cobre pentahidratado

Ahora bien, la solución de sulfato de cobre al 0,1M presentó dos picos de absorción muy marcados, uno en 239nm y otro en 810nm, el primero en el rango del

ultravioleta y el otro en el rango de los infrarrojos; el pico dominante, que se aproxima a 240nm, se identificó primero como bandas de absorción de gases principalmente del oxígeno, sin embargo, según la literatura este pico no debería ser tan fuerte; varios estudios han identificado estos picos pronunciados alrededor del ultravioleta como elementos orgánicos y sustancias biológicas presentes en el agua, puesto que las mismas interactúan con una absorción muy fuerte para estas ondas (Quickenden y Irvin, 1980; Nissen, et al., 2018).

Por otra parte, el pico presente en 810nm es característico del sulfato de cobre pentahidratado y es el que justamente se observó en el blanco estudiado; este pico se corroboró junto a varios espectros UV-Vis de otros estudios científicos (Rahardjo, et al. 2018). Cabe anotar que las nanopartículas metálicas tienden a tener picos de absorción muy definidos (estos pueden variar según el tamaño y la forma de las nanopartículas), como es el caso de las nanopartículas de plata, que presentan el plasmón de resonancia en 430nm, según varios estudios académicos que se usaron como antecedentes del trabajo aquí realizado (Ahmad & Sharma, 2012; Ravindra, et al., 2010).

Fue de esta forma que se identificó el espectro del cobre con los siguientes valores: 320nm-370nm para el óxido de cobre; 400nm-440nm para el peróxido de cobre; 620nm-850nm para iones de cobre Cu^{2+} y 520-580nm para las nanopartículas del mismo. En los siguientes espectros se buscó encontrar tales picos de absorción en pos de identificar el estado del cobre presente en la muestra seleccionada (Pestryakov et al., 2004).

Si bien las nanopartículas de cobre tienen un máximo de absorción para las longitudes de onda entre 520nm y 580nm, en diferentes estudios se han reportado algunas con plasmón de resonancia entre los 570nm y los 600nm. En todo caso, es de reconocer que en la mayoría de los estudios en esta materia se encontró el rango inicialmente planteado, presentando máximos de absorción en 550nm, 560nm, 561nm, 580nm, por mencionar algunos ejemplos (Moniri, et al., 2017; Argueta, et

al., 2018; Duque, et al., 2015; Dang, et al., 2011; Grandez, 2016; Henglein, 2000; Moskovits & Hulse, 1981).

4.1.2 Eucalipto tanto como agente reductor y estabilizante

Por su parte, la gráfica del espectro UV-Vis, en la que se utilizó el eucalipto como agente de reducción y como estabilizante, muestra demasiado ruido y picos muy agudos que hacían difícil la caracterización de las nanopartículas de cobre; esta muestra presentó un pico en 239nm, correspondiente a sustancias biológicas y elementos orgánicos, así como una serie de picos en 410nm (que podrían asociarse con el peróxido de cobre) y en 637nm, 713nm y 810nm (que podrían asociarse a iones de cobre Cu^{2+}), sin embargo, debido a la cantidad de picos no identificados y el ruido presente en la muestra no se pudo identificar con seguridad usando este espectro únicamente.

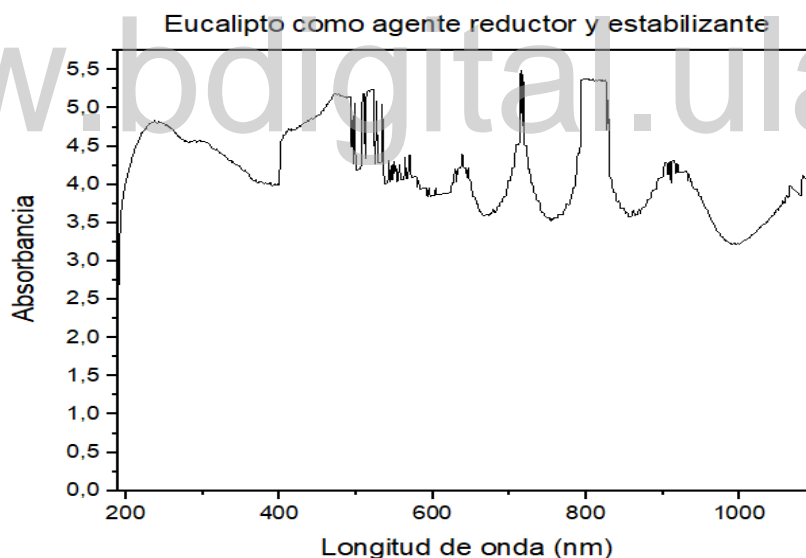


Figura 25. Espectro UV-Vis eucalipto como agente reductor y estabilizante

4.1.3 Eucalipto como agente estabilizante

Esta muestra en la que se utilizó el eucalipto como agente estabilizante señala un pico en 239nm de compuestos orgánicos y biológicos; de hecho, casi todas las muestras presentaron este pico de absorción, además de ello, un pico en 300nm que no se logró identificar, un pico en 417nm característico del peróxido de cobre y un pico muy suave en 800nm característico del sulfato de cobre pentahidratado.

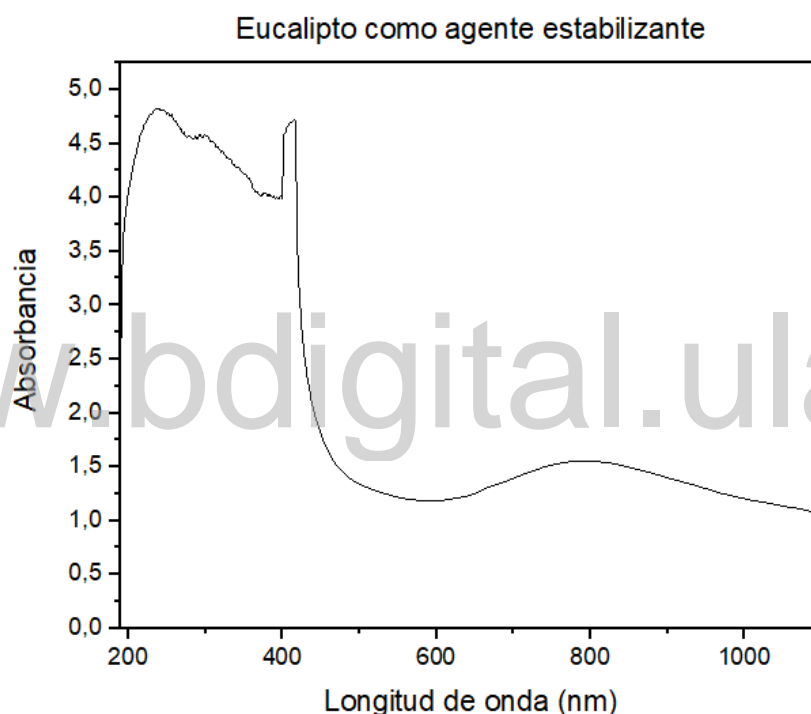


Figura 26. Espectro UV-Vis eucalipto como agente estabilizante

4.1.4 Eucalipto como agente reductor

En la gráfica del espectro UV-Vis en la que se utilizó el eucalipto como agente reductor, pese a que mostró demasiado ruido, solo se puede ver claramente un pico en 239nm de compuestos orgánicos. Existen ciertos picos como en 406nm de peróxido de cobre, 638nm, 714nm y 809nm que podrían atribuirse a iones de cobre

Cu^{2+} , sin embargo, estos picos manifestaron mucho ruido y generalmente deberían ser mucho más limpios y menos agudos. Por esta razón no se pudo utilizar este resultado como un método de caracterización fiable.

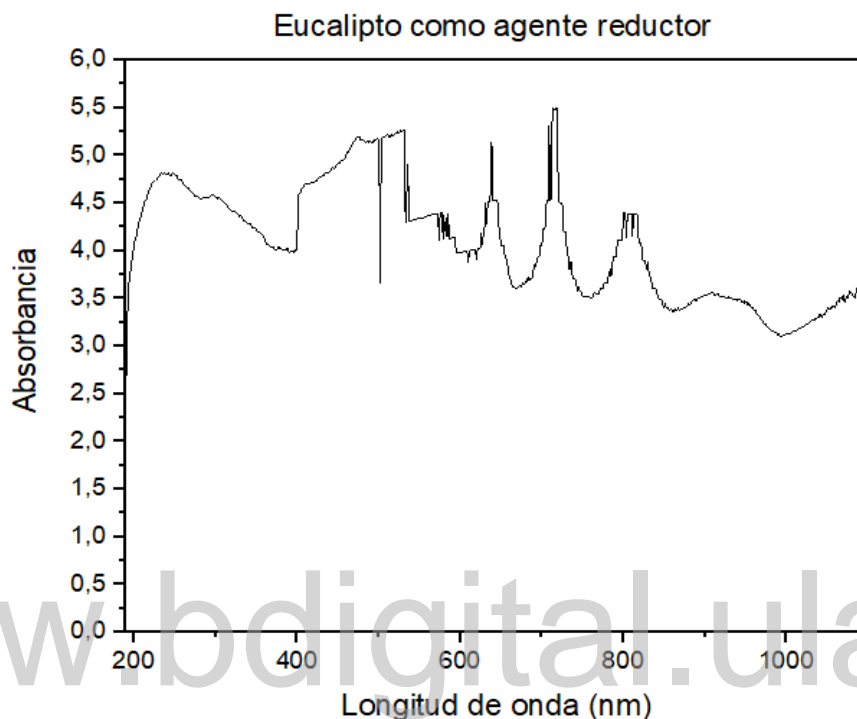


Figura 27. Espectro UV-Vis eucalipto como agente reductor

4.1.5 Piña como agente reductor y estabilizante

La gráfica del espectro UV-Vis donde se utilizó la piña como agente de reducción y como estabilizante presenta tres picos de absorción, el primero en 240nm característico de compuestos orgánicos en el agua; otro de absorción, en 295nm, que no se logró identificar y por último, un pico de 802nm característico del sulfato de cobre pentahidratado.

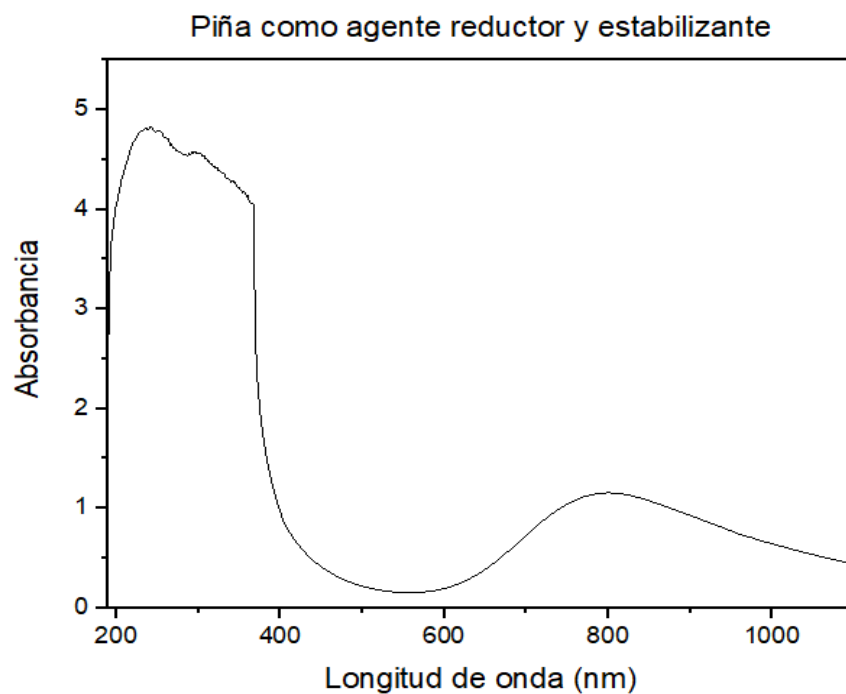


Figura 28. Espectro UV-Vis piña como agente reductor y estabilizante

www.bdigital.ula.ve

4.1.6 Piña como agente estabilizante

La muestra donde se utilizó la piña como agente estabilizante tuvo un pico de compuestos orgánicos en el agua de 241nm, un pico del sulfato de cobre alrededor de los 800nm y un pico no identificado alrededor de 300nm, siendo esta muestra muy parecida al espectro anterior.

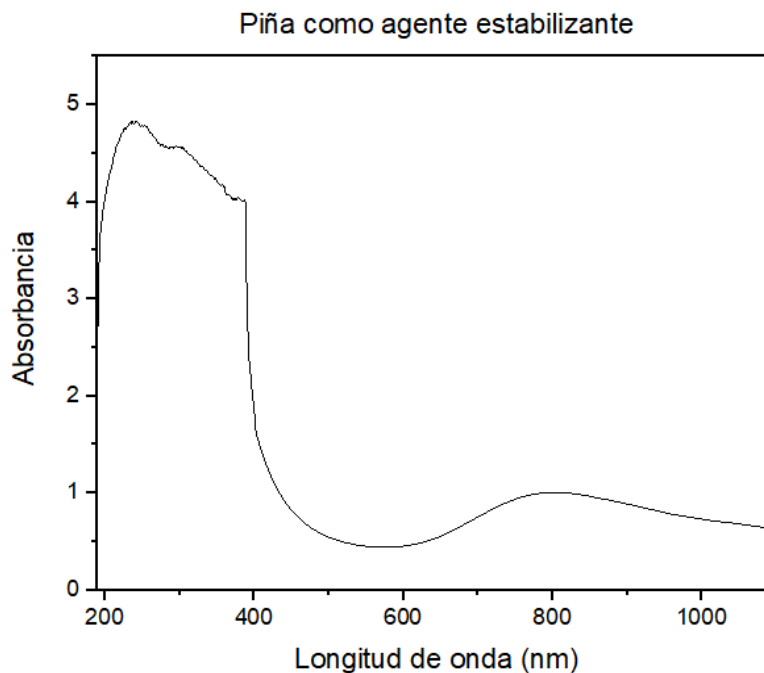


Figura 29. Espectro UV-Vis piña como agente estabilizante

www.bdigital.ula.ve

4.1.7 Piña como agente reductor

Esta muestra en particular (donde se utilizó la piña como agente reductor) se caracteriza porque su espectro UV-Vis presentó mucho ruido, por lo tanto, no dio una caracterización confiable; mostró un pico de compuestos orgánicos en el agua de 240nm, un pico en 410nm que sugiere peróxido de cobre, picos en 525nm y 580nm de nanopartículas de cobre, sin embargo, estas fueron muy agudos y ruidosos así que se descartó esta opción, asimismo, señaló picos en 649nm, 721nm y 812nm de iones de cobre Cu^{2+} , pero de igual manera se descartaron por los mismos argumentos.

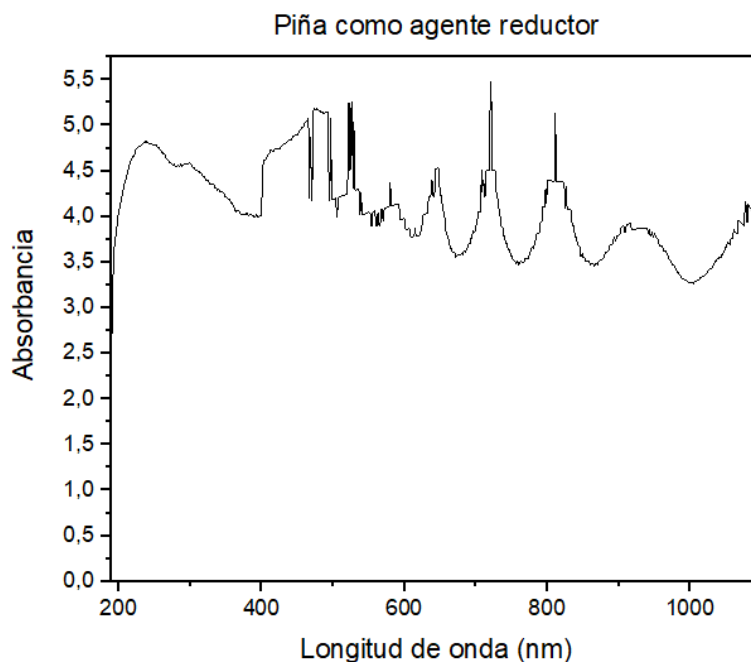


Figura 30. Espectro UV-Vis piña como agente reductor

4.1.8 Ajonjolí como agente reductor y estabilizante

La gráfica del espectro UV-Vis en la que se utilizó el ajonjolí como agente de reducción y como estabilizante muestra un pico en 241nm de compuestos orgánicos, un pico en 299nm no identificado y un pico en 804nm característico del sulfato de cobre pentahidratado.

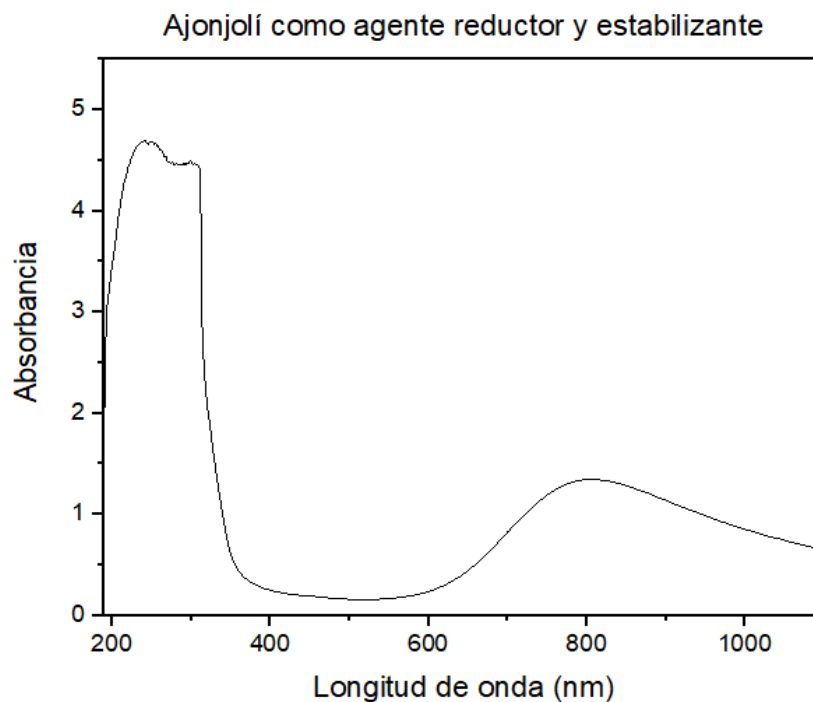


Figura 31. Espectro UV-Vis Ajonjolí como agente reductor y estabilizante

www.bdigital.ula.ve

4.1.9 Ajonjolí como agente estabilizante

La muestra en la que se utilizó el ajonjolí como agente estabilizante, igual que las anteriores, presentó un pico de absorción en 247nm de compuestos orgánicos, un pico en 299nm no identificado y un pico en 800nm ligado al sulfato de cobre pentahidratado.

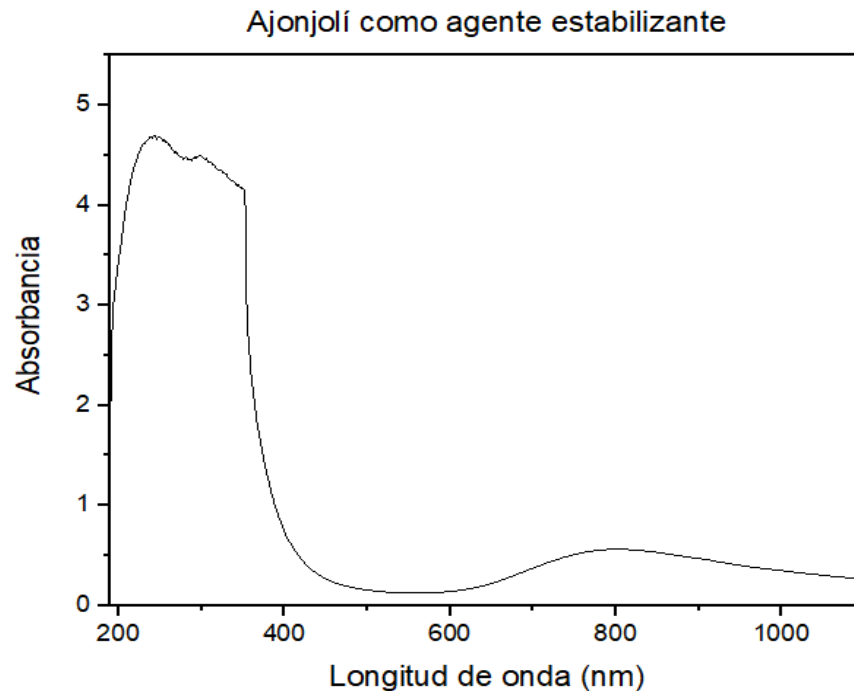


Figura 32. Espectro UV-Vis Ajonjolí como agente estabilizante

4.1.10 Ajonjolí como agente reductor

La gráfica del espectro UV-Vis donde se utilizó el ajonjolí como agente reductor muestra un primer pico en 245nm de compuestos orgánicos en el agua, otro en 296nm no identificado y en 399nm se puede observar lo que parece un pico, sin embargo, esto puede ser atribuido a un cambio de intensidad en virtud de que en 400nm ocurrió un cambio de la fuente de luz dentro del espectrofotómetro.

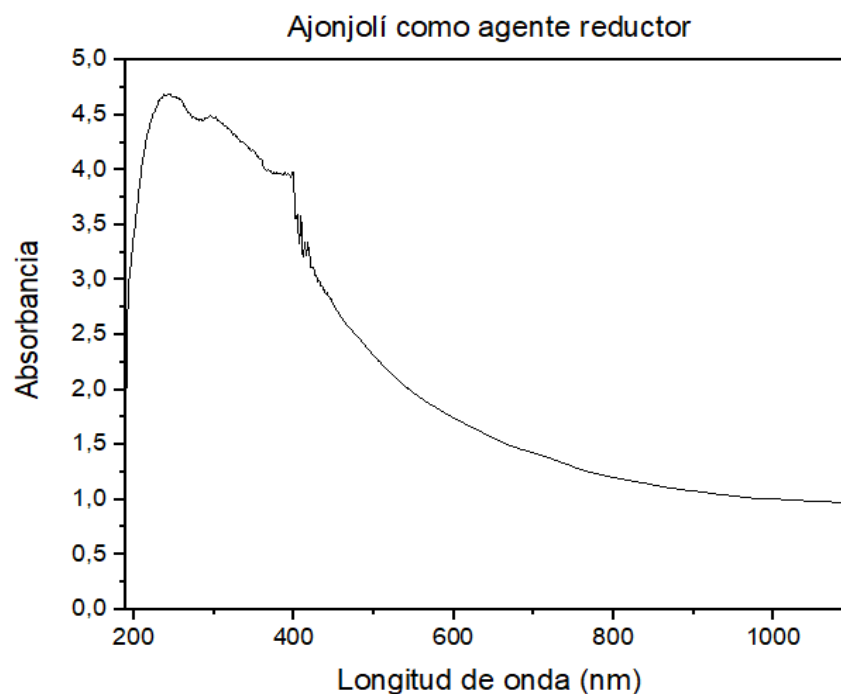


Figura 33. Espectro UV-Vis Ajonjolí como agente reductor

4.1.11 Aguacate como agente reductor y estabilizante

La gráfica del espectro UV-Vis donde se utilizó el aguacate como agente de reducción y como estabilizante muestra demasiado ruido y picos muy agudos que dificultaron demasiado la identificación clara de lo que se estaba buscando; en 239nm está el pico de las impurezas orgánicas en el agua, en 298nm se ve un pequeño pico no identificado (pero recurrente en la mayoría de las muestras analizadas), entre 410nm y 456nm se empieza a formar una especie de pico que se podría atribuir al peróxido de cobre (es necesario tener más datos para una conclusión certera), en 487nm existe otro pico de absorción no identificado y en 535nm hay un pico de absorción. Esta longitud de onda se asocia con nanopartículas de cobre, empero, este pico no cumple con las características presentes en otros estudios (es demasiado ruidoso y agudo), por consiguiente, fue necesario contar más datos para una caracterización fiable; en 583nm existe otro pico no identificado (sucede de igual manera con los picos en 920nm y 1088nm), y

los picos en 652nm, 725nm y 817nm que se asocian con iones de cobre (aunque es necesaria más información para caracterizar).

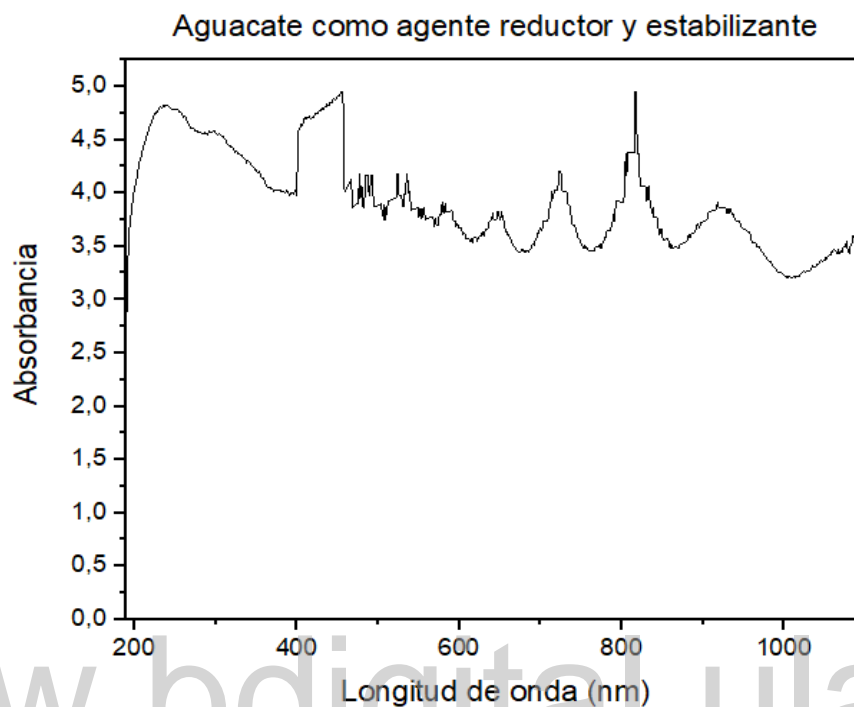


Figura 34. Espectro UV-Vis Aguacate como agente reductor y estabilizante

4.1.12 Aguacate como agente estabilizante

La gráfica del espectro UV-Vis donde se utilizó el aguacate como agente estabilizante, al igual que el espectro anterior, presenta demasiado ruido; se identificó el pico de 243nm de impurezas orgánicas en el agua, pero están los picos en 302nm, 483nm, 578nm, 910nm y 1092nm que no lograron ser identificados; entre 410nm y 459nm se encuentra un pico que se puede asociar con el peróxido de cobre, sin embargo es necesaria más información para concluirlo; por su lado, los picos de 648nm y 724nm se pueden asociar a iones de cobre pero para esto se requiere llevar a cabo un mayor análisis; en 810nm se encuentra un pico muy pronunciado que pese a que se podría asociar con el sulfato de cobre pentahidratado, no cumple con las características necesarias.

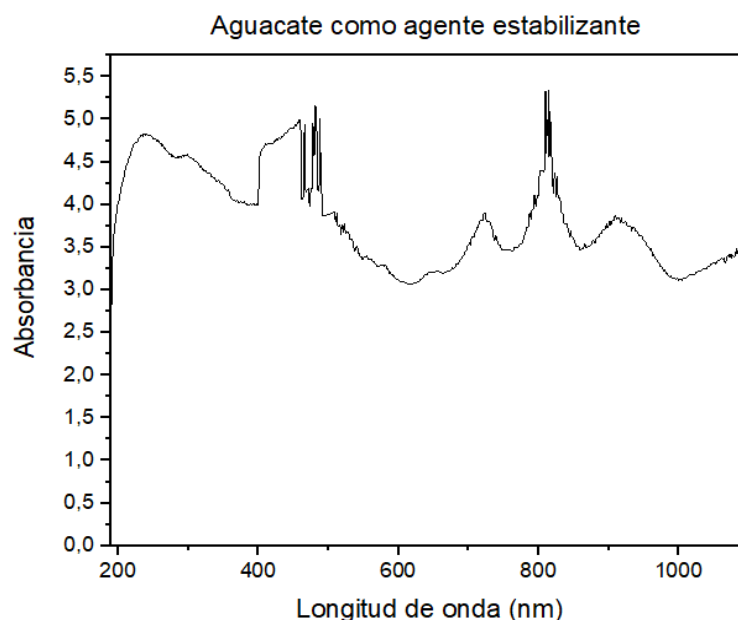


Figura 35. Espectro UV-Vis Aguacate como agente estabilizante

4.1.13 Aguacate como agente reductor

La gráfica del espectro UV-Vis donde se utilizó el aguacate como agente reductor, de la misma forma que todas las muestras con este agente, presenta demasiado ruido, muestra el primer pico en 240nm de compuestos orgánicos presente en el agua; los picos de 293nm, 585nm, 922nm y 1087nm no se lograron identificar; existe un pico entre 400nm y 490nm que podría ser peróxido de cobre pero no es concluyente, al igual que el pico de 526nm que se puede asociar con nanopartículas de cobre pero no cumple con las características de otros estudios; por último, los picos en 641nm, 723nm y 815nm se pueden asociar con iones de cobre, no obstante, tampoco son concluyentes.

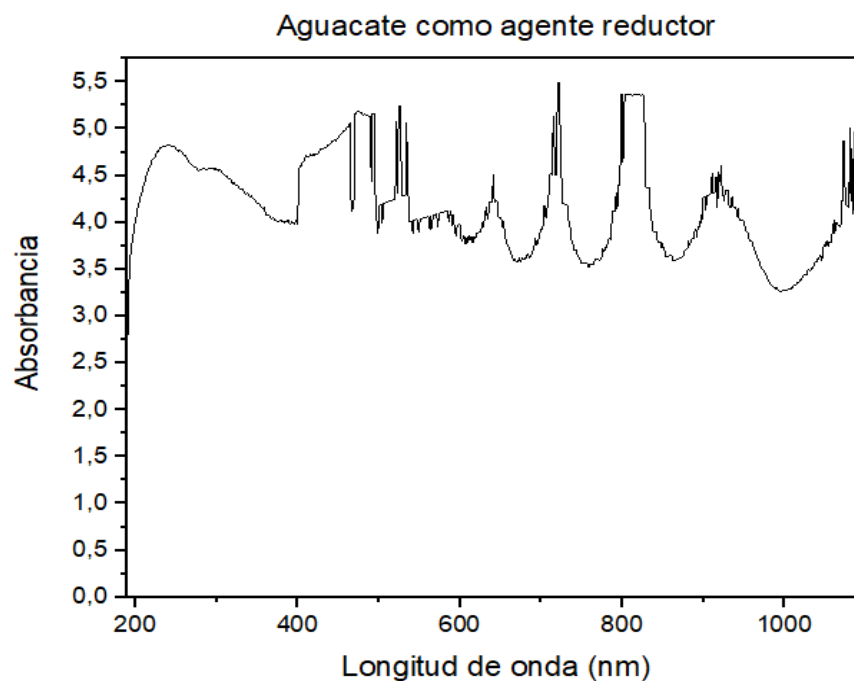


Figura 36. Espectro UV-Vis Aguacate como agente reductor

4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Como se mencionó con anterioridad, en este estudio las muestras fueron analizadas con un equipo de transmisión de infrarrojo por transformada de Fourier, marca Bruker modelo ALPHA II Platinum ATR. Adicionalmente, fueron caracterizadas mediante las tablas de Francisco Rojo Callejas, quien es profesor de la Universidad Autónoma de México, con el propósito de caracterizar ciertas vibraciones de enlaces de interés tales como los fenoles.

4.2.1 Eucalipto como agente reductor y estabilizante

La gráfica del espectro FTIR donde se utilizó el eucalipto como agente de reducción y como estabilizante muestra un primer pico ancho en 3286 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de tensión en enlaces del tipo (O-H), que se pueden identificar como polímeros; lo anterior tiene sentido teniendo en cuenta que el eucalipto es una de las principales fuentes de celulosa para la industria mundial. Pese a ello, este pico

se solapa con las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del agua. Se pudo confirmar la identificación de agua mediante la observación del pico en 1635 cm^{-1} ; también se observan una serie de picos muy pequeños entre $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ que son características entre los nitrilos conjugados ($-\underline{\text{C}}\equiv\text{N}$) y las cianamidas ($=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$), en consecuencia, no es posible asegurar a qué grupo pertenece.

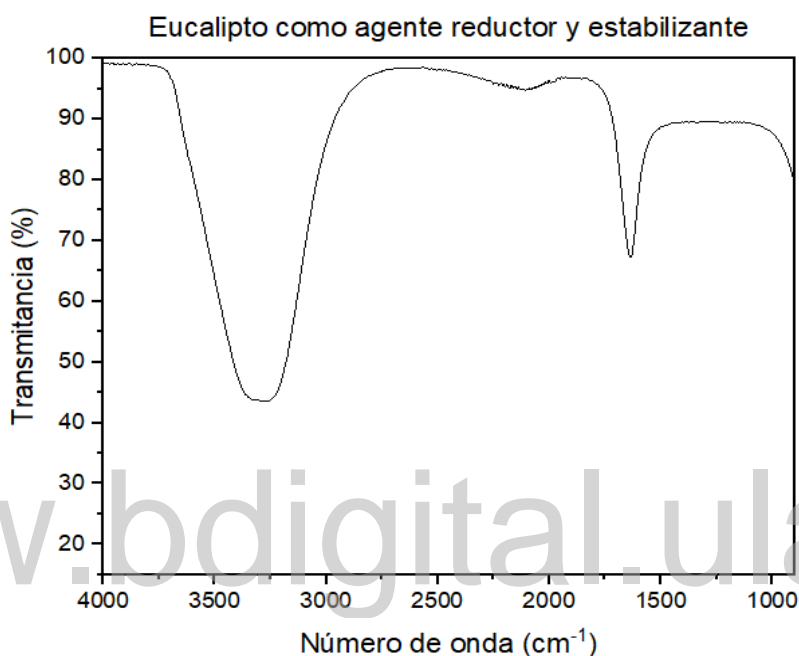


Figura 37. Espectro FTIR Eucalipto como agente reductor y estabilizante

4.2.2 Eucalipto como agente estabilizante

Esta muestra en particular (donde se utilizó el eucalipto como agente estabilizante) se caracteriza porque su espectro FTIR presenta mucho ruido y una cantidad de picos pequeños y agudos que tienden a solaparse y por eso solo se utilizaron para el análisis los picos que se pudieran identificar claramente. Primero se analizó un pico ancho con su máximo en alrededor de 3333 cm^{-1} , que es característico de la vibración de tensión (O-H) de los polímeros; este pico presenta un ruido que puede atribuirse a la vibración de tensión de otros compuestos que quedan ocultos bajo la

banda polimérica (como sucede generalmente con los dímeros); la aparición de ruido (es decir, una serie de picos pequeños y muy agudos) entre $3590-3640\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a diferentes tipos de alcoholes (libre, primario, secundario y terciario), además hay un pico de sumo interés en 3615 cm^{-1} , correspondiente a los fenoles, estos se confirman con el pico en 3715 cm^{-1} , por último, está el pico con máximo en 1640 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de flexión del agua.

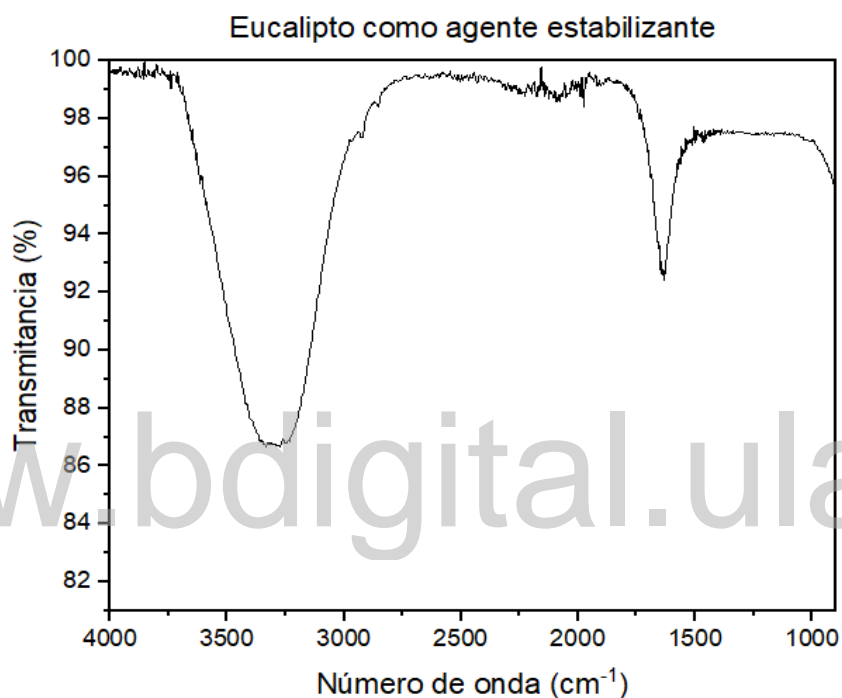


Figura 38. Espectro FTIR Eucalipto como agente estabilizante

4.2.3 Eucalipto como agente reductor

La gráfica del espectro FTIR en la que se utilizó el eucalipto como agente reductor muestra un primer pico ancho en 3272 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de tensión en enlaces del tipo (O-H); esto se puede identificar como polímeros presentes en la muestra, pero este pico se solapa con las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del agua; de todas formas, es posible confirmar la identificación de agua mediante la observación del pico en 1636 cm^{-1} . Igualmente

se observan una serie de picos muy pequeños entre 2000cm^{-1} - 2300cm^{-1} que corresponden a la vibración de grupos de diazo ($-\text{CH}=\text{N}^+ = \text{N}^-$) y ($>\text{C}=\text{N}^+ = \text{N}^-$).

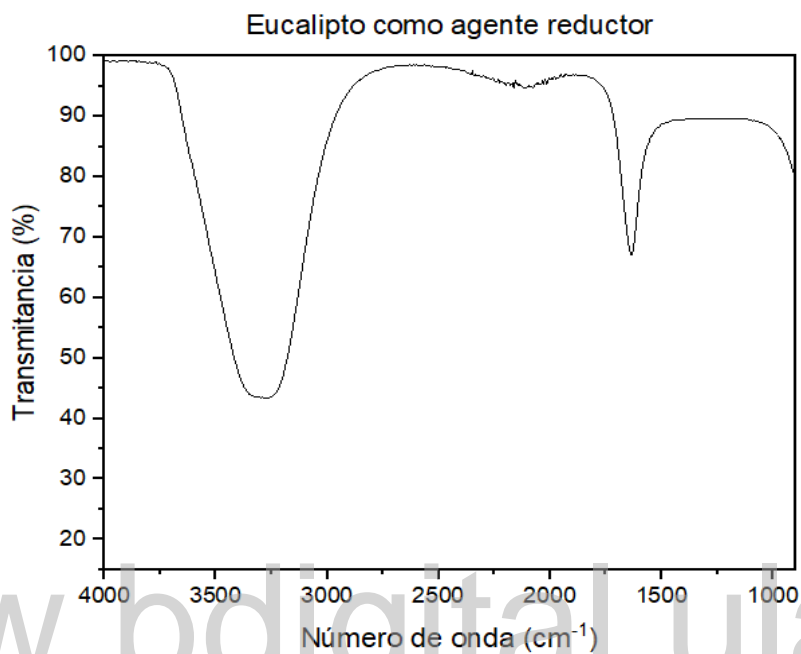


Figura 39. Espectro FTIR Eucalipto como agente reductor

4.2.4 Extracto de eucalipto

El eucalipto que fue extraído mediante el método soxhlet fue estudiado con espectroscopia FTIR, lo cual arrojó resultados que permitieron comprender los compuestos presentes en el mismo; primero se observa un pico ancho en 3347cm^{-1} , de la vibración de tensión de los (O-H), que se atribuye a los polímeros presentes en la muestras; luego se presentan dos picos, uno en 2980cm^{-1} y otro en 2943cm^{-1} , que serían correspondientes a vibraciones de CH_2 o de CH_3 ; por otra parte, con los picos presentes en 1449cm^{-1} y 1348cm^{-1} se puede confirmar que es correspondiente a la vibración de CH_3 ; en 1628cm^{-1} aparece el pico de la vibración de flexión del agua, a razón de que el pico de los polímeros es tan ancho

que oculta varios picos, tales como los de tensión simétrica y asimétrica del agua, y en este caso en particular, oculta los picos de estiramiento de enlaces (O-H) del fenol y el alcohol primario. No obstante, estos mismos se pueden identificar gracias a la vibración de estiramiento del enlace (C-OH), que permite identificar los fenoles en 1209 cm^{-1} y el alcohol de tipo primario en 1043 cm^{-1} .

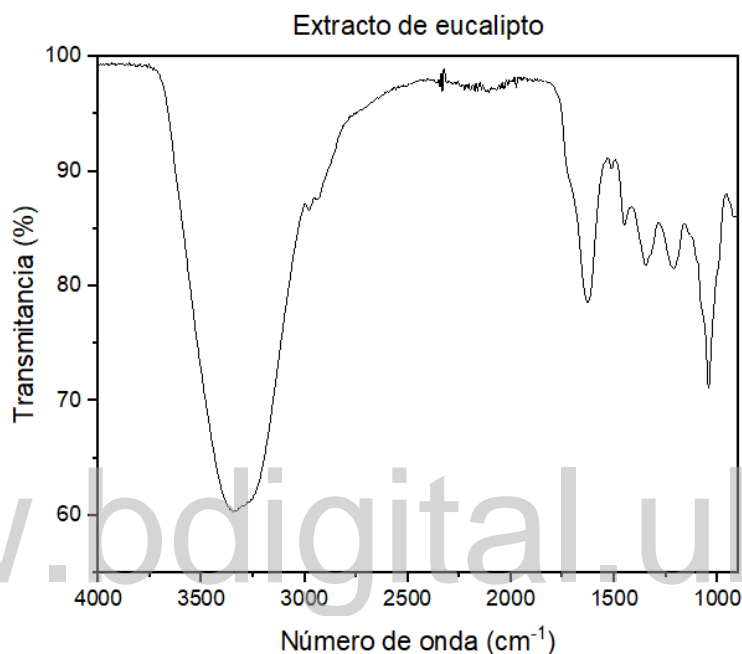


Figura 40. Espectro FTIR Extracto de Eucalipto

4.2.5 Piña como agente reductor y estabilizante

La gráfica del espectro FTIR en la que se utilizó la piña como agente de reducción y como estabilizante muestra un primer pico ancho en 3274 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de tensión en enlaces del tipo (O-H); estos se puede identificar como polímeros; por el ancho que tiene, esta banda oculta picos de otros compuestos que se identificaron más adelante gracias a sus otras bandas de absorción características, como es el caso de la que está asociada a la vibración de flexión del agua en 1636 cm^{-1} y la de tensión del enlace (C-OH), donde se identificó un alcohol secundario con la banda de absorción en 1080 cm^{-1} .

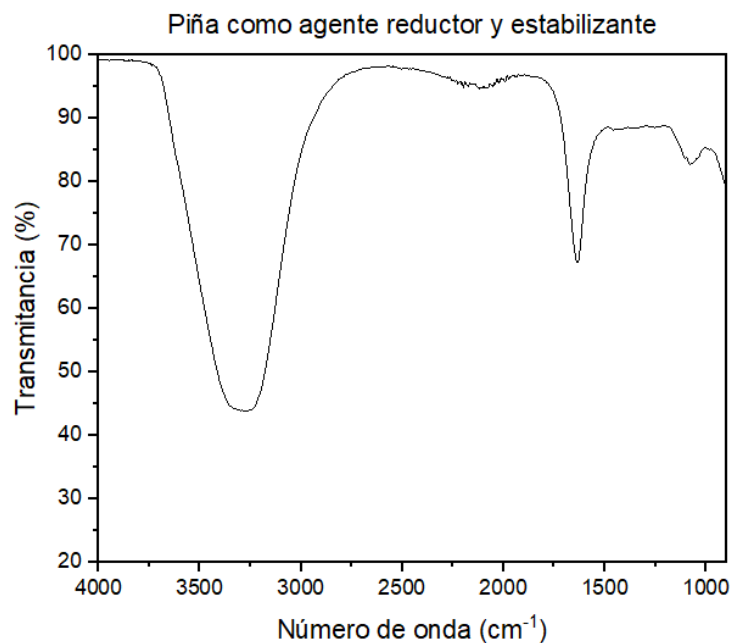


Figura 41. Espectro FTIR Piña como agente reductor y estabilizante

4.2.6 Piña como agente estabilizante

En cuanto a la muestra en la que se utilizó la piña como agente estabilizante, se analizó en primer lugar un pico ancho con su máximo en alrededor de 3300 cm^{-1} , siendo característico de la vibración de tensión (O-H) de los polímeros; oculta las bandas de absorción correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del agua; esta se confirmó mediante la banda de absorción en 1636 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de flexión; la banda de absorción polimérica oculta el pico de absorción del alcohol primario que debería estar en 3640 cm^{-1} , pero se puede identificar en virtud de un pequeño pico presente en 1060 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces (C-OH).

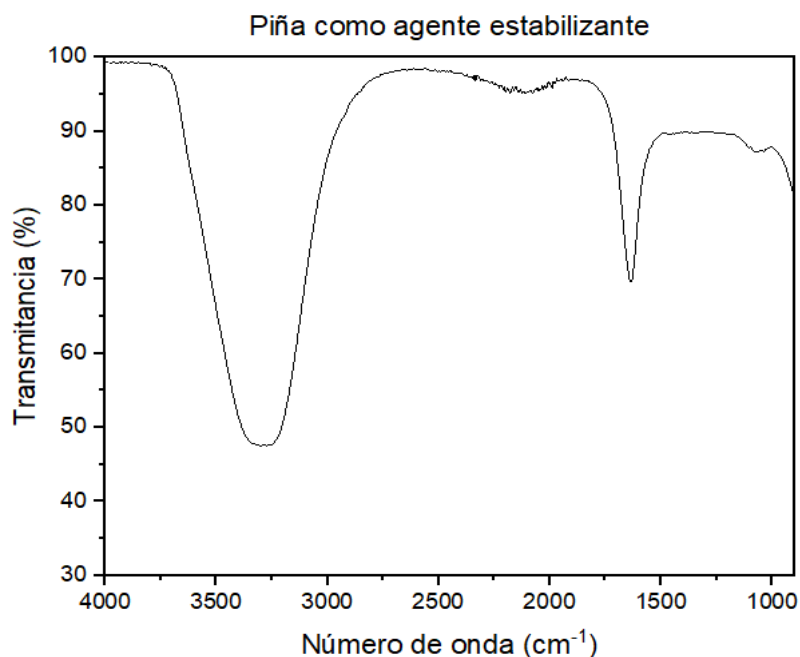


Figura 42. Espectro FTIR Piña como agente estabilizante

4.2.7 Piña como agente reductor

Esta muestra en particular (donde se utilizó la piña como agente reductor) se caracteriza porque su espectro FTIR presentó mucho ruido y una cantidad de picos pequeños y agudos que tienden a solaparse, por lo tanto, solo se utilizaron para el análisis los picos que se puedan identificar claramente. Se empezó con el análisis a un pico ancho con su máximo en alrededor de 3361 cm^{-1} , característico de la vibración de tensión (O-H) de los polímeros, sin embargo, este pico presenta un ruido debido a picos agudos que corresponde a vibraciones de enlaces que quedan ocultas bajo la banda de absorción de los polímeros; también se presenta un ruido importante entre $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, característica de los alcoholes (libre, primario, secundario, terciario) y los fenoles, empero, solo se puede identificar el alcohol primario gracias a la banda de absorción de tensión del enlace (C-OH) presente en 1052 cm^{-1} , de la misma manera se puede identificar agua con el pico de absorción presente en 1640 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de flexión del agua, por último, en la región entre $2000\text{ cm}^{-1}\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, presenta una serie de picos agudos

que corresponden al tiocianato aromático ($-S-C\equiv N$) en 2175 cm^{-1} , y entre 2000 cm^{-1} - 2050 cm^{-1} , picos de absorción correspondientes a los grupos de diazo ($-CH = N^+ = N^-$), ($>C = N^+ = N^-$) y las ceteniminas ($>C = C = N$).

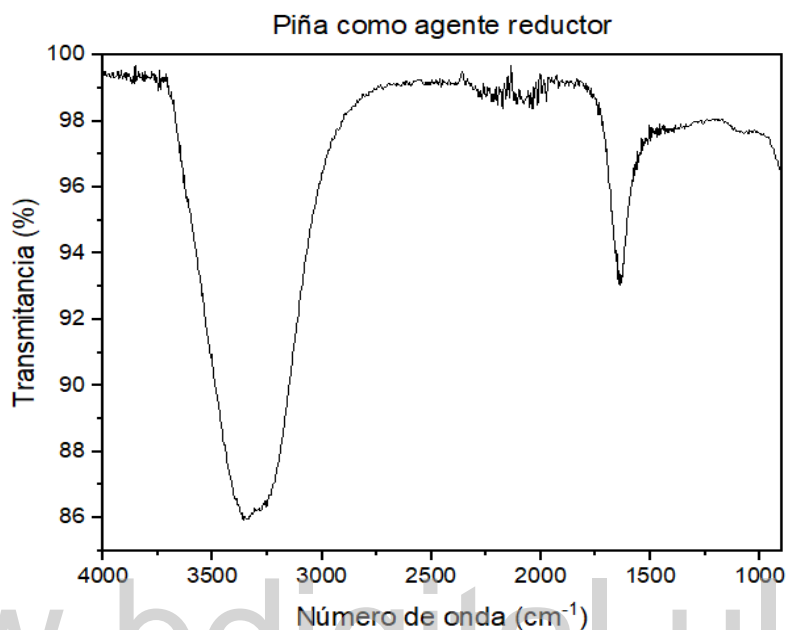


Figura 43. Espectro FTIR Piña como agente reductor

4.2.8 Extracto de piña

El extracto de piña que fue obtenido mediante el método soxhlet fue estudiado con espectroscopia FTIR, lo cual arrojó resultados en aras de comprender los compuestos presentes en este, presentando un primer pico ancho en 3251 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de tensión en enlaces del tipo (O-H); esto se puede identificar como polímeros presentes en la muestra, pero este pico se solapa con las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del agua. Pese a ello, es posible confirmar la identificación de agua mediante la observación del pico en 1640 cm^{-1} . De igual manera sucede con los alcoholes primario y secundario que se identifican por la vibración de tensión de los enlaces (C-OH), siendo los picos de absorción en 1042 cm^{-1} y 1103 cm^{-1} respectivamente. En el espectro se presentan dos bandas

de absorción en 2979 cm^{-1} y en 2931 cm^{-1} perteneciente a enlaces de tipo CH_2 o CH_3 , pero aquí se encuentra una contradicción puesto que el pico de absorción en 1415 cm^{-1} corresponde a la flexión de metilenos con enlaces tipo $(-\text{CH}_2 - \text{CO} -)$ y los picos en 1260 cm^{-1} y 923 cm^{-1} corresponden al enlace $((\text{CH}_3)_3 - \text{C}-)$. Finalmente se encuentran una serie de picos agudos entre 2000 cm^{-1} - 2340 cm^{-1} correspondientes a enlaces triples y enlaces dobles, sin embargo, debido a la falta de bandas de absorción dominantes en esta área no se puede dar una caracterización precisa.

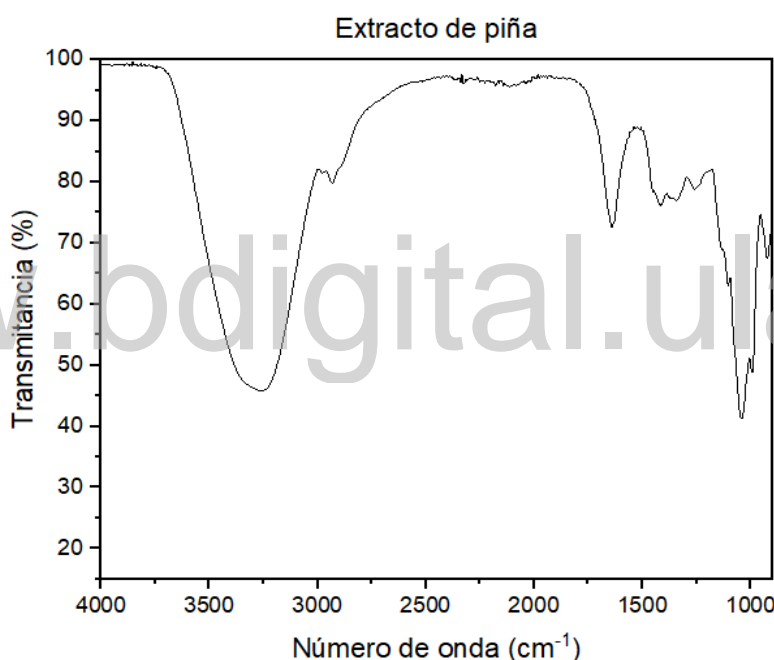


Figura 44. Espectro FTIR extracto de piña

4.2.9 Ajonjolí como agente reductor y estabilizante

La gráfica del espectro FTIR donde se utilizó el ajonjolí como agente de reducción y como estabilizante muestra un primer pico ancho alrededor de 3300 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de tensión en enlaces del tipo (O-H), esto se puede

identificar como polímeros presentes en la muestra; esta banda también oculta picos de otros compuestos, que se identificaron más adelante gracias a sus otras bandas de absorción características, como es el caso de la banda asociada a la vibración de flexión del agua en 1636 cm^{-1} , entre 2800 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} se encuentran una serie de picos, 2931 cm^{-1} y 2859 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones del enlace ($-CH_2$) (al igual que el pico en 1466 cm^{-1}), el pico en 2876 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace ($-CH_3$) (al igual que el pico presente en 1480 cm^{-1}), esta muestra presenta una serie de picos muy pequeños ubicados en la región comprendida entre 1950 cm^{-1} y 2300 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de enlaces dobles y triples, sin embargo, no se logró identificar ningún compuesto claramente.

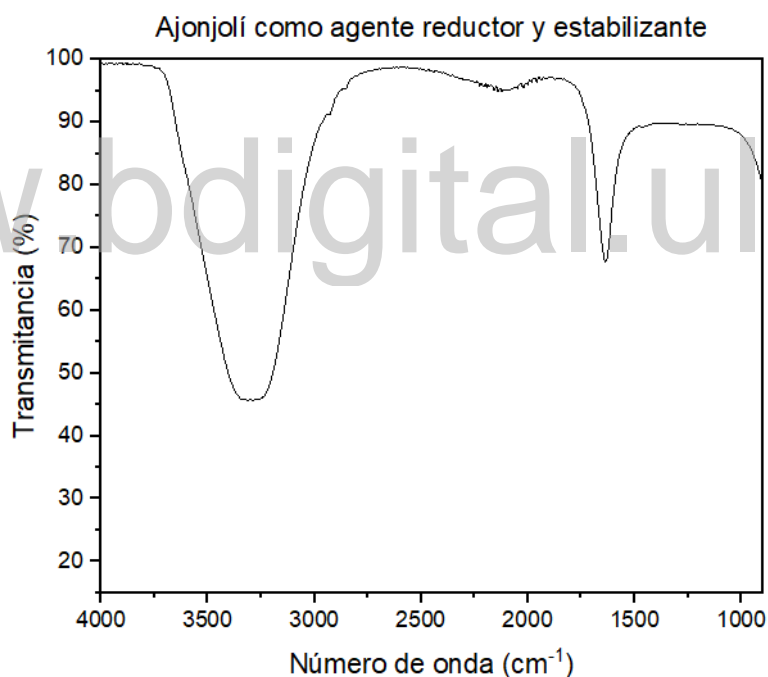


Figura 45. Espectro FTIR ajonjolí como agente reductor y estabilizante

Ajonjolí como agente estabilizante

En la muestra donde se utilizó el ajonjolí como agente estabilizante se empezó por analizar un pico ancho con su máximo en alrededor de 3300 cm^{-1} , que es característico de la vibración de tensión (O-H) de los polímeros; el pico en 2929

cm^{-1} y 2856 cm^{-1} son correspondientes a la vibración del enlace ($-CH_2$) (al igual que el pico en 1460 cm^{-1}). Esta muestra presenta demasiado ruido en la región de $1950\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ (correspondiente a vibraciones de enlaces dobles y triples), por ende no se pudo identificar claramente ningún compuesto. Finalmente, el pico presente en 1636 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del agua.

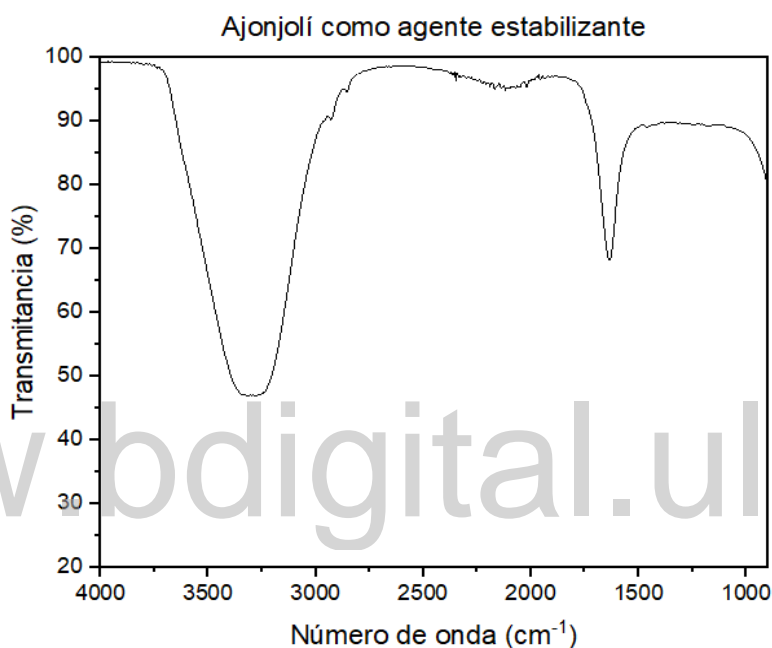


Figura 46. Espectro FTIR ajonjolí como agente estabilizante

4.2.10 Ajonjolí como agente reductor

La gráfica del espectro FTIR en la que se utilizó el ajonjolí como agente reductor muestra un primer pico ancho alrededor de 3300 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de tensión en enlaces del tipo (O-H), esto se puede identificar como polímeros presentes en la muestra, los picos en 2929 cm^{-1} y 2859 cm^{-1} corresponden a vibraciones del enlace de tipo ($-CH_2$); en la región de $1950\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ (correspondiente a vibraciones de enlaces dobles y triples) se presentan

varios picos pequeños, lo cual dificulta alguna caracterización. En último lugar se observa el pico presente en 1632 cm^{-1} que corresponde a la vibración de flexión del agua.

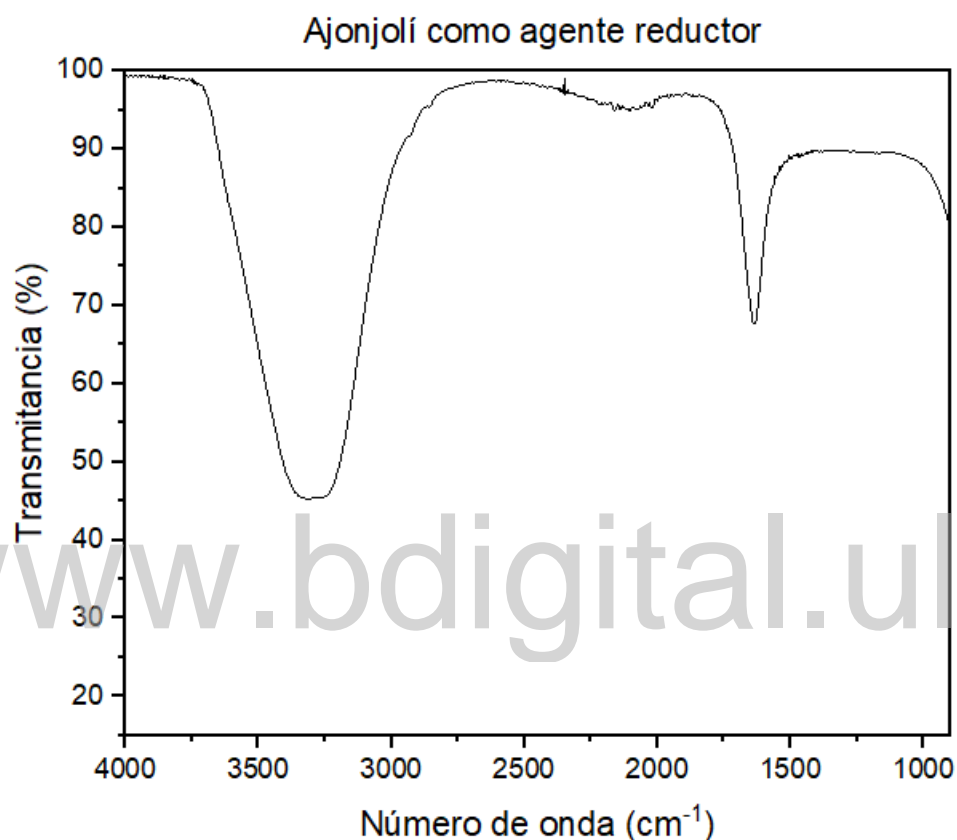


Figura 47. Espectro FTIR ajonjolí como agente reductor

4.2.11 Extracto ajonjolí

El extracto de ajonjolí que fue obtenido mediante el método soxhlet fue estudiado con espectroscopia FTIR para comprender los compuestos presentes en este. Se observa un primer pico ancho alrededor de 3300 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los enlaces (O-H) de los polímeros, este pico al ser tan grande oculta picos de absorción de otros compuestos, pero en esta muestra se logra ver la punta

del pico del alcohol secundario en 3628 cm^{-1} ; este se confirma con el pico presente en 1084 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace (C-OH). Junto a este último se observa un pico en 1045 cm^{-1} correspondiente a la vibración (C-OH) del alcohol primario, lo cual da a entender que el pico de absorción del enlace (O-H) está oculto bajo la banda polimérica.

De igual manera sucede con las vibraciones del estiramiento simétrico y asimétrico del agua, por lo que solo se logra apreciar la vibración de flexión en 1636 cm^{-1} , entre 1950 cm^{-1} y 2300 cm^{-1} se encuentran una serie de picos, 2984 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace ($-CH_3$), y los picos 2935 cm^{-1} , 2859 cm^{-1} correspondientes a la vibración del enlace ($-CH_2$) (al igual que un pequeño pico en 1447 cm^{-1}). Estas son las bandas de absorción que se logran apreciar con claridad.

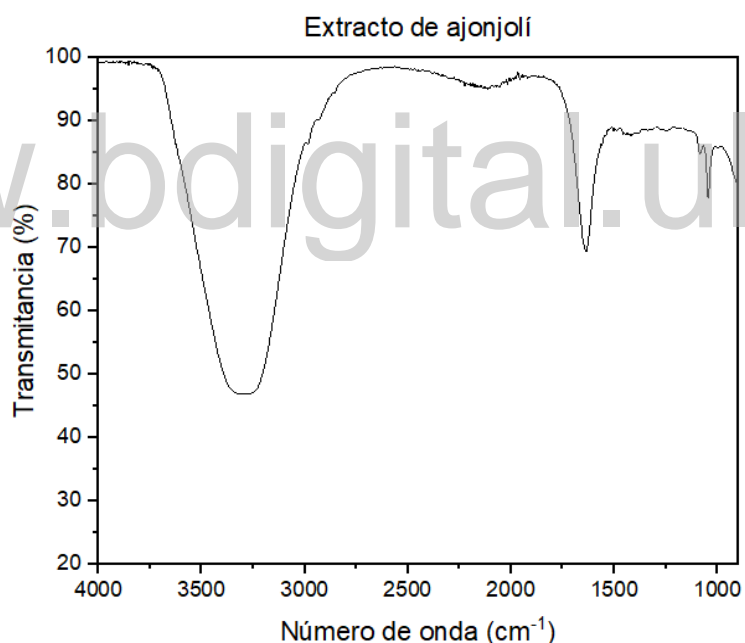


Figura 48. Espectro FTIR Extracto ajonjolí

4.2.12 Extracto aguacate

El extracto de aguacate que fue obtenido mediante el método soxhlet fue estudiado con espectroscopia FTIR arrojando resultados que permiten comprender los compuestos presentes en este. Primero se observa un pico ancho en 3409 cm^{-1} , de la vibración de tensión de los (O-H) que se atribuye a los polímeros presentes en la muestras, luego se presentan dos picos, uno en 3007 cm^{-1} y otro en 2928 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de CH_2 o de CH_3 ; con el pico presente en 1362 cm^{-1} se caracterizan enlaces de tipo $-\text{CH}_3$, sin embargo, aparece un pico no muy intenso en 1422 cm^{-1} que corresponde a enlaces de tipo CH_2 , más específicamente de tipo $(-\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C})$ y/o de tipo $(-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C}-)$. En 1703 cm^{-1} aparece un pico muy intenso y agudo correspondiente al grupo carbonilo de las cetonas, donde se presenta un estiramiento del enlace $\text{C} = \text{O}$.

A pesar de lo anterior, en esta muestra no se aprecia el pico entre 1100 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} correspondiente a la torsión del carbonilo, sino que se observa un pico en 1646 cm^{-1} correspondiente a la flexión del agua. Así como sucede en la mayoría de las muestras del estudio, el pico de los polímeros oculta diferentes bandas de absorción, pese a ello, mediante los picos de absorción en 1227 cm^{-1} y 1092 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento del enlace (C-OH), se identificaron fenoles y alcoholes secundarios respectivamente.

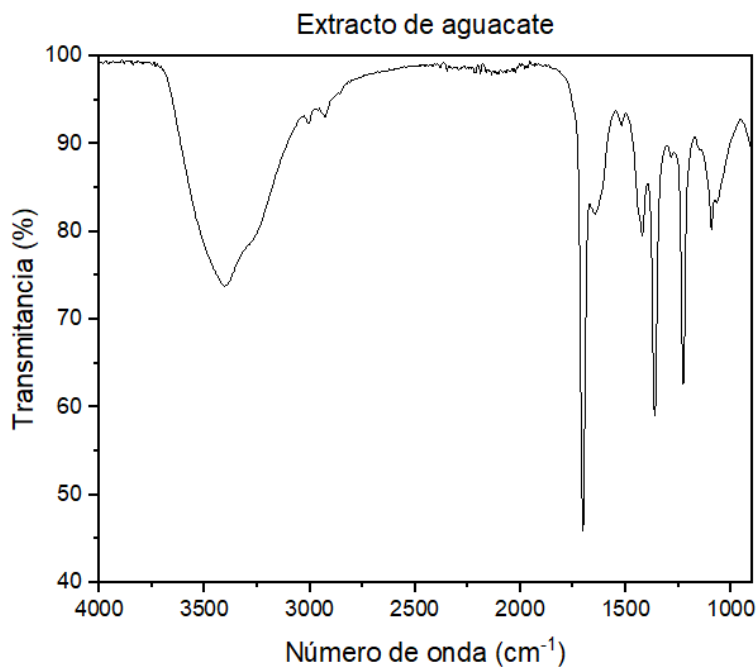


Figura 49. Espectro FTIR Extracto aguacate

4.3 Difracción de rayos X

Las muestras fueron caracterizadas mediante un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 ADVANCE; el análisis de difracción de rayos X permite observar si son estructuras cristalinas, es así como se podrá conocer la composición de la muestra y determinar si realmente está compuesta de cobre o algún derivado.

4.3.1 Patrón de XRD de muestra de cobre

Los resultados obtenidos de las muestras experimentales deben ser comparados con resultados claramente tabulados y estandarizados, a fin de poder tener una caracterización clara. Es por eso que se utiliza el patrón de difracción del cobre del JCPDS número de tarjeta 04-0836, lo que se conoce actualmente como el Centro Internacional para los Datos de Difracción o ICDD (según sus siglas en inglés), y la tabla PDF#892838 de la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas o ICSD por sus siglas en inglés, en donde se aprecian para el cobre los picos primero,

segundo y tercero de los planos cristalográficos (111), (200) y (220) respectivamente (Chakartnarodom, Kongkajun & Laitila, 2017).

Tabla 3. Muestra de cobre PDF#892838

2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l
43.316	100 *	1	1	1	74.125	28	2	2	0
50.448	49	2	0	0	89.936	30	3	1	1

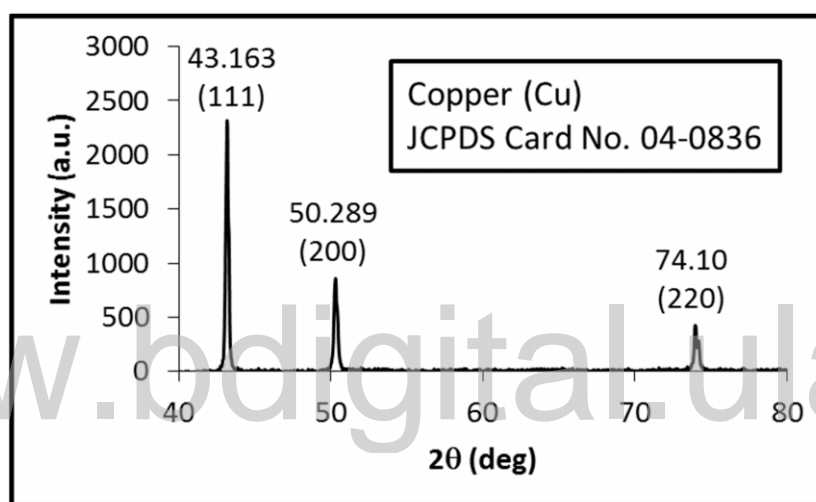


Figura 50. Muestra del espectro XRD cobre

Fuente: (Chakartnarodom, Kongkajun & Laitila, 2017)

4.3.2 Patrón de XRD de muestra de óxido de cobre

En caso de que las muestras experimentales (donde se buscaba sintetizar nanopartículas de cobre) reaccionaran para estar en un nivel termodinámico más estable, es decir, que el cobre se oxidara, era necesario comparar los resultados experimentales con una muestra de óxido de cobre proveniente del JCPDS número Pdf # 892531, lo que se conoce actualmente como el Centro Internacional para los Datos de Difracción o ICDD (según sus siglas en inglés), y la tabla PDF#895898 de la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas o ICSD por sus siglas en

inglés, en el que se logran apreciar los diferentes planos cristalográficos y picos de intensidad (ver Figura 55) (Suresh, Karthikeyan & Jayamoorthy, 2016).

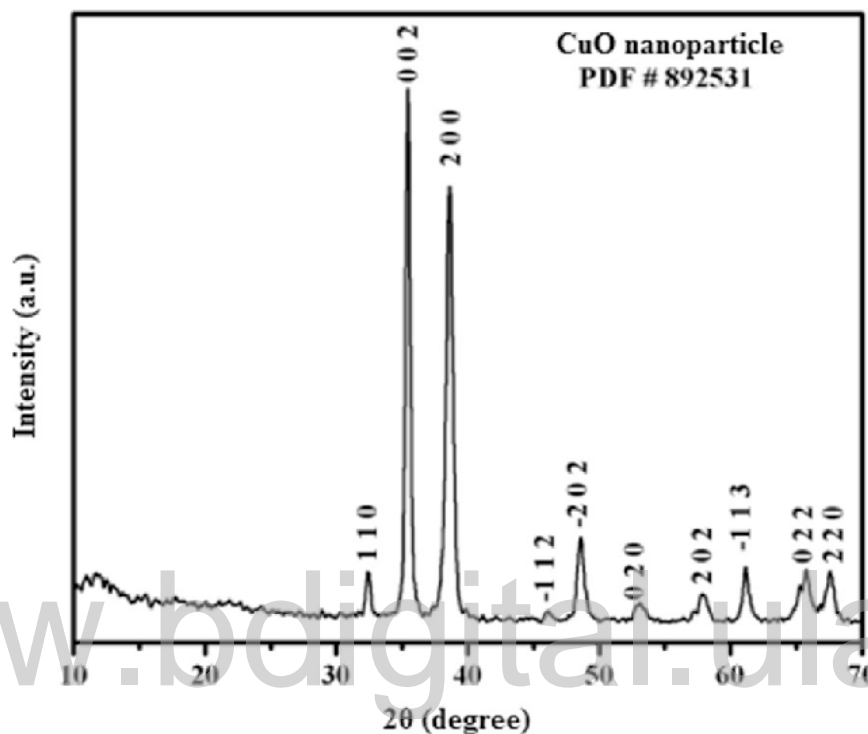


Figura 51. Muestra del espectro XRD oxido de cobre,

Fuente: (Suresh, et al., 2016)

Tabla 4. Muestra de cobre PDF#895898

2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l
32.535	6	1	1	0	61.553	26	$\bar{1}$	1	3	75.280	11	$\bar{2}$	2	2
35.452	33	0	0	2	65.873	21	0	2	2	79.804	0	0	2	3
35.558	84	$\bar{1}$	1	1	66.213	21	$\bar{3}$	1	1	80.156	3	$\bar{2}$	0	4
38.748	100 *	1	1	1	66.468	11	3	1	0	80.287	1	$\bar{1}$	1	4
38.913	62	2	0	0	67.945	12	1	1	3	82.334	6	$\bar{3}$	1	3
46.268	2	$\bar{1}$	1	2	68.145	24	2	2	0	83.130	6	2	2	2
48.705	33	$\bar{2}$	0	2	68.929	1	$\bar{2}$	2	1	83.547	6	3	1	2
51.387	2	1	1	2	71.656	1	$\bar{3}$	1	2	83.547	6	4	0	0
53.547	13	0	2	0	72.393	9	3	1	1	86.477	2	$\bar{4}$	0	2
56.783	1	0	2	1	73.005	1	2	2	1	86.792	1	$\bar{2}$	2	3
58.300	19	2	0	2	75.024	8	0	0	4	88.038	0	1	1	4

4.3.3 Patrón de XRD de eucalipto como agente reductor y estabilizante

Este patrón de difracción de rayos X donde se utilizó el eucalipto como agente reductor y estabilizante muestra un patrón de difracción que muestra varios picos de intensidad; el pico de mayor intensidad es de alrededor de 31,6 grados, seguido por un pico mucho menor de 57,90 grados y, por último, uno aún más pequeño de 44,78 grados. A pesar de esto, tal patrón no se asemeja a los patrones de muestra, así que no se puede caracterizar como cobre u óxido de cobre.

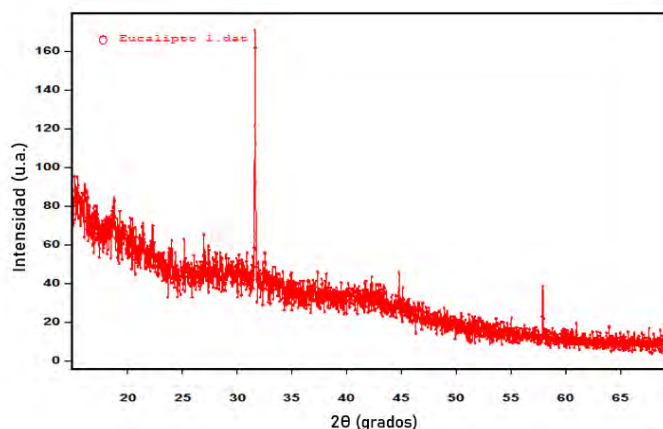


Figura 52. Espectro XRD donde se utilizó eucalipto como agente reductor y estabilizante

4.3.4 Patrón de XRD de eucalipto como agente estabilizante

Este patrón de difracción de rayos X donde se utilizó el eucalipto como agente estabilizante y el ácido ascórbico como agente reductor muestra un patrón de difracción sumamente limpio, en el que se ven dos picos intensos, el de mayor intensidad en 43,35 grados y el otro en 50,48 grados, de tal manera que fueron caracterizados como cobre; estos picos están asociados a los planos (111) y (200) respectivamente.

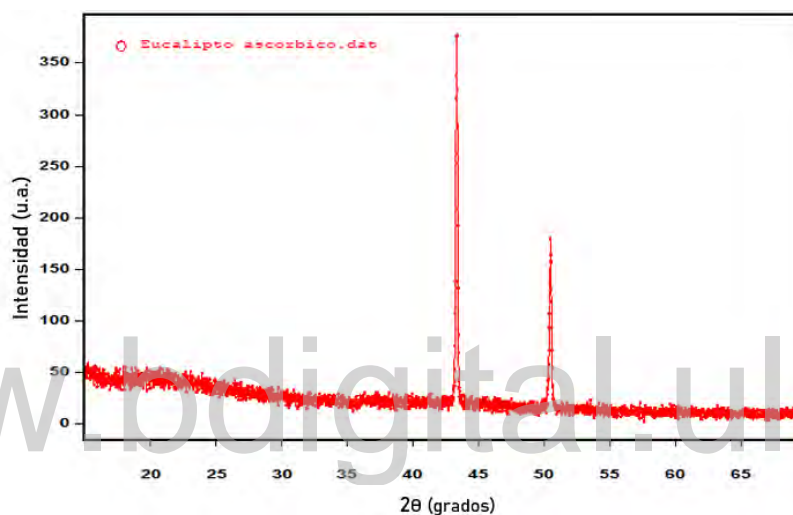


Figura 53. Espectro XRD donde se utilizó eucalipto como agente estabilizante

Tabla 5. Patrón XRD eucalipto como agente reductor y estabilizante

2θ	Intensidad	h k l
44.114	100	1 1 1
51.052	50	2 0 0

4.3.5 Patrón de XRD de eucalipto como agente reductor

Igual que el anterior, este patrón de difracción de rayos X, donde se utilizó el eucalipto como agente reductor e hidróxido de sodio como agente estabilizante, muestra un patrón de difracción sumamente limpio en el que se logran observar cuatro picos de intensidad muy claros, el primero, que es el más pequeño, en 29,60 grados, el siguiente, siendo el más intenso de todo el espectro, en 36,50 grados, seguido por dos picos de intensidad similares en 42,20 grados y 61,50 grados respectivamente; si bien el pico de mayor intensidad en 36,50 grados se puede asociar con el óxido de cobre (comparten el mismo plano cristalográfico), el resto del espectro no concuerda. A causa de lo anterior no se puede caracterizar como óxido de cobre.

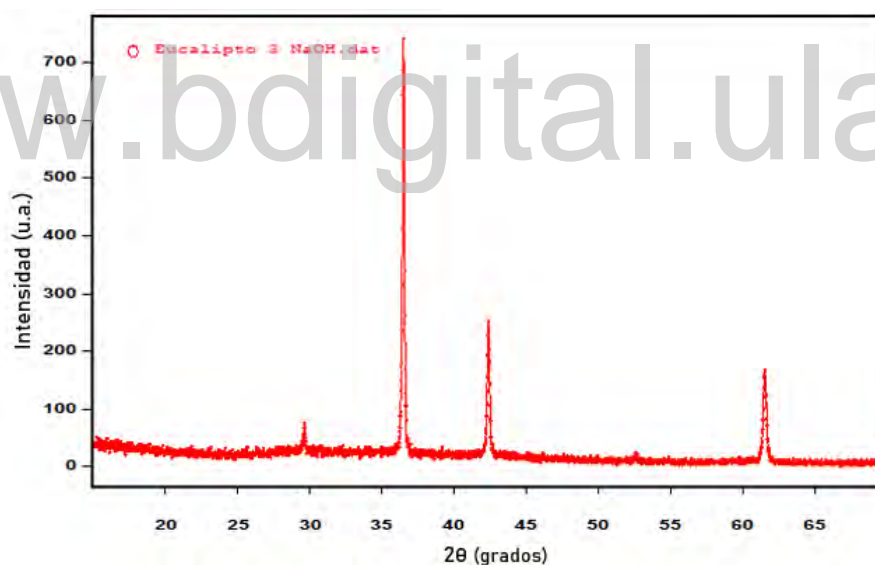


Figura 54. Espectro XRD donde se utilizó eucalipto como agente reductor

4.3.6 Patrón de XRD de piña como agente reductor y estabilizante

El patrón de difracción de rayos X en el que se utilizó el eucalipto como agente de reducción y estabilizante es un patrón limpio, que presenta una serie de picos muy

claros, el primero en 15,42 grados y el siguiente en 16,15 grados; si bien muestra varios picos de intensidad, los de mayor intensidad son los picos en 19,00 grados, 25,15 grados y 32,50 grados; este es el espectro de un compuesto no identificado, pero esta muestra no puede ser caracterizada como cobre u óxido de cobre, que son precisamente los compuestos de interés en este estudio.

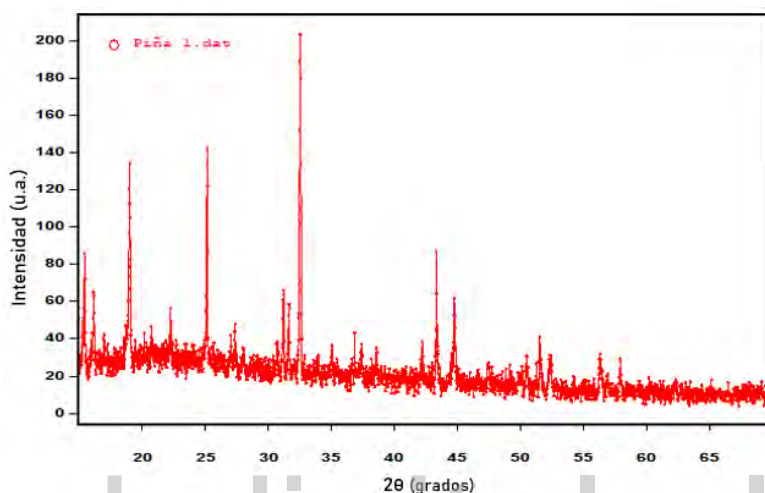


Figura 55. Espectro XRD donde se utilizó piña como agente reductor y estabilizante

4.3.7 Patrón de XRD de piña como agente estabilizante

Este patrón de difracción de rayos X, en el que se utilizó piña como agente estabilizante y el ácido ascórbico como agente reductor, muestra un patrón de difracción sumamente limpio; aquí se ven dos picos muy intensos, el de mayor intensidad en 43,43 grados y otro en 50,40 grados, encajando perfectamente con el patrón de difracción de muestra del cobre. Por lo tanto, esta muestra es caracterizada como cobre, dichos picos están asociados con los planos (111) y (200) respectivamente.

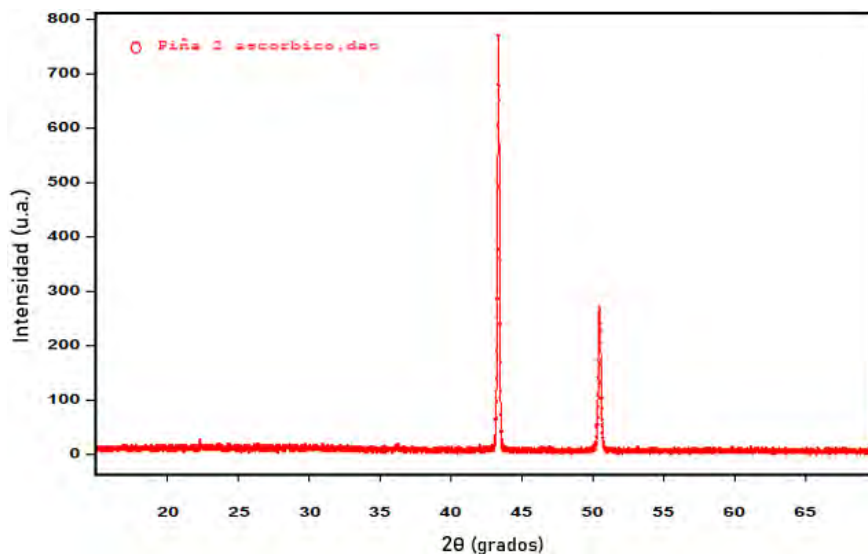


Figura 56. Espectro XRD donde se utilizó piña como agente estabilizante

Tabla 6. Patrón XRD piña como agente reductor y estabilizante

2θ	Intensidad	h k l
43,327	100	1 1 1
50,602	37	2 0 0

4.3.8 Patrón de XRD de piña como agente reductor

Este patrón de difracción de rayos X donde se utilizó piña como agente reductor e hidróxido de sodio como agente estabilizante, muestra mayor ruido a causa de la falta de cristalinidad en la muestra; los picos son anchos y el *background* bastante dispar; esta muestra tres picos de intensidad, el primero (el mayor de todos), en 36,50 grados, el siguiente en 42,40 grados y el último en 61,67 grados; esta muestra no tiene semejanzas con los espectros de muestras, por lo tanto, es de otro compuesto no identificado.

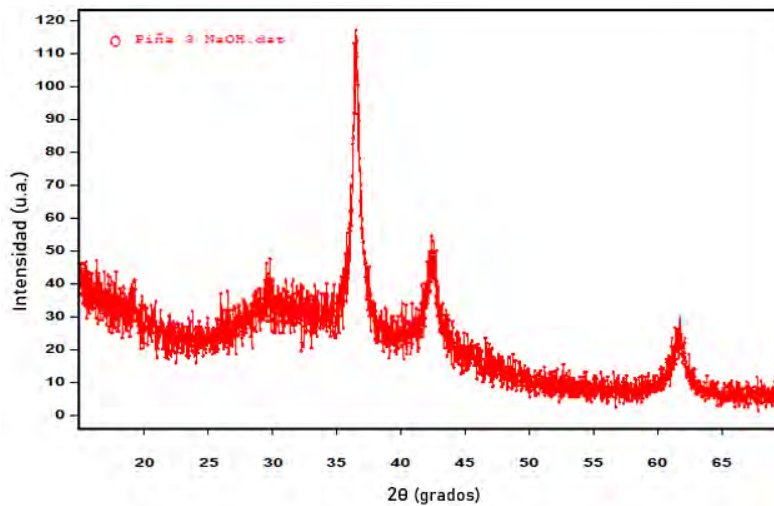


Figura 57. Espectro XRD donde se utilizó piña como agente reductor

4.3.9 Patrón de XRD de aguacate como agente reductor y estabilizante

Este patrón de difracción de rayos X en el que se utilizó aguacate como agente reductor y de estabilización es una muestra completamente amorfa, en la medida en que el patrón de difracción tiene mucho ruido y no permite identificar picos de intensidad claros para la caracterización de la muestra.

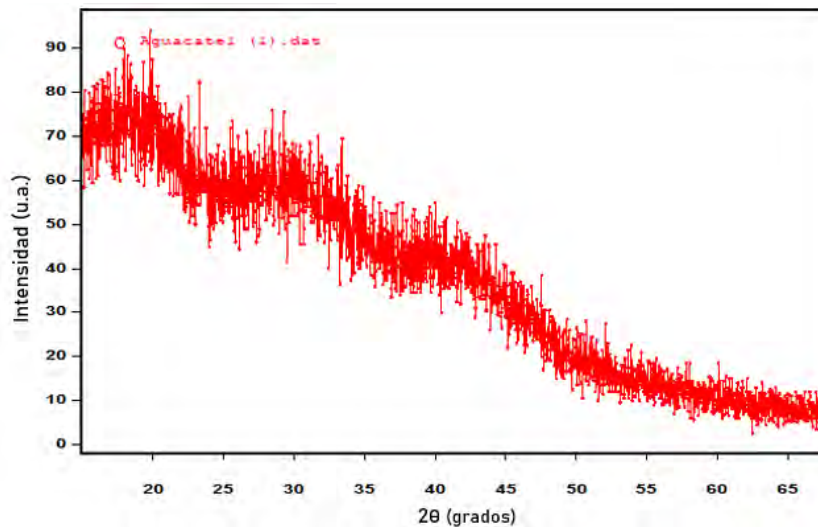


Figura 58. Espectro XRD donde se utilizó aguacate como agente reductor y estabilizante

4.3.10 Patrón de XRD de aguacate como agente estabilizante

Siguiendo la tendencia de las muestras donde se utilizó ácido ascórbico como agente reductor, este patrón de difracción es sumamente limpio, con tres picos intensos y bien definidos, el principal en 43,25 grados, el siguiente en 50,44 grados y el último en 74,12 grados. Este patrón encaja perfectamente con la muestra de cobre del ICDD, así que esta muestra se puede caracterizar como cobre y al mismo tiempo asociar los planos cristalográficos a los picos (111), (200) y (220) respectivamente.

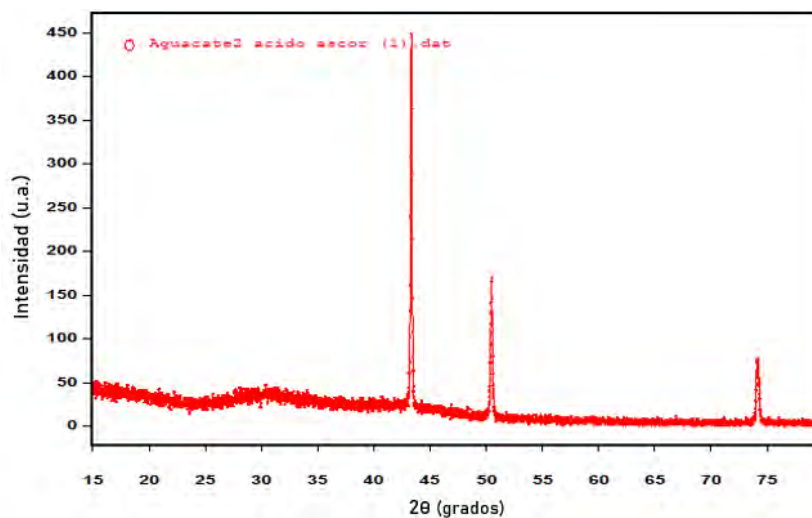


Figura 59. Espectro XRD donde se utilizó aguacate como agente estabilizante

Tabla 7. Patrón XRD aguacate como agente reductor y estabilizante

2θ	Intensidad	h k l
43,750	100	1 1 1
50,532	37	2 0 0
74,205	16	2 2 0

4.3.11 Patrón de XRD de aguacate como agente reductor

Este patrón de difracción de rayos X donde se utilizó aguacate como agente reductor e hidróxido de sodio como agente estabilizante muestra un *background* ruidoso con diferentes picos de intensidad. A pesar de ello, presenta seis picos de intensidad principales, esto es, 16,41 grados, 22,73 grados, 33,17 grados, 36,72 grados y 52,62 grados. Esta muestra no tiene semejanzas con los espectros de muestras, por lo tanto, es de otro compuesto no identificado.

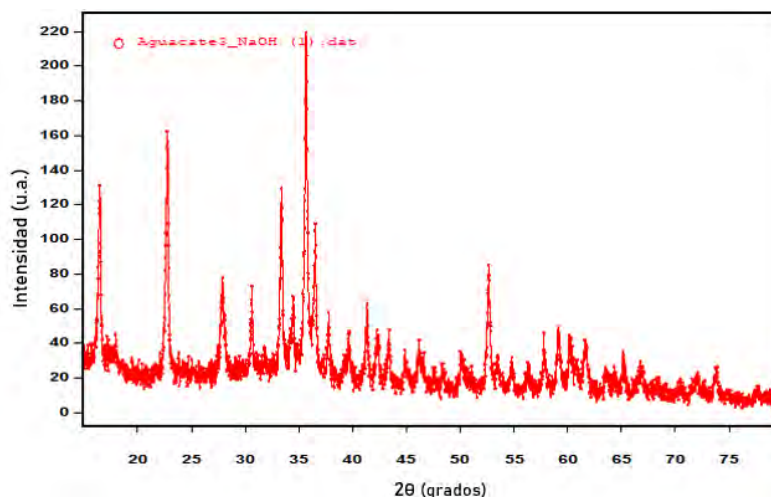


Figura 60. Espectro XRD donde se utilizó aguacate como agente reductor

4.4 Análisis microscopio electrónico de barrido SEM

Se realizó el análisis de imágenes suministradas por el microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo QUANTA 250, con base en esto, se suministraron imágenes con diferentes tipos de *zoom* bajo la finalidad de observar la presencia de nanopartículas o nanoestructuras. En este punto es necesario acotar que estos resultados solo confirman la presencia de nanopartículas o nanoestructuras, de manera que con este resultado no se pueden caracterizar como nanopartículas de cobre o derivados del mismo (óxido de cobre, peróxido de cobre), sino que es necesario tener más información en torno a la composición de la muestra. Por esto se necesita otro estudio como la difracción de rayos X. Por otro lado, a partir de estas imágenes se realizaron histogramas en aras de conocer más acerca de la distribución de tamaño de las nanopartículas.

4.4.1 Imágenes SEM piña como agente reductor y estabilizante

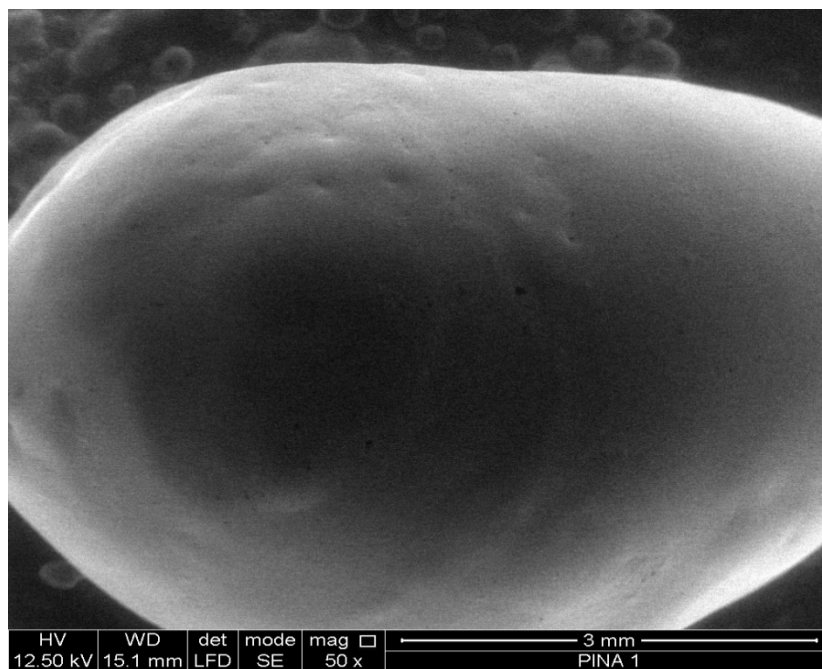


Figura 61. Imagen SEM piña como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 50x

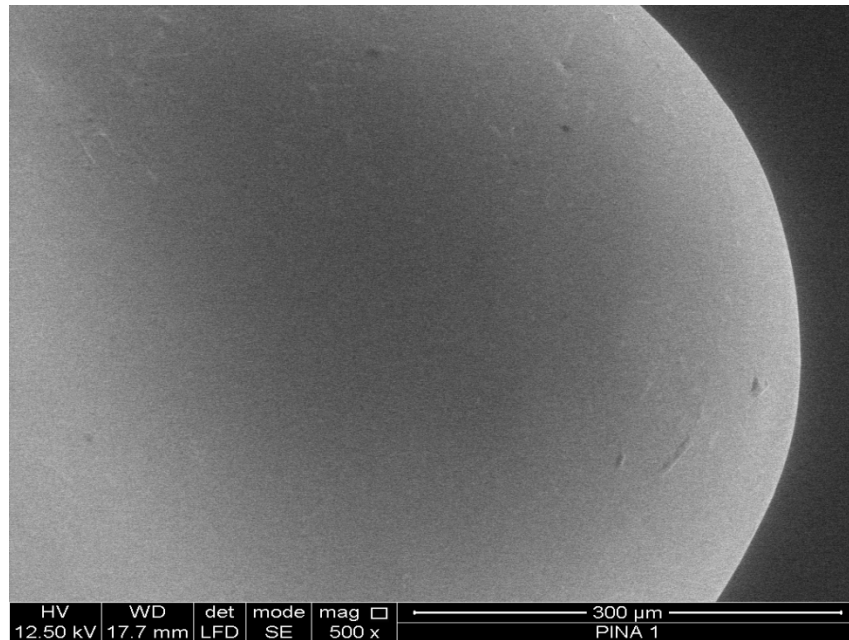


Figura 62. Imagen SEM piña como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 500x

www.bdigital.ula.ve

En este caso donde se utilizó la piña como agente reductor y estabilizante se realizaron dos imágenes, una con aumento de 50x y otra con 500x, sin embargo, no se observa la formación de nanopartículas o nanoestructuras.

4.4.2 Imágenes SEM piña como agente estabilizante

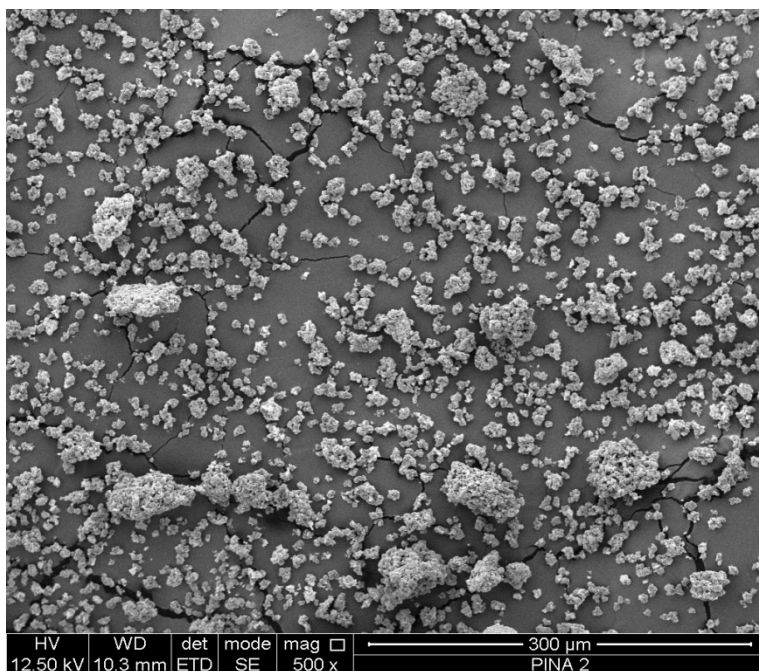


Figura 63. Imagen SEM piña como agente estabilizante con una magnificación de 500x

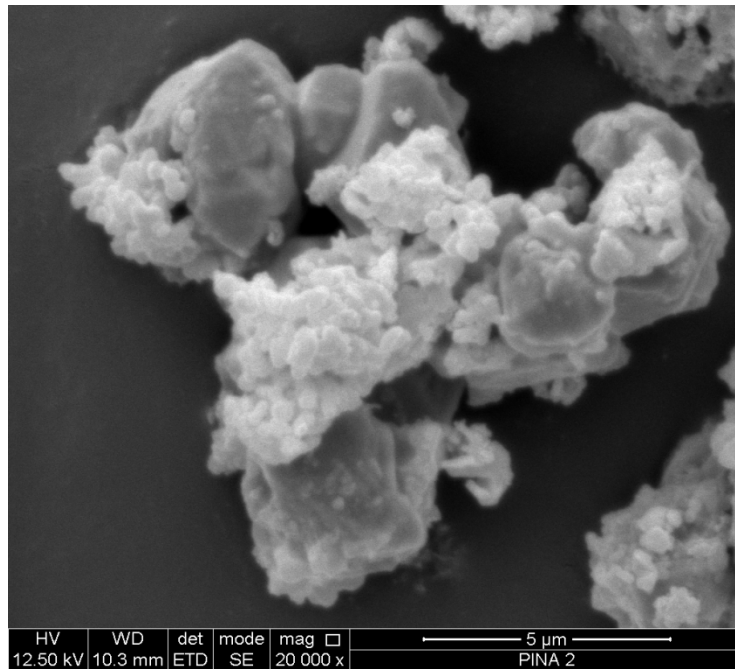


Figura 64. Imagen SEM piña como agente estabilizante con una magnificación de 20000x

En la muestra donde se utilizó el extracto de piña como agente estabilizante mediante el SEM con una amplificación de 500x se logró apreciar lo que podrían ser nanoestructuras, lo que luego se confirmó mediante un *zoom* de 20000x en el que se pudieron apreciar nanoestructuras y nanopartículas; gracias a la relación entre la cantidad de pixeles y una medida de referencia se logró medir de manera indirecta el tamaño de esas nanopartículas.

Este método se utilizó con todos los demás resultados arrojados por el microscopio electrónico de barrido para las demás muestras, en donde 1037 ± 1 pixel equivale a 5000 ± 1 nm. Haciendo uso de la relación entre estas se logró calcular de manera indirecta el tamaño real de las nanopartículas, y haciendo uso del método de derivadas parciales para la propagación de errores se logró determinar que el error para las medidas de las nanopartículas es igual a lo siguiente:

$$\Delta nm = \pm 5nm$$

Tras conocer el error de la medida (este error fue el mismo para todas las muestras del microscopio electrónico de barrido) se prosiguió a realizar 100 medidas y a realizar un histograma para conocer la distribución de tamaño de las nanopartículas en la muestra donde se utilizó extracto de piña como agente estabilizante.

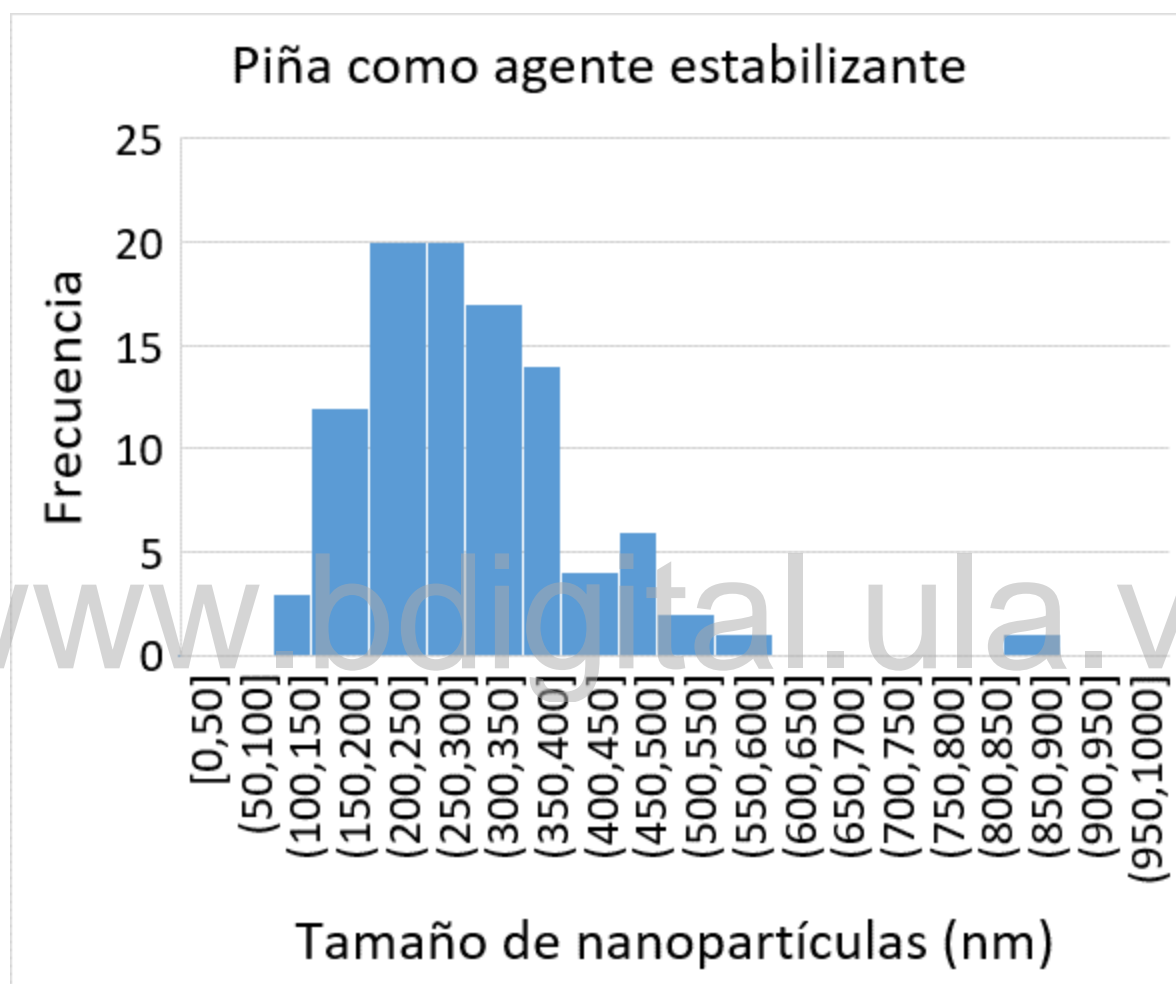


Figura 65. Distribución de tamaño de nanopartículas para piña como agente estabilizante

En efecto, con el histograma se logra ver la distribución de tamaño de las nanopartículas y el valor promedio de estas, que para el caso del uso de la piña como agente estabilizante fue de $303 \pm 5 \text{ nm}$.

4.4.3 Imágenes SEM piña como agente reductor

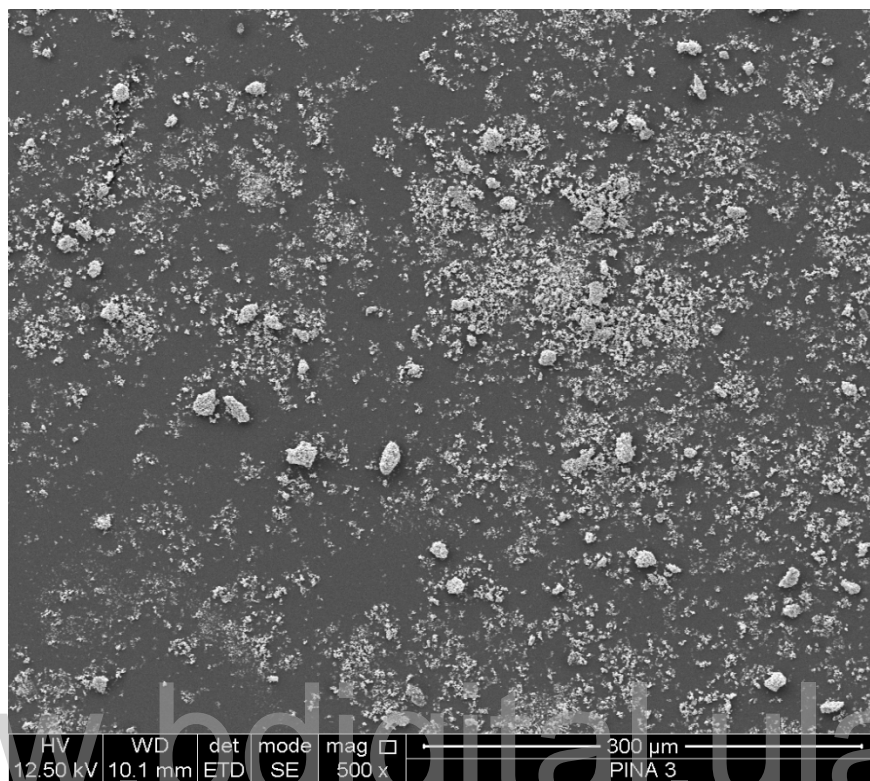


Figura 66. Imagen SEM piña como agente reductor con una magnificación de 500x

De otra parte, en la muestra donde se utilizó el extracto de piña como agente reductor con un zoom de 500x se logra apreciar un polvo distribuido sin arrojar más información que esa.

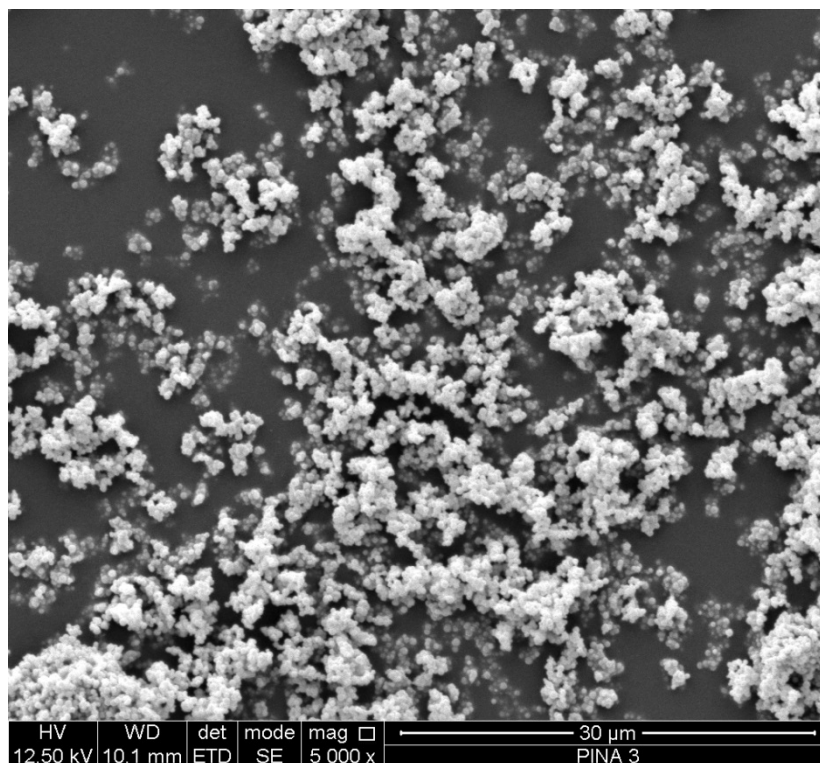


Figura 67. Imagen SEM piña como agente reductor con una magnificación de 5000x

De igual modo, con un *zoom* de 5000x se logra apreciar lo que pueden ser unas nanoestructuras compuestas de nanopartículas.

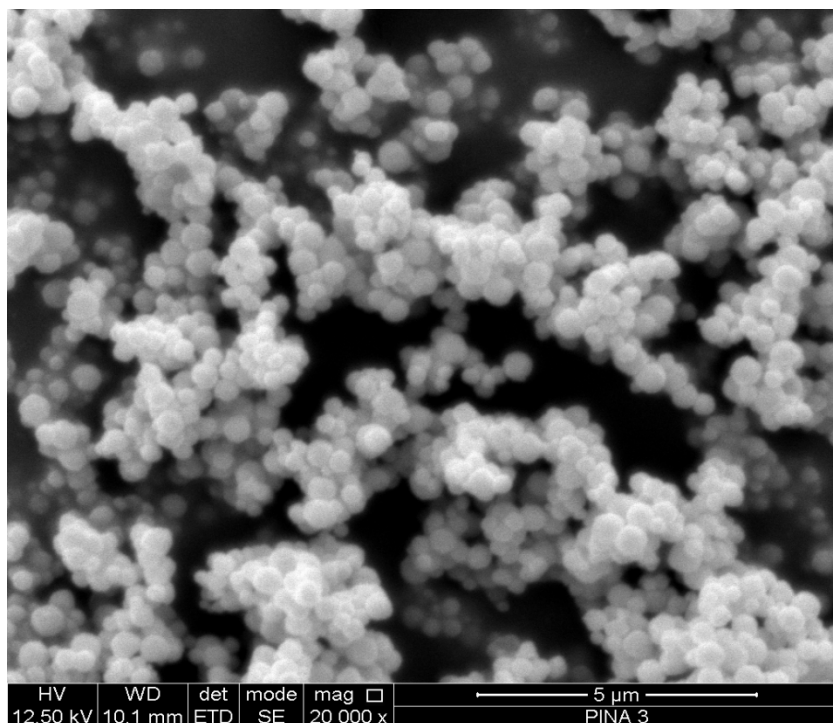


Figura 68. Imagen SEM piña como agente reductor con una magnificación de 20000x

Cabe anotar que con un *zoom* de 20000x ya es posible apreciar nanopartículas; esta muestra en específico se caracteriza por tener nanopartículas con distribución muy uniforme y homogénea. Con la medición de 100 nanopartículas se procedió a realizar un histograma para obtener justamente su distribución.

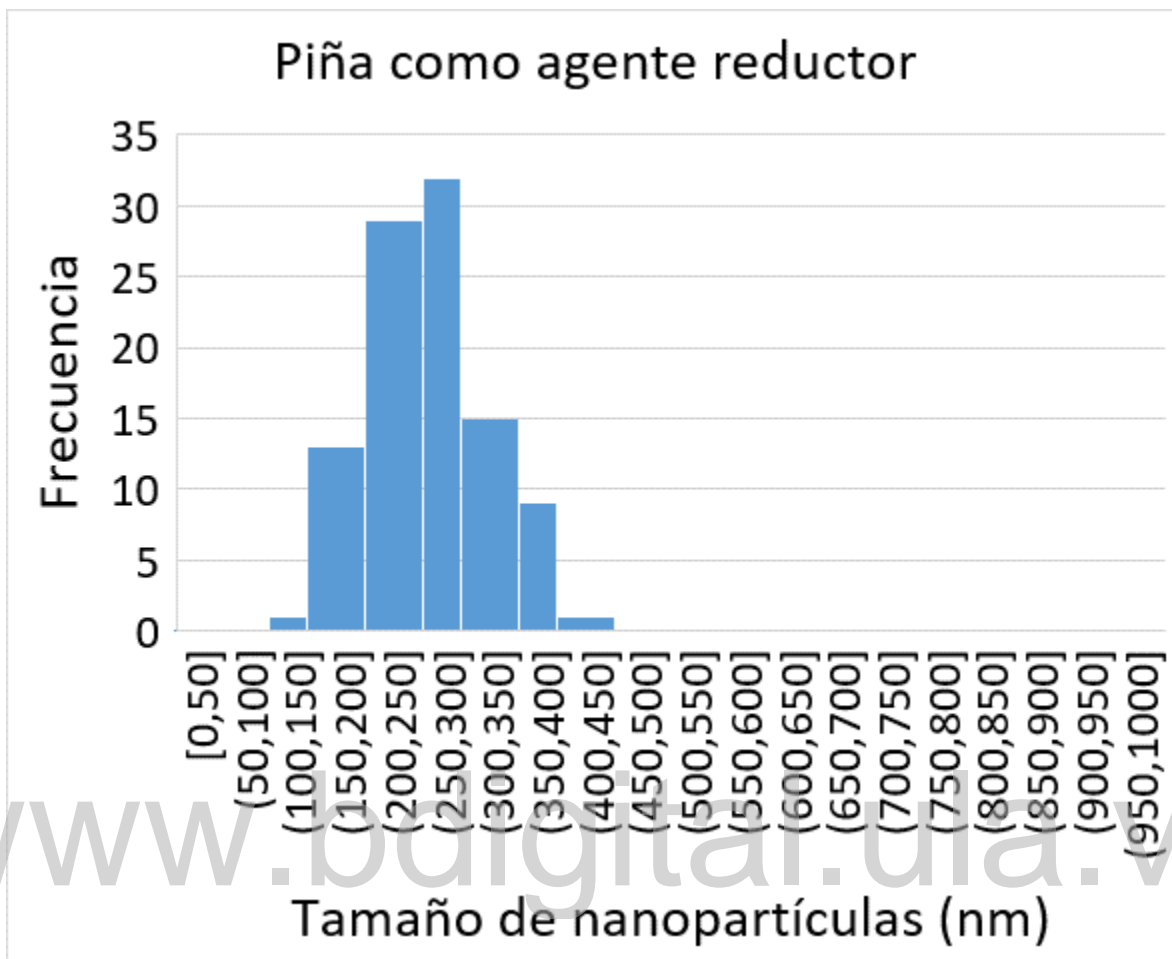


Figura 69. Distribución de tamaño de nanopartículas para piña como agente reductor

De esta forma se puede confirmar la uniformidad y homogeneidad de la muestra, que posee un tamaño promedio de nanopartículas de 263 ± 5 nm.

4.4.4 Imágenes SEM eucalipto como agente reductor y estabilizante

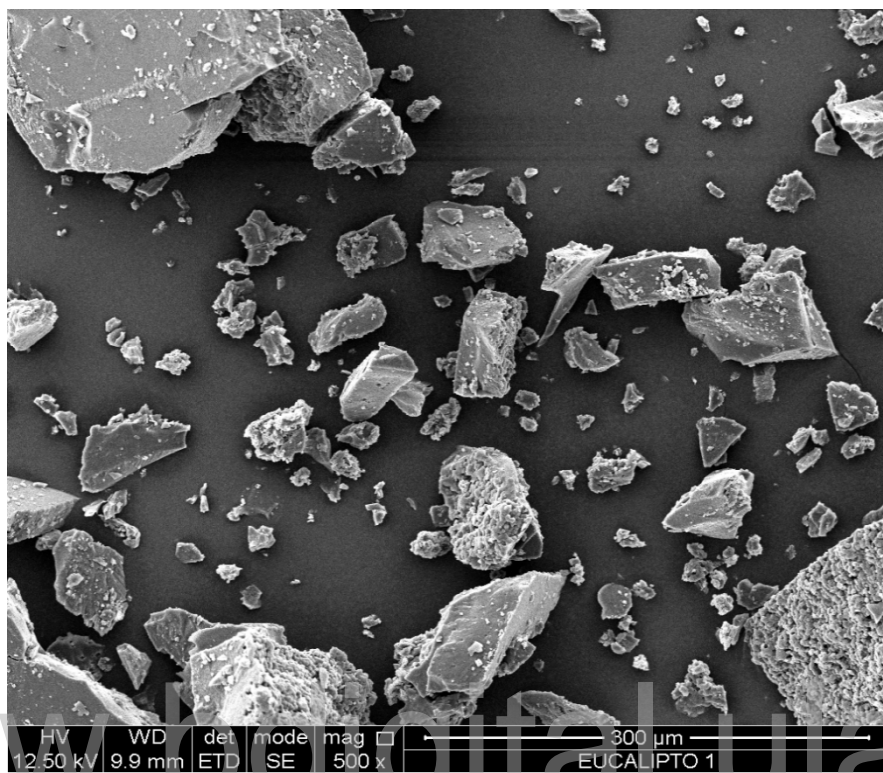


Figura 70. Imagen SEM eucalipto como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 500x

La muestra en la que se utilizó extracto de eucalipto como agente reductor y estabilizante, con un zoom de 500x se observó muy heterogénea, por lo que fue necesario utilizar una mayor magnificación.

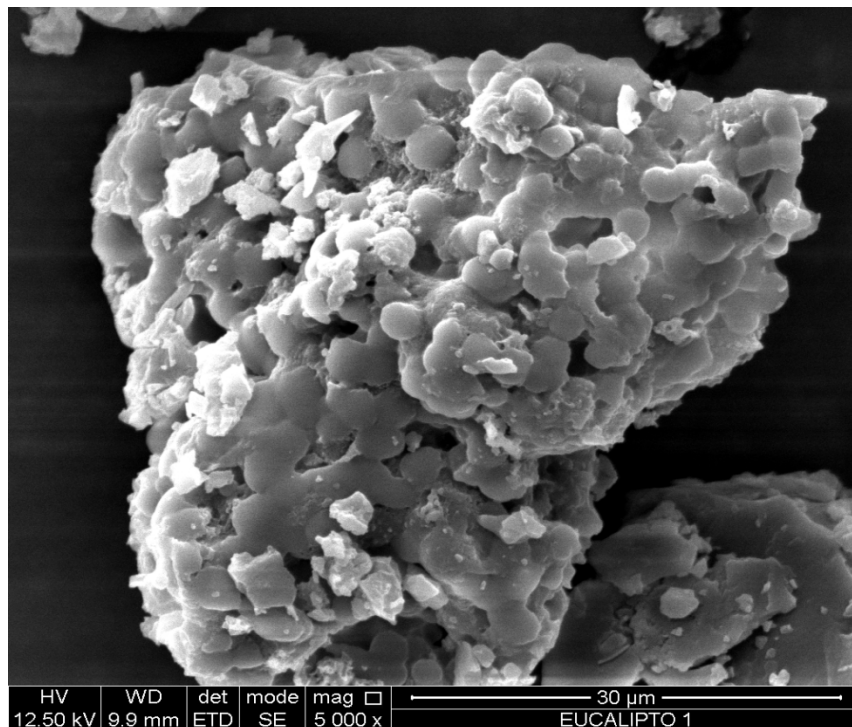


Figura 71. Imagen SEM eucalipto como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 5000x

Con esta magnificación de 5000x sí se logran ver lo que podrían ser nanoestructuras aglomeradas, empero, se requiere un mayor poder de magnificación.

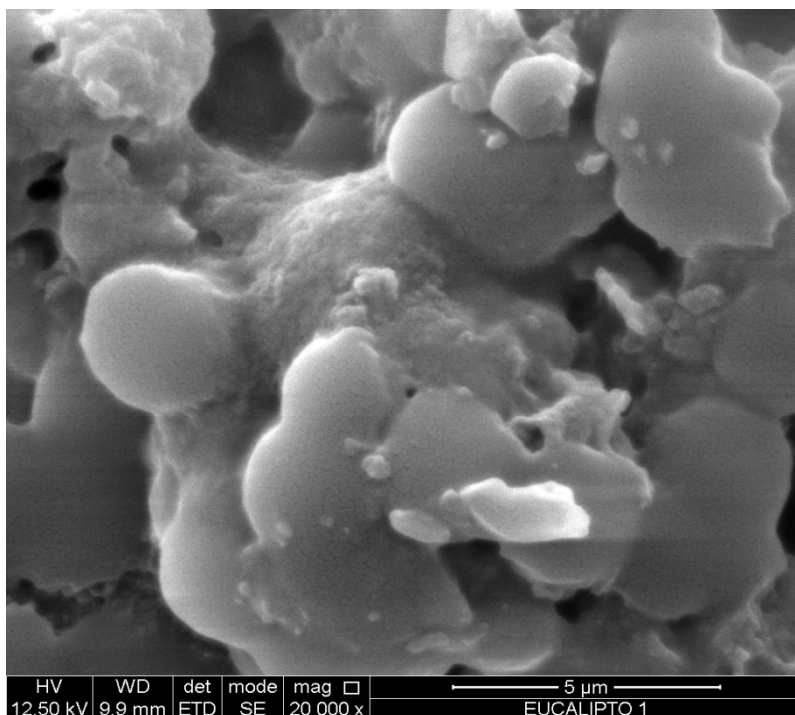


Figura 72. Imagen SEM eucalipto como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 20000x

En consonancia con lo anterior, con un *zoom* de 20000x se aprecian lo que serían nanoestructuras aglomeraciones, con tamaño del orden de las micras. Se logran apreciar también algunas nanopartículas, pero estas son muy pocas, por lo tanto, se hace imposible la realización de un histograma para conocer la distribución de su tamaño.

4.4.5 Imágenes SEM eucalipto como agente estabilizante

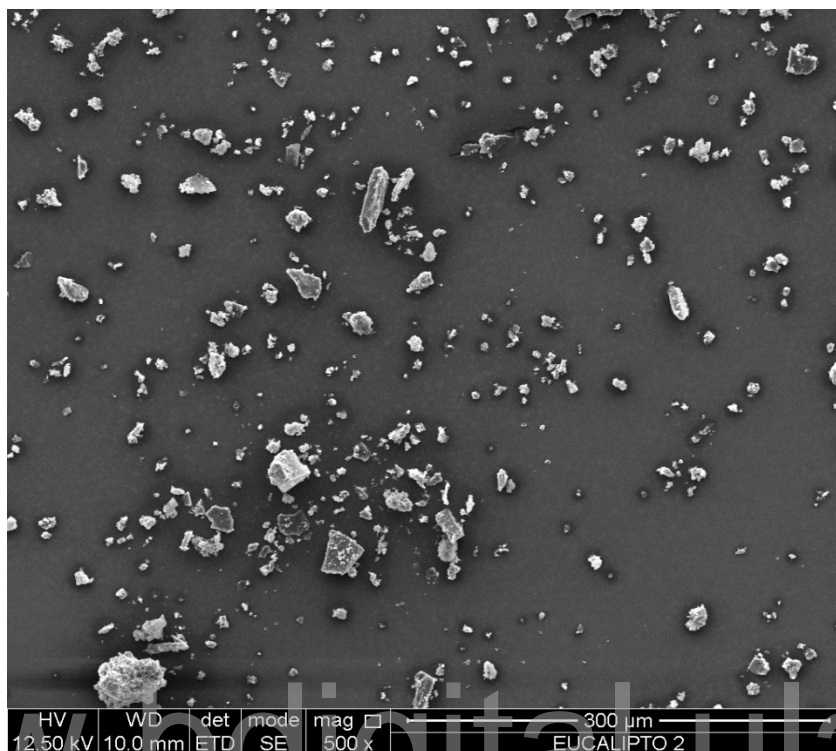


Figura 73. Imagen SEM eucalipto como agente estabilizante con una magnificación de 500x

En el caso de esta muestra en la que se utilizó el eucalipto como agente estabilizante la magnificación de 500x no ofreció información relevante para su caracterización.

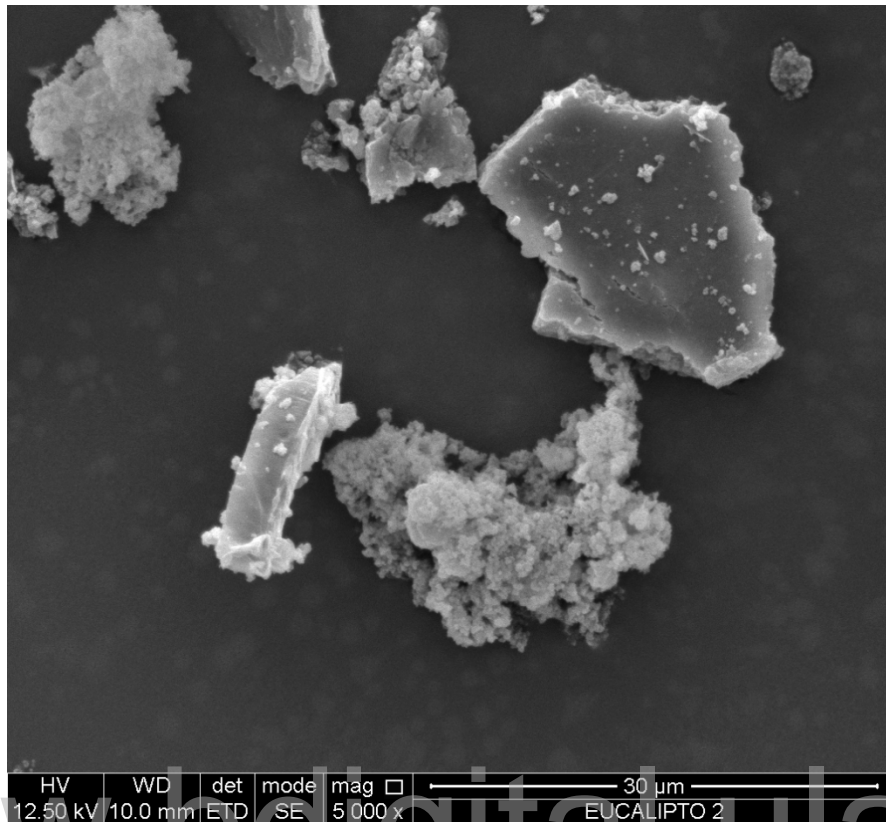


Figura 74. Imagen SEM eucalipto como agente estabilizante con una magnificación de 5000x

En cambio, una magnificación de 5000x se observó que la muestra presenta partes en escala métrica, así como lo que parecen ser aglomeraciones de nanoestructuras.

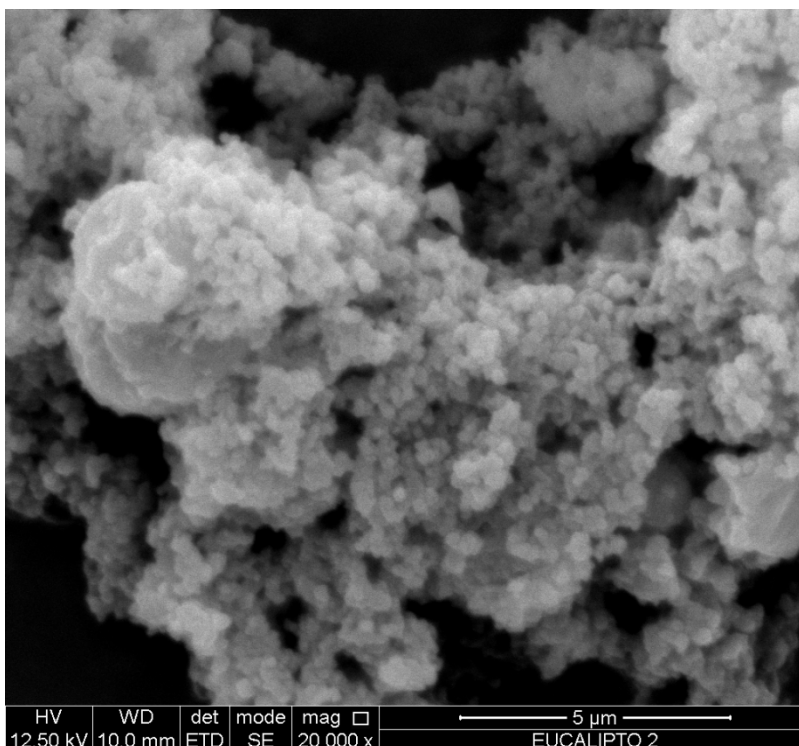


Figura 75. Imagen SEM eucalipto como agente estabilizante con una magnificación de 20000x

Con una magnificación de 20000x se confirmó la presencia de nanopartículas que se encuentran aglomeradas en nanoestructuras, mediante la medición de 100 de estas se realizó la distribución de tamaño.

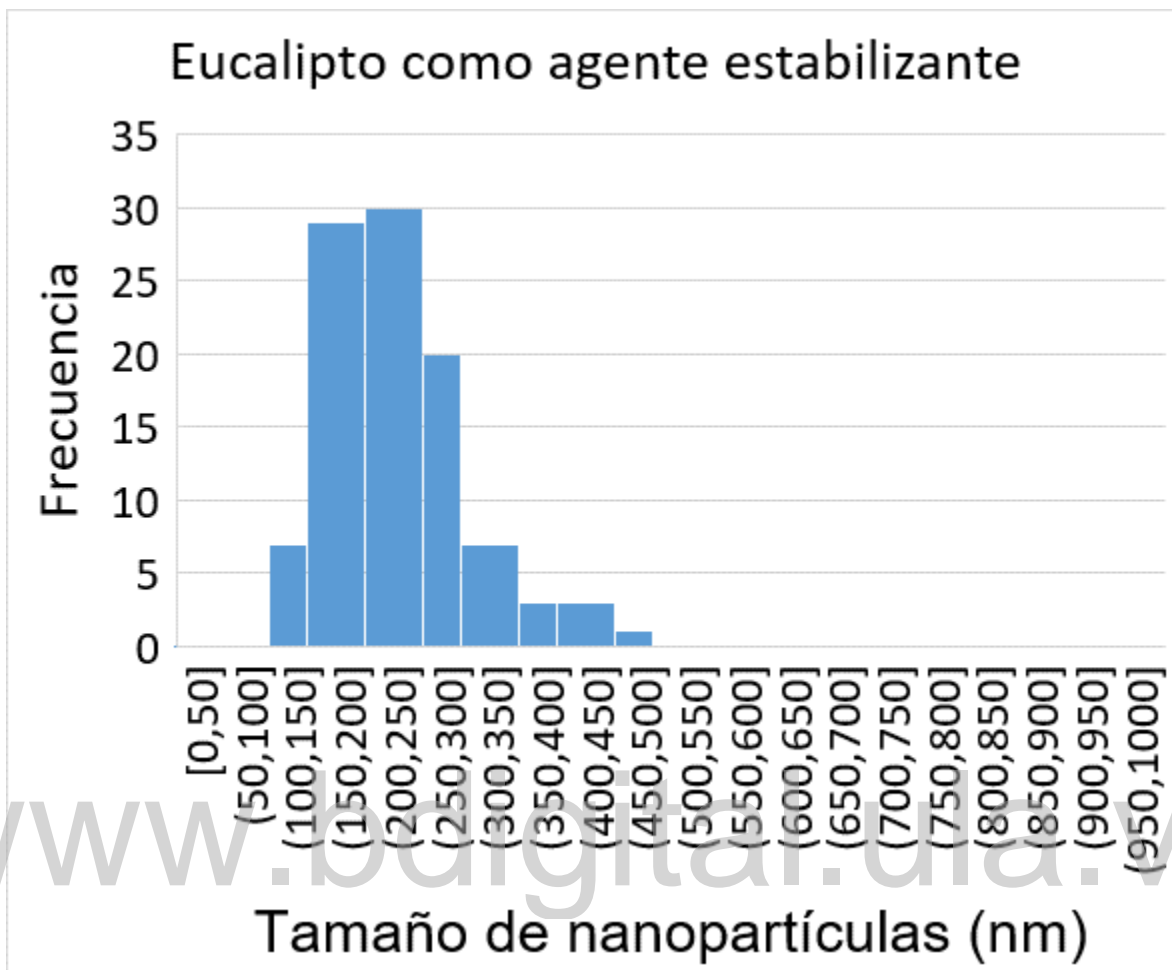


Figura 76. Distribución de tamaño de nanopartículas para el eucalipto como agente estabilizante

La distribución de tamaño muestra estar ligeramente sesgada a la derecha y presenta una distribución muy uniforme, con un promedio de tamaño de nanopartículas en $232 \pm 5 \text{ nm}$.

4.4.6 Imágenes SEM eucalipto como agente reductor

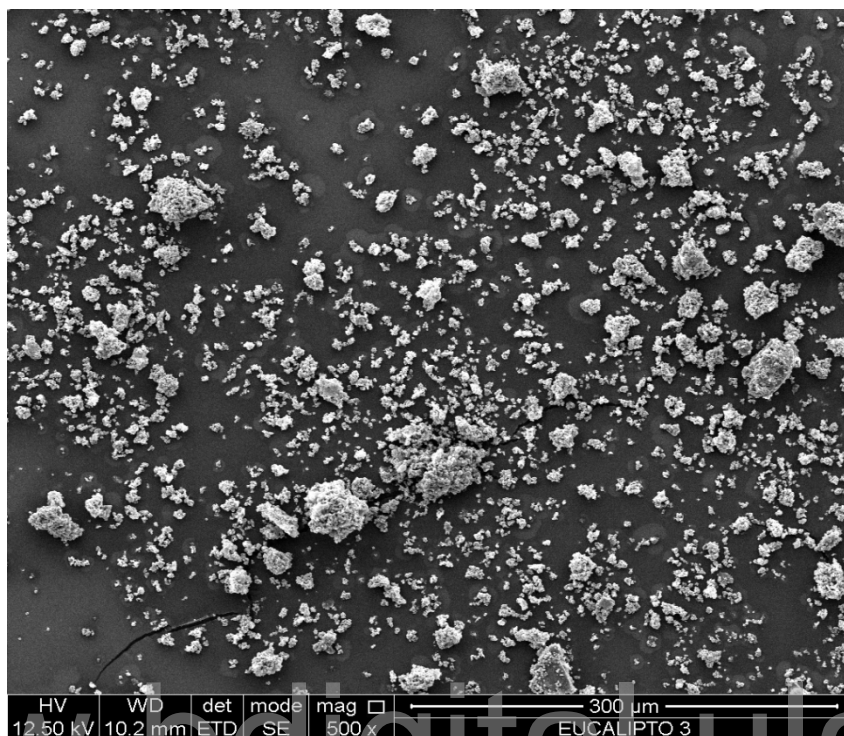


Figura 77. Imagen SEM eucalipto como agente reductor con una magnificación de 500x

La muestra en la que se utilizó eucalipto como agente reductor, con una magnificación de 500x, presenta resultados muy poco uniformes y sin información relevante.

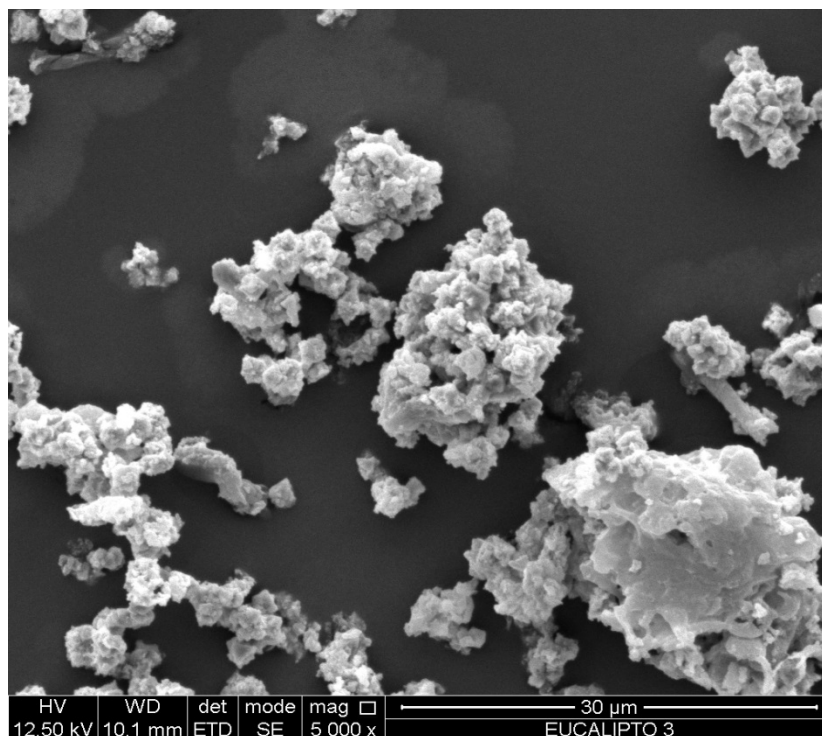


Figura 78. Imagen SEM eucalipto como agente reductor con una magnificación de 5000x

A través de una magnificación de 5000x se pudo observar que la muestra presenta una aglomeración que puede ser atribuida a nanoestructuras y nanopartículas.

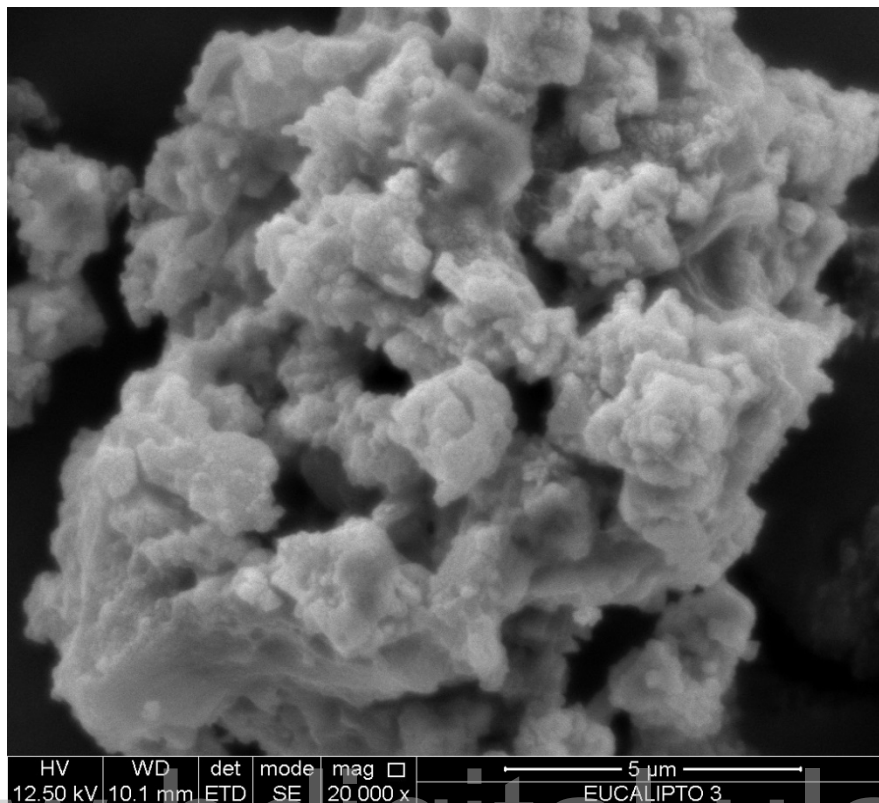


Figura 79. Imagen SEM eucalipto como agente reductor con una magnificación de 20000x

Con una magnificación de 20000x se logró divisar nanopartículas aglomeradas; aun así, se realizó la medición de 100 distintas para obtener la distribución de tamaño, tal y como se muestra a continuación.

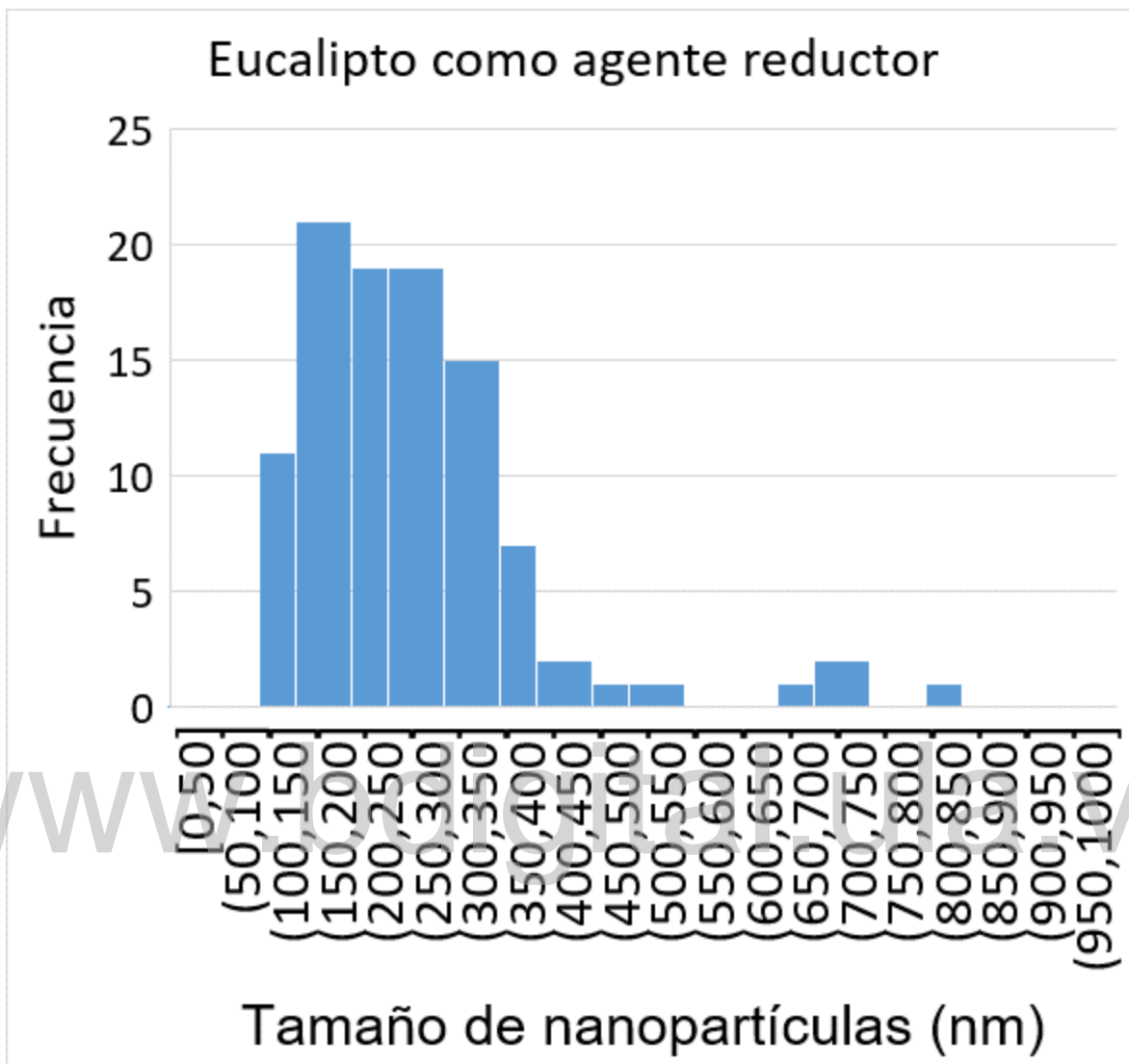


Figura 80. Distribución de tamaño de nanopartículas para el eucalipto como agente reductor

La distribución de nanopartículas no resulta ser uniforme, si bien la mayor frecuencia de estas se encuentra entre 100nm y 400nm, también se logran divisar nanopartículas de mucho mayor tamaño entre 600nm y 850nm; el promedio de tamaño de las nanopartículas para esta muestra fue de 270 ± 5 nm.

4.4.7 Imágenes SEM aguacate como agente reductor y estabilizante

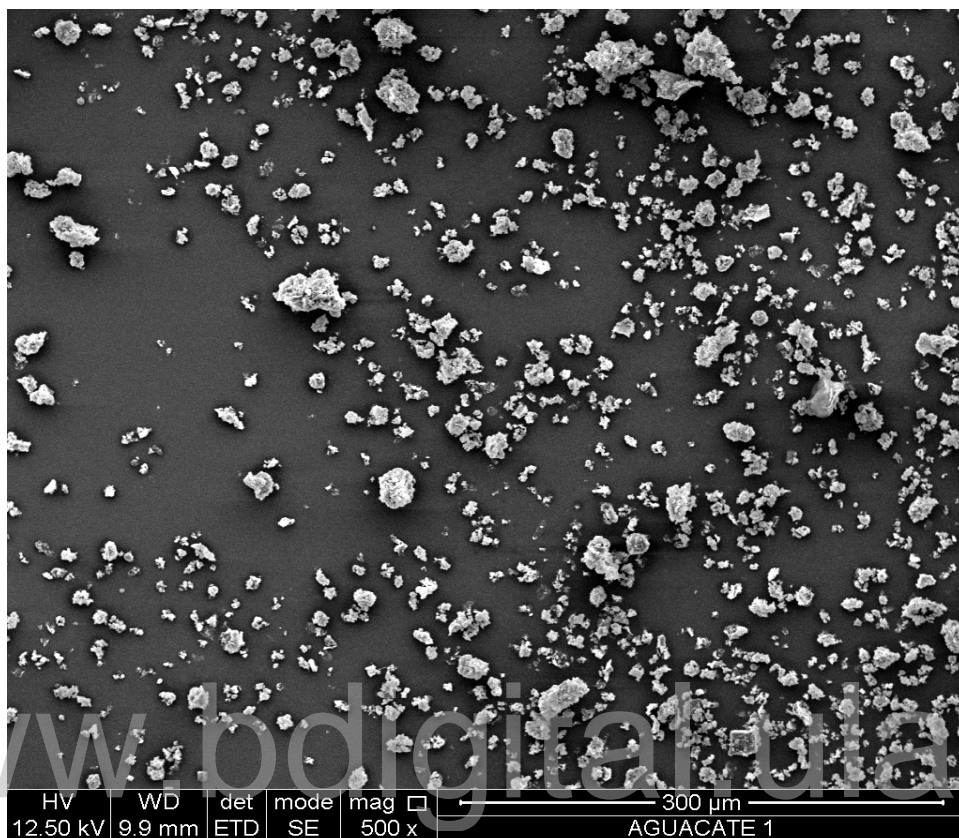


Figura 81. Imagen SEM aguacate como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 500x

En esta muestra donde se utilizó extracto de aguacate como agente reductor y estabilizante, con una magnificación de 500x, se notó que es bastante uniforme, pero fue necesario tener una mayor potencia de magnificación.

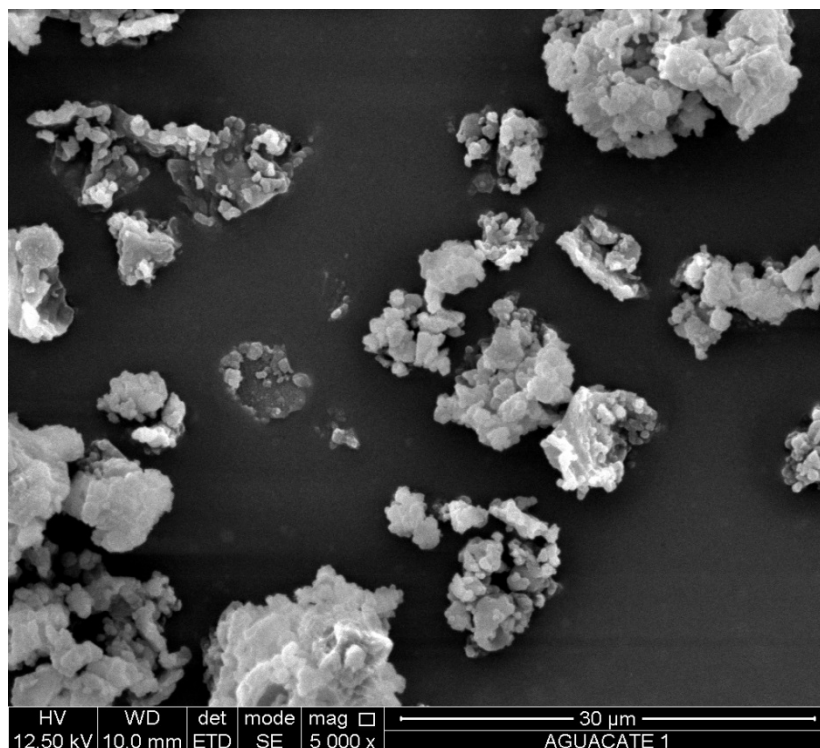


Figura 82. Imagen SEM aguacate como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 5000x

Con una magnificación de 5000x se empezó a apreciar nanoestructuras y aglomeraciones de nanopartículas.

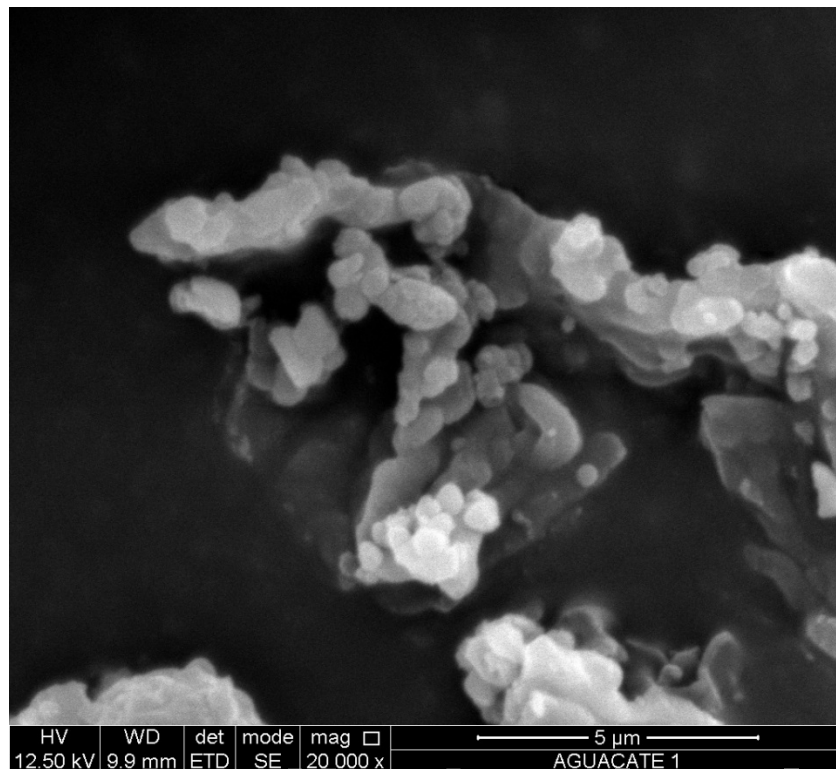


Figura 83. Imagen SEM aguacate como agente reductor y estabilizante con una magnificación de 20000x

Ya con una magnificación de 20000x se lograron apreciar nanopartículas y mediante la medición de 100 se procedió a realizar una distribución de tamaño así:

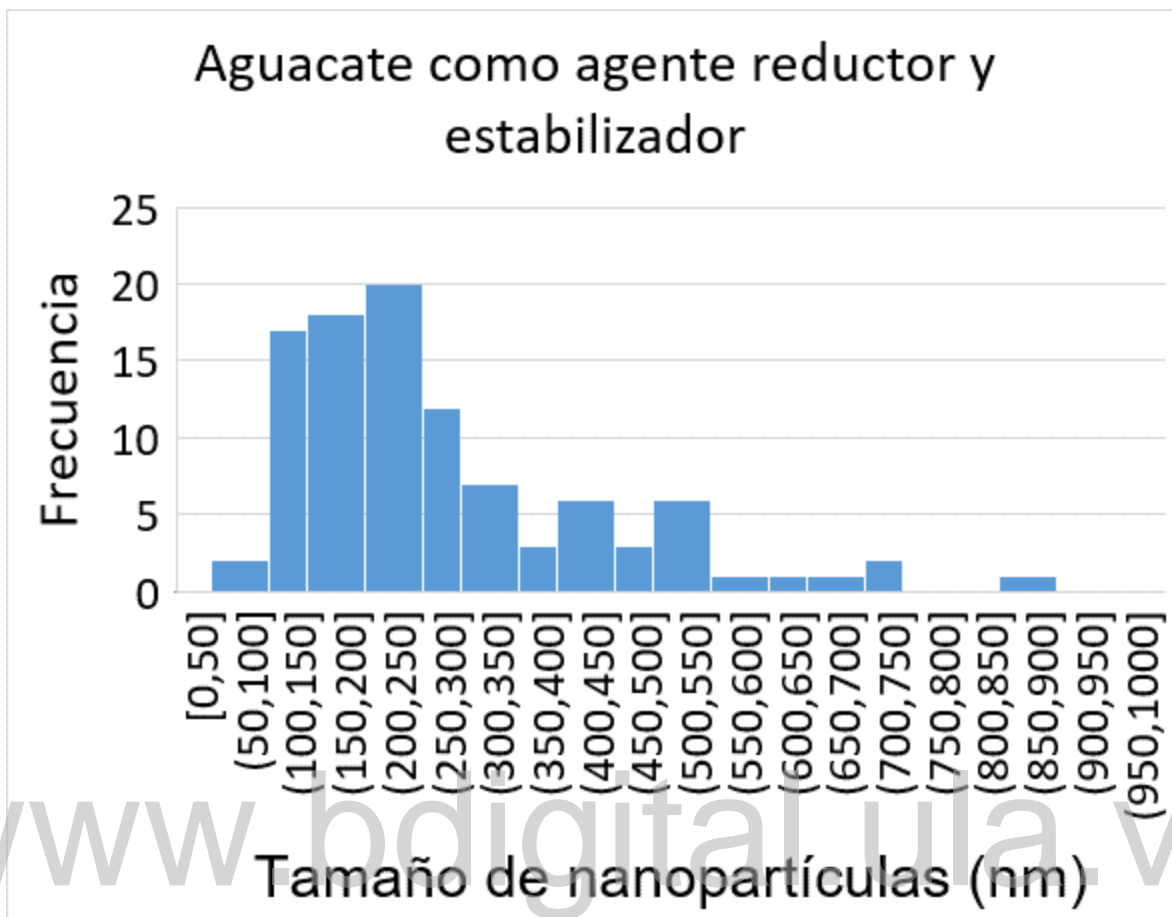


Figura 84. Distribución de tamaño de nanopartículas para el aguacate como agente reductor y estabilizante

La distribución muestra un tamaño de nanopartículas en un rango bastante alto desde 50nm hasta 900nm, sin embargo, se logra apreciar la mayor frecuencia de tamaño entre 100nm y 300nm, siendo 379 ± 5 nm el promedio de tamaño de las nanopartículas.

4.4.8 Imágenes SEM aguacate como agente estabilizante

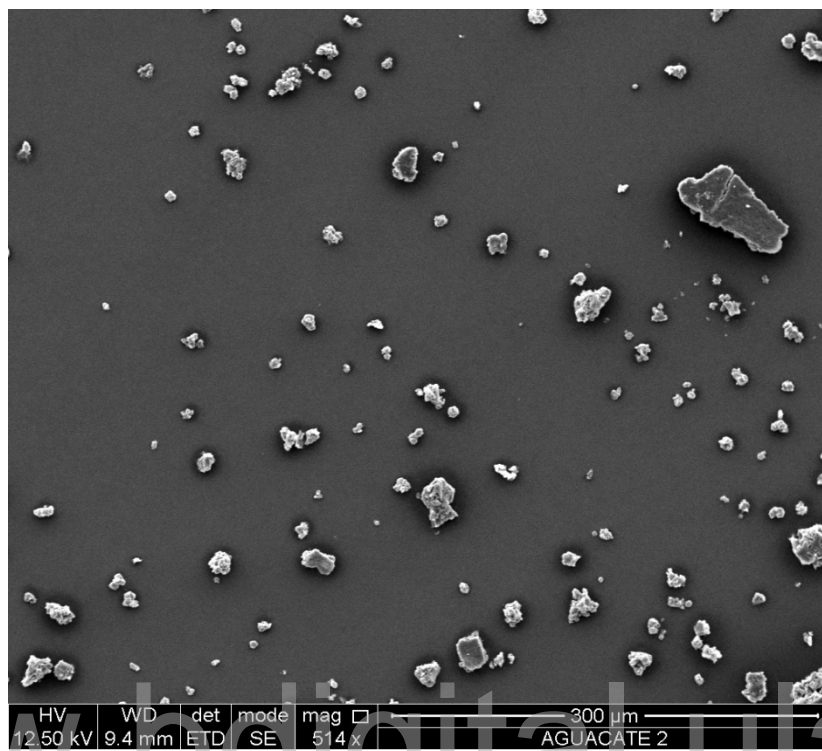


Figura 85. Imagen SEM aguacate como agente estabilizante con una magnificación de 514x

Con una magnificación de 514x la muestra donde se utilizó el extracto de aguacate como agente estabilizador no dio información relevante.

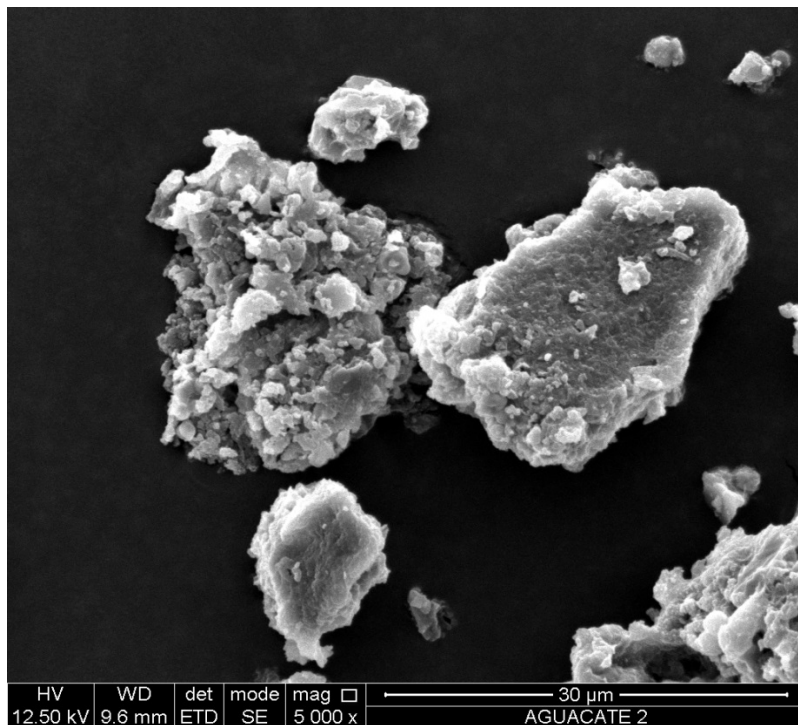


Figura 86. Imagen SEM aguacate como agente estabilizante con una magnificación de 5000x

Con una magnificación de 5000x ya se empezaron a apreciar nanoestructuras y nanopartículas en la muestra.

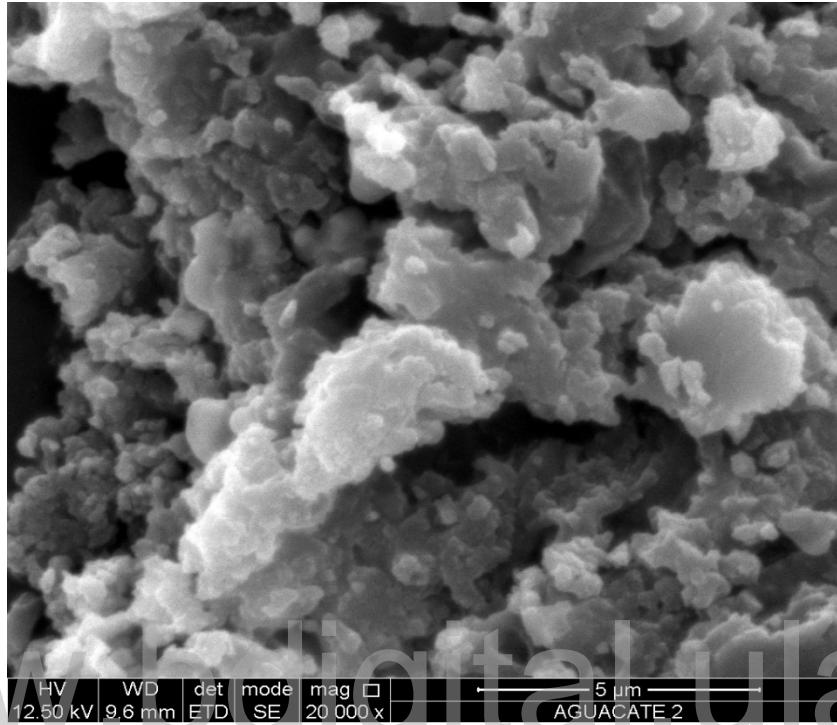


Figura 87. Imagen SEM aguacate como agente estabilizante con una magnificación de 20000x

Hasta que con un *zoom* de 20000x se lograron apreciar nanopartículas de diferentes tamaños y de un carácter más heterogéneo; luego se procedió a tomar 100 medidas para realizar la distribución de tamaños, obteniendo:

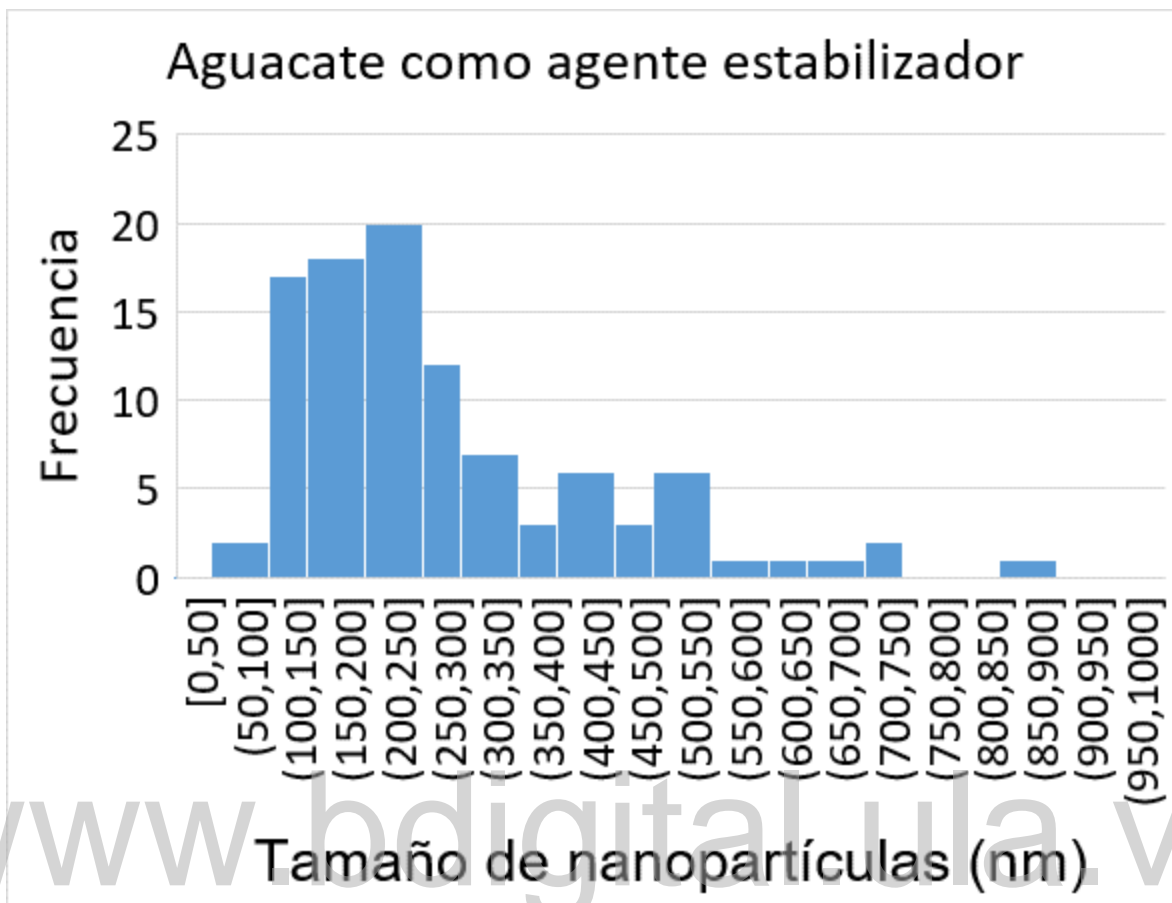


Figura 88. Distribución de tamaño de nanopartículas para el aguacate como agente estabilizante

Donde se puede apreciar una distribución de tamaños bastante heterogénea, con un rango comprendido entre 50nm y 900nm, sin embargo, existe dominancia en las frecuencias entre 100nm y 300nm el promedio de tamaño de nanopartículas para esta muestra es de 246 ± 5 nm.

4.4.9 Imágenes SEM aguacate como agente reductor

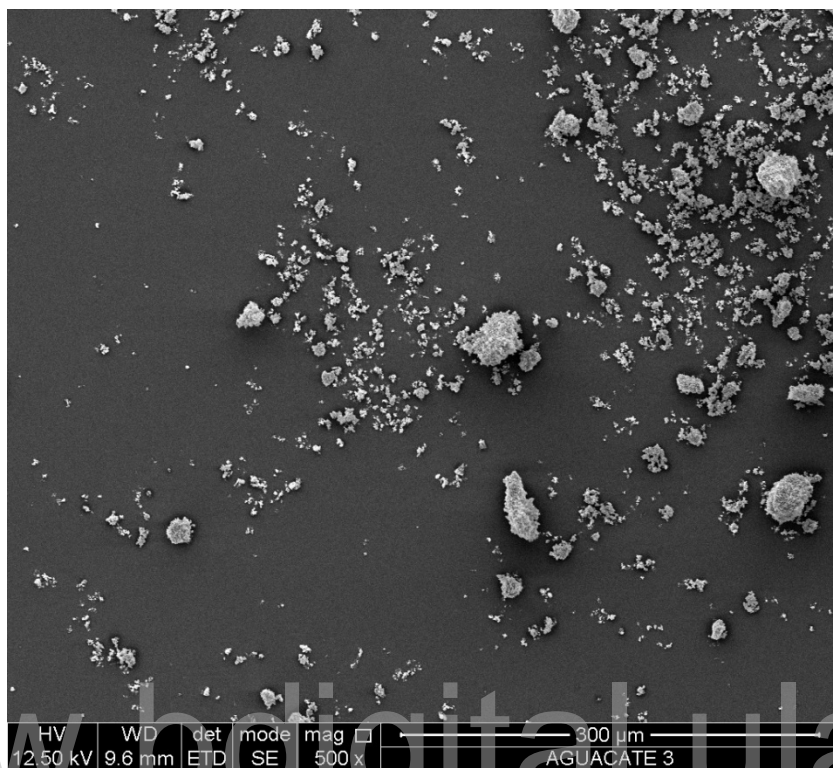


Figura 89. Imagen SEM aguacate como agente reductor con una magnificación de 500x

En la muestra en la que se utilizó extracto de aguacate como agente reductor ya con un *zoom* de 500x se logró apreciar grandes aglomeraciones y otras estructuras menores distribuidas de manera aleatoria.

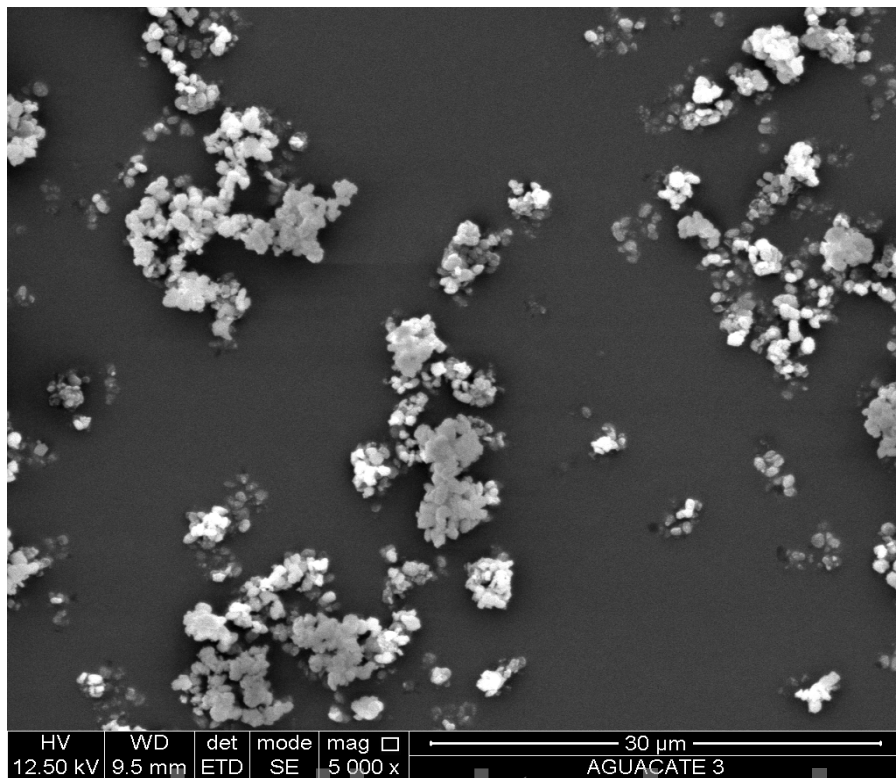


Figura 90. Imagen SEM aguacate como agente reductor con una magnificación de 5000x

Asimismo, con una magnificación de 5000x se comenzaron a apreciar nanoestructuras compuestas de nanopartículas, como puede verse en la siguiente figura:

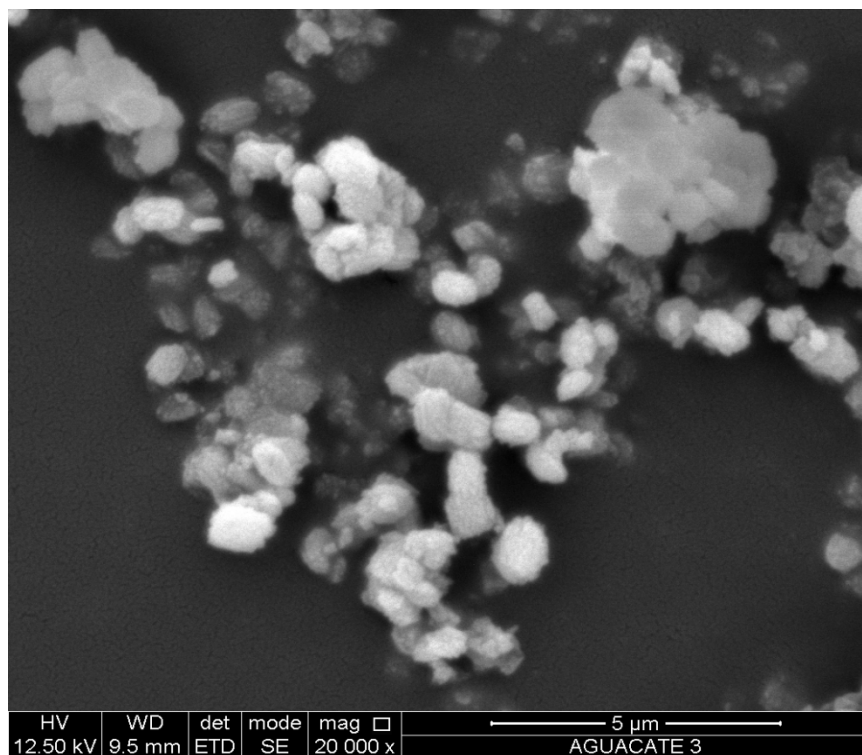


Figura 91. Imagen SEM aguacate como agente reductor con una magnificación de 20000x

Finalmente, con una magnificación de 20000x se logró apreciar nanopartículas, por lo que se procedió a medir el tamaño de 100 de ellas para obtener su distribución de tamaño en esta muestra en particular.

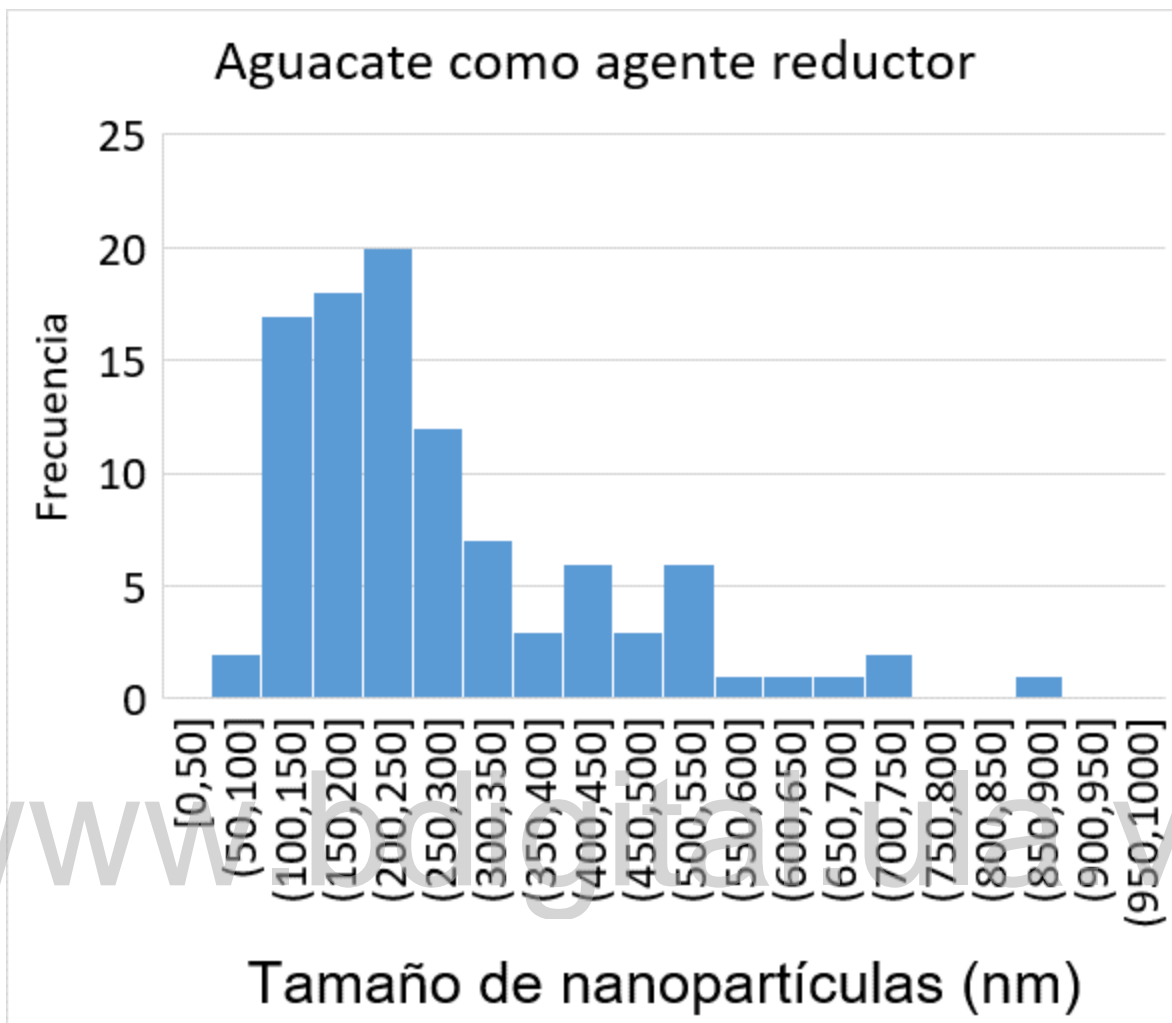


Figura 92. Distribución de tamaño de nanopartículas para el aguacate como agente reductor

Esta muestra presentó una distribución bastante heterogénea, con un rango de tamaños comprendidos entre 50nm y 900nm, y con una clara dominancia entre 100nm y 300nm. En este caso en particular el tamaño promedio de nanopartículas fue de 280 ± 5 nm.

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN

El proceso de caracterización se realizó por etapas, cada una de las cuales permitía utilizar la información de las anteriores para la caracterización de las muestras. En primer lugar se realizó un análisis de espectroscopia UV-Vis, debido a que es un método de bajo precio y rápido, que permite observar si existe la absorción asociada al cobre; generalmente esta es la primera caracterización utilizada en este tipo de síntesis de nanopartículas; en segundo lugar se realizó una caracterización de espectroscopia FTIR, al ser un estudio complementario que permite identificar ciertos compuestos de interés para la síntesis; en tercer lugar se realizó una caracterización por difracción de rayos X, que permite observar la cristalinidad de las muestras y poder determinar la composición de estas (si son muestras cristalinas), así pues, con esto se buscó identificar cobre o algún derivado; por último se realizó una caracterización mediante imágenes de un microscopio electrónico de barrido, lo cual permitió observar directamente la presencia de nanopartículas (sin embargo con este método por sí solo no se pudo saber si son de cobre), en el caso de que existieran en la muestra.

En el análisis de las muestras con espectroscopia UV-Vis no se logró observar el plasmón de absorción del cobre en ninguna de las muestras, ni de derivados del mismo (las muestras donde se observaron derivados del cobre se descartaron debido al alto ruido).

Es posible que estos resultados obtenidos se deban a que la caracterización se realizaba por lo general varios días después del proceso de síntesis, mientras que en prácticamente todos los estudios revisados la caracterización UV-Vis se realizaba casi al mismo tiempo del proceso de síntesis en cuestión de segundos, minutos u horas.

Por lo tanto, se puede decir que la falta de apreciación en al plasmón de resonancia del cobre se puede deber a diversos factores, como la inestabilidad del cobre, la necesidad de realizar la caracterización al poco tiempo (segundos, minutos) de

realizada la síntesis y que estos tienen muchos tipos de compuestos y elementos, lo cual depende de la materia orgánica utilizada; esto último debido a que por su naturaleza biológica tienden a reaccionar muy bien con el espectro entre el ultravioleta y el visible.

De manera paralela, se realizó la caracterización mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, con lo cual se buscaba identificar enlaces atribuidos a compuestos de interés, entre ellos los antioxidantes, específicamente fenoles (debido a lo mencionado durante todo el trabajo sobre el papel que juegan estos en el proceso de síntesis). Pese a ello, este método es invisible para enlaces metálicos, por ende, no permitió identificar la presencia de cobre de forma directa.

En esta caracterización (FTIR) se estudiaron cada uno de los extractos orgánicos (eucalipto, piña, ajonjolí, aguacate) con la finalidad de observar vibraciones de enlaces asociadas a compuestos antioxidantes. Entre los extractos orgánicos, el de eucalipto y el de aguacate presentaron claramente la presencia de fenoles, que se identificaron mediante la vibración de estiramiento del enlace C-OH, alrededor del número de onda 1200cm^{-1} . Por lo general, para la identificación de los fenoles se busca primero la vibración de estiramiento del enlace O-H en 3610cm^{-1} , pero en ambos casos esta vibración queda oculta bajo la banda de absorción de los polímeros.

En el resto de las muestras donde se pudieron identificar los compuestos antioxidantes no fue tan sencillo identificar los fenoles, se logró hacerlo en la muestra donde se sintetizaron nanopartículas de cobre con extracto de piña como agente reductor, pero en este caso la vibración de absorción está presente como un ruido y oculta bajo la banda de absorción de los polímeros (esta banda es muy grande y oculta muchos compuestos, esto sucedió en todos los análisis de FTIR). Se logró, aun así, apreciar el ruido generado por diferentes compuestos entre 3600cm^{-1} y 3700cm^{-1} , asociada a la vibración de estiramiento del enlace O-H característico de los alcoholes y los fenoles, esto también ocurrió en la muestra de síntesis de nanopartículas utilizando el extracto de eucalipto como agente

estabilizante, allí se apreció el mismo patrón entre 3590cm^{-1} y 3640cm^{-1} (asociado a los alcoholes y fenoles). En esta muestra se logró apreciar un pico en 3715cm^{-1} , que aunque también esté asociado a la vibración de estiramiento del enlace O-H de los compuestos anteriores, solo aparece si la muestra se encuentra húmeda, como es el caso, así que podría decirse que es un pico de reconfirmación.

Como recapitulación de la caracterización FTIR, solo se logró identificar compuestos fenólicos en cuatro muestras, a saber, en el extracto de eucalipto, en el extracto de aguacate, en la muestra de síntesis de nanopartículas utilizando extracto de eucalipto como agente estabilizante y en la muestra de síntesis de nanopartículas con piña como agente reductor. En este punto las muestras de síntesis de nanopartículas pasaron por un proceso de lavado/centrifugado y posterior secado, para así poder realizar las siguientes caracterizaciones, difracción de rayos X e imágenes con un microscopio electrónico de barrido SEM.

Para la caracterización de difracción de rayos X se buscaba que las muestras fueran cristalinas, para así poder hacer un análisis de su composición; las muestras en polvo arrojaron diferentes resultados, no obstante, se buscaba la identificación del cobre o de algún derivado de este, especialmente el óxido de cobre, a fin de poder decir con seguridad que la muestra es o era (para el caso de los derivados) efectivamente cobre, sin importar el tamaño de los componentes en la muestra, es decir, si son nanopartículas o están en alguna otra escala como la macro, por ejemplo.

La mayoría de las muestras fueron bastante limpias, con picos y *background* bien definidos, sin embargo, la mayoría de las muestras presentan patrones de difracciones asociados a otros compuestos que no son del interés del presente estudio, solamente tres muestras lograron ser identificadas claramente como cobre. Estas tres muestras presentaban el mismo proceso de síntesis, en los que se utilizó el ácido ascórbico como agente reductor y la materia orgánica como agente estabilizante con eucalipto, piña y ajonjolí como agente reductor.

Con esto se valida la información presente en diferentes artículos académicos en los que se manifiesta que el ácido ascórbico es excelente como agente reductor, pues cede electrones al cobre y al sulfato de cobre. Entonces cabe preguntarse, al ser el ácido ascórbico tan buen agente reductor, ¿es posible que el cobre se aglomerara rápidamente y perdiera su característica de nanopartícula?

En este punto solo es sabido que esas tres muestras son cobre, pero no se conoce la escala que presenta, para esto es necesario hacer otro tipo de caracterización, donde entra a tomar protagonismo el microscopio electrónico de barrido SEM, que permite tomar imágenes de las muestras con gran magnificación y poder medir el tamaño del cobre, además de afirmar si se encuentra en una escala macro o en escala de nanopartículas.

Casi todas las muestras estudiadas presentaron nanopartículas, a excepción de la muestra de síntesis utilizando el extracto de piña como agente reductor y estabilizante y la muestra utilizando eucalipto como agente reductor y estabilizante, pues estas no presentaron ningún tipo de nanopartículas, lo que significa que son composiciones a macro escala.

Para todas las demás muestras si se lograron observar nanopartículas, a estas muestras se le realizó una medición de 100 partículas aleatorias para realizar una distribución de tamaño; el mayor tamaño promedio fue de 379nm para la muestra de síntesis de nanopartículas como agente reductor y estabilizante y la de menor tamaño promedio fue la de síntesis con eucalipto como agente estabilizante, con un tamaño promedio de partícula de 232nm.

De todas las muestras se sabe con seguridad que solo tres están compuestas de cobre, estas con el mismo proceso de síntesis, utilizando ácido ascórbico como agente reductor, pero con diferentes extractos orgánicos (piña, eucalipto, aguacate), así que fueron las muestras de mayor interés a la hora de saber si realmente se trataba de nanopartículas de cobre.

En estas tres muestras se pudieron apreciar nanopartículas, siendo las de promedio más grande las de síntesis de nanopartículas con piña como agente estabilizante, con un tamaño promedio de nanopartículas de 303nm, seguida de la muestra de síntesis de nanopartículas con aguacate como agente estabilizante, con un tamaño promedio de nanopartículas de 246nm, y por último, la muestra de síntesis de nanopartículas con eucalipto como agente estabilizante, con un tamaño promedio de nanopartículas de 232nm , que la hace la menor de todas las muestras incluyendo las que no eran de cobre.

Asimismo, a pesar de que en las imágenes del SEM se podían observar partículas más pequeñas a las reportadas, estas no podían ser medidas ni ser vistas con total claridad por el equipo utilizado, en consecuencia, es necesario utilizar un microscopio de mayor potencia o un microscopio electrónico de transmisión, con el que no solo se pueda medir el tamaño, sino también la forma geométrica de las nanopartículas, aunque con el SEM utilizado se logró medir nanopartículas de cobre que era el objetivo. En definitiva, de todas las muestras estudiadas solo estas tres últimas se caracterizaron como nanopartículas de cobre, logrando así el objetivo de sintetizar y caracterizar nanopartículas de cobre por métodos de química verde.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

A partir de lo expuesto a lo largo de esta investigación, cuya problemática principal fue si es posible sintetizar nanopartículas de cobre usando métodos de química verde y posteriormente caracterizarlas, fue posible llegar a las siguientes conclusiones:

- La síntesis de nanopartículas de cobre con métodos de química verde es posible, así como su posterior caracterización.
- El sulfato de cobre pentahidratado funciona bien como precursor para la síntesis de nanopartículas de cobre por métodos de química verde.
- Se puede sintetizar nanopartículas de cobre por un método de química verde utilizando *ananas comosus*, *Eucalyptus melliodora*, *Persea americana*, utilizando ácido ascórbico como agente reductor.
- No se puede comprobar que se puede sintetizar nanopartículas de cobre por un método de química verde utilizando *Sesamum indicum*.
- No se pudo caracterizar nanopartículas de cobre obtenidas por método de química verde mediante espectroscopia UV-Vis.
- rayos X se pudo comprobar la existencia del cobre metálico en las nanopartículas obtenidas.
- Sí se pudo caracterizar nanopartículas de cobre mediante microscopio electrónico de barrido.

CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES

A partir de lo obtenido en la investigación, se presentarán las siguientes recomendaciones para futuros trabajos afines a esta.

A pesar de que la química verde es una obligación en pleno siglo XXI, es necesario tomar en cuenta que el uso de esta metodología agrega una escala de complejidad, debido a la inclusión de nuevas variables y la difícil estandarización en el proceso.

Debido a la complejidad de los compuestos orgánicos, se recomienda utilizar métodos de extracción y purificación, a fin de obtener una mayor concentración y poder estudiar por separado los compuestos y su efecto en la síntesis de nanopartículas.

En esta investigación el ácido ascórbico es la clave para la síntesis de nanopartículas de cobre, usando sulfato como precursores, se sugiere realizar investigaciones sobre su efecto en la síntesis de nanopartículas de cobre.

REFERENCIAS

- Ahmad, N., & Sharma, S. (2011). Biomediated AgNPS from Some Ethnobotanical Weeds—*Pyllanthus amarus*. *International Journal of Green Nanotechnology*, **3**, 109–117.
- Ahmad, N., & Sharma, S. (2012). Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts of *Ananas comosus*. *Green and Sustainable Chemistry*, **2**, 141-147.
- Ahmed, et al. (2010). Assessment of Dissolution Profile of Aceclofenac Tablets Available in Bangladesh. *Pharm. Sci*, **3(1)**, 1-3.
- Alchimia. (2019). *Flavonoides y cannabis*. Obtenido de <https://www.alchimiaweb.com/blog/flavonoides-cannabis/>
- American Chemical Society. (2014). *Green Chemistry Definition*. Obtenido de <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/definition.html>
- American Chemical Society. (2015). *History of Green Chemistry*. Obtenido de <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/history-of-green-chemistry.html>
- Anastas, P., & Warner, J. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York, Estados Unidos: Oxford University Press.
- Ankamwar, B., Chaudhary, M., & Sastry, M. (2005). Gold Nanotriangles Biologically Synthesized using Tamarind Leaf Extract and Potential Application in Vapor Sensing. *Inorganic and metallo-metal chemistry*, **35**, 19-26 .
- Antimicrobial Copper. (2015). *Eficiencia antimicrobiana*. Obtenido de <https://www.antimicrobialcopper.org/es/eficacia-antimicrobiana>
- Argueta, L., Mesta, D., Torres, N., Martínez, O., Paulino, Á., & Arenas, M. (2018). Acrílico termopolimerizable enriquecido con nanopartículas de cobre:

evaluación antibacteriana y citotóxica. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, **11(21)**.

Ashby, M., Ferreira, P., & Schodek, D. (2009). *Nanomaterials, nanotechnologies and design*. Amsterdam, Países Bajos: Butterworth-Heinemann.

Ashor, A., Siervo, M., & Mathers, J. (2016). Vitamin C, Antioxidant Status, and Cardiovascular Aging. *Molecular Basis of Nutrition and Aging*, **43**, 609-619.

Bachillerato Virtual. (s.f.). *Difracción*. Obtenido de <https://www.bachilleratovirtual.com/aula/mod/lesson/view.php?id=5834>

Bhatia, S. (2016). *Natural Polymer Drug Delivery Systems: Nanoparticles, Plants, and Algae*. Gurgaon, India: Springer.

Biomasa. (s.f.). *¿Qué Es Y Cómo Funciona La Biomasa?* Obtenido de <https://www.sostenibilidad.com/energias-renovables/que-es-y-como-funciona-la-biomasa/>

Cabañas, S. (2012). *Síntesis asistida por ultrasonido de nanoestructuras de compuestos de níquel*. Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid.

Cabrera, J. (2017). *¿Qué hay del grafeno, el material de Dios que iba a cambiar el mundo?* Obtenido de Nobbot: <https://www.nobbot.com/pantallas/que-hay-del-grafeno/>

Campos, M. (2019). *Soxhlet, del inventor al método*. Obtenido de Saber Mas: <https://www.sabermas.umich.mx/archivo/articulos/244-numero-29/450-soxhlet-del-inventor-al-metodo.html>

Carson, R. (1962). *Silent spring*. Boston: Houghton Mifflin.

Castro, J., Rangel, J., Piña, C., Mora, S., & Rochín, J. (2015). Actividad antioxidante de compuestos fenólicos en semillas de ajonjolí y su efecto sobre el crecimiento bacteriano. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, **2(4)**, 63-70.

- Chakartnarodom, P., Kongkajun, N., & Laitila, E. (2017). Influence of Scanning Parameters on X-Ray Diffraction Peaks of Copper. *Key Engineering Materials*, **751**, 202-206.
- Chandran, S., Chaudhary, M., Pasricha, R., Ahmad, A., & Sastry, M. (2006). Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnol Prog*, **22(2)**, 577-583.
- Cho, A., & Arthur, J. (1975). Molecular Beam Epitaxy. *Progress in Solid-State Chemistry*, **10**, 157-191.
- Clases Susanita. (2010). *Espectro IR*. Obtenido de <http://clasesusanita.blogspot.com/2010/01/espectro-ir.html>
- Copper Alience. (2018). *Cobre salud medio ambiente y nuevas tecnologías*. Obtenido de <https://www.procobre.org/es/publicacion/cobre-salud-medio-ambiente-y-nuevas-tecnologias/>
- Cornejo, L. (2015a). *Propiedades de las nano partículas*. Obtenido de <http://nuevastecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/>
- Cornejo, L. (2015b). *Algunas de las principales nano partículas y sus propiedades*. Obtenido de <http://nuevastecnologiasymateriales.com/algunas-de-las-principales-nano-particulas-y-sus-propiedades/>
- Cristalografía. (s.f.). *Los rayos X*. Obtenido de http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html
- Daily Star. (2012). *Apply nanotech to up industrial, agri output*. Obtenido de <https://www.thedailystar.net/news-detail-230436>
- Dang, T., Le, T., Fribourg, E., & Dang, M. (2011). Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method . *Advances In Natural Sciences: Nanoscience And Nanotechnology*, **2(1)**.

Davis, M., & Tilley, D. (2003). *Future Directions in Catalysis: Structures that Function on the Nanoscale*. Arlington, Estados Unidos: National Science Foundation.

Díaz, M. (2013). *Guadalupe, M. (2013). Obtención de nanopartículas de plata por ablación laser soportadas en hilo de sutura de seda*. Obtenido de Universidad Autónoma del Estado de México. [Tesis de pregrado]: <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/14247/403169.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Doria, M. (2009). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Educación química*, **20(4)**.

Doris, M. (2009). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Educación química*, **20(4)**, 412-420.

Dubey, J et al. (2010). High prevalence and genotypes of *Toxoplasma gondii* isolated from organic pigs in northern USA. *Vet Parasitol*, **13(1-2)**, 14-18.

Duque, J., Osorio, G., Cuenca, J., & Riascos, H. (2015). Análisis UV-Vis de nanopartículas metálicas crecidas en ambiente líquido mediante PLD. *El Hombre y la Máquina*, **(47)**, 37-42.

Ecured. (s.f.). *Espectro infrarrojo*. Obtenido de https://www.ecured.cu/Espectro_infrarrojo

El Espectrofotómetro. (2017). *Espectrofotometría*. Obtenido de <https://elespectrofotometro.com/espectrofotometria/>

El Periódico. (2017). *Científicos desarrollan nanopartículas de oro para tratar el cáncer*. Obtenido de <https://www.elperiodico.com/es/sanidad/20171012/cientificos-desarrollan-nanoparticulas-de-oro-para-tratar-el-cancer-6348461>

Electrones excitados. (2010). *¿Qué hace el catalizador del coche?* Obtenido de <http://gomollon.com/electrones/?p=616>

Encyclopedia.com. (2005). *Antioxidants*. Obtenido de <https://www.encyclopedia.com/science-and-technology/biochemistry/biochemistry/antioxidants-nutrients#3403400035>

Environmental Protection Agency. (2016). *Presidential Green Chemistry Challenge: 2000 Designing Greener Chemicals Award*. Obtenido de <https://www.epa.gov/greenchemistry/presidential-green-chemistry-challenge-2000-designing-greener-chemicals-award>

Environmental Protection Agency. [EPA]. (2017a). *Basics of Green Chemistry*. Obtenido de <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#twelve>.

Environmental Protection Agency. [EPA]. (2017b). *Summary of the Pollution Prevention Act*. Obtenido de <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-pollution-prevention-act>

Environmental Protection Agency. [EPA]. (2017c). *Information about the Green Chemistry Challenge*. Obtenido de <https://www.epa.gov/greenchemistry/information-about-green-chemistry-challenge>

Espectrometría. (2018). *Espectrometría infrarroja*. Obtenido de https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja

Ezzeddine, K. (2018). *Antioxidantes en el aguacate*. Obtenido de Universidad de la Laguna: <https://riull.ull.es/xmlui/bitstream/handle/915/9548/Antioxidantes%20en%20el%20Aguacate..pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Faraday, M. (1857). Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions*, 147, 145-181.

Farrar, S. (2018). *Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura*. Obtenido de [https://www.news-medical.net/life-sciences/Suzuki-Miyaura-Cross-Coupling-Reaction-\(Spanish\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/Suzuki-Miyaura-Cross-Coupling-Reaction-(Spanish).aspx)

- Fernandez, G. (2009). *Reacción de Witting*. Obtenido de <http://www.quimicaorganica.net/reaccion-wittig.html>
- Feynman, R. (1959). *There's Plenty of Room at the Bottom*. Obtenido de Institute of Technology: <http://www.phy.pku.edu.cn/~qhcao/resources/class/QM/Feynman's-Talk.pdf>
- Fountain, H. (2006). *Antique Nanotubes*. Obtenido de New York Times: <https://www.nytimes.com/2006/11/28/science/28observ.html?scp=1&sq=Antique+Nanotubes&st=nyt>.
- Gamakaranage, C., Rodrigo, C., Weerasinghe, S., Gnanathasan, A., Puvanaraj, V., & Fernando, H. (2011). Complications and management of acute copper sulphate poisoning; a case discussion. *Journal Of Occupational Medicine And Toxicology*, **6(1)**, 34.
- Garcia, F. (2009). Parámetros para el análisis de las reacciones en Química Sostenible. *Real Sociedad Española de Química*, **105(1)**, 42-49.
- Gómez, C. (2018). *Técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD)*. Obtenido de <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd.html>
- González, E., Liaudanskas, M., Viskelis, J., Zvikas, V., Janulis, V., & Gomez, M. (2018). Antioxidant activity, neuroprotective properties and bioactive constituents analysis of varying polarity extracts from Eucalyptus globulus leaves. *Journal of Food and Drug Analysis*, **30**, 1-10.
- Grandez, F. (2016). *Síntesis, caracterización estructural y actividad antimicrobial de nanopartículas de cobre recubiertas con plata (Cu@Ag)*. Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Granqvist, C., Buhrman, R., Wyns, J., & Sievers, A. (1976). Far-Infrared Absorption in Ultrafine Al Particles. *Physical Review Letters*, **37(10)**, 625-629.
- Hättenschwiler, S., & Vitousek, P. (2000). The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling. *Elsevier Science Ltd*, **15(6)**, 238-246.

Haynes, W. (1954). *American Chemical Industry. Volume I, Background and Beginnings*. Princeton, Estados Unidos: Van Nostrand Company.

Henglein, A. (2000). Formation and Absorption Spectrum of Copper Nanoparticles from the Radiolytic Reduction of $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. *The Journal Of Physical Chemistry B*, **104(6)**, 1206-1211.

Hernández, M. (2013). *Hernández, M. (2013). Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: técnica Sol-Gel (tesis de maestría)*. , Medellín, Colombia. Obtenido de Universidad Nacional de Colombia. [Trabajo de investigación]: <http://bdigital.unal.edu.co/39725/1/79219018.2014.pdf>

Hett, A. (2004). *Nanotechnology: Small Matter, Many Unknowns*. Pennsylvania, Estados Unidos: Swiss Reinsurance Company.

Iborra, J. (2002). *Enzimas y química verde por el Prof. Dr. D. José Luis Iborra Pastor, académico honorario*. . Obtenido de <https://www.um.es/acc/enzimas-y-quimica-verde/>

Imacris. (s.f.). *Técnicas a utilizar*. Obtenido de <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>

Ingold, M. (s.f.). *Una reacción multicomponente en química verde aplicada a la síntesis de analogos bioactivos de tecoferol*. Obtenido de Universidad de la República: <https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/bitstream/20.500.12008/5126/1/uy24-16387.pdf>

Instituto Nacional del Cáncer. (2017). *Antioxidantes y prevención del cáncer*. Obtenido de <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/dieta/hoja-informativa-antioxidantes>

Instituto Nacional del Cáncer. (2017). *Antioxidantes y prevención del cáncer*. Obtenido de <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/dieta/hoja-informativa-antioxidantes>

- International Business Machines Corporation. [IBM]. (2009). *IBM spelled with 35 Xenon Atoms*. Obtenido de <https://www-03.ibm.com/press/us/en/photo/28500.wss>
- International Organization for Standardization. (2007). *Space environment (natural and artificial) — Process for determining solar irradiances*. Ginebra, Suiza: International Organization for Standardization.
- Jadhav, S., Morey, P., Karpe, M., & Kadam, V. (2012). Dip Pen Nanolithography. *American Journal of PharmTech Research*, **2** (4), 148-168.
- Jensen, W. (2007). The Origin of the Soxhlet Extractor . *Journal of Chemical Education*, **84**(12), 1913-1914.
- Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2015). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *Int Nano Lett*, **6**, 21–26.
- Kiruba, S., Mahalakshmi, N., Sandhiya, J., Nehru, K., & Sivakumar, M. (2013). Rapid synthesis of Ag nanoparticles using Henna extract for the fabrication of Photoabsorption Enhanced Dye Sensitized Solar Cell (PEDSSC). *Advanced Materials Research* , **678**, 349-360.
- Kulik, T., Lipkovska, N., Barvinchenko, V., Palyanytsya, B., Kazakova, O., Dovbiy, O., & Pogorely, V. (2009). Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV–vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, **339**, 60-68.
- Kumar, S., & Pandey, A. (2013). Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. *The Scientific World Journal*,, doi:10.1155/2013/162750.
- L, K., Söderlund, J., Niklasson, G., & Granqvist, C. (1999). New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles. *Nanotechnology*, **10**, 25-28.

- Lárez, C., Koteich, S., & López, F. (2015). *Nanopartículas: fundamentos y aplicaciones*. Obtenido de Universidad de Los Andes: https://www.researchgate.net/profile/Jean-Louis_Salager/publication/283139380_Aplicaciones_de_las_micro-y_nanotecnologias_en_la_exploracion_y_produccion_de_Petroleo_y_Gas/links/577bd1fa08aec3b743366951.pdf
- Luna, M. (2012). *Nanopartículas para la medicina del futuro*. Obtenido de El Mundo: <https://www.elmundo.es/elmundo/2012/03/26/nanotecnologia/1332760914.html>
- Maanvizi, S., Nandhini, S., & Thangapandi, P. (2018). A Green Approach Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles using Extracts of Ananas comosus (Pineapple) Waste: Characterization and Antibacterial Evaluation. *Research Pharmaceutica*, **2(1)**, 06-09.
- Martínez, S., González, J., Culebras, J., & Tuñón, M. (2002). Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutr. Hosp.*, **6**, 271-278.
- Mestres, R. (2013). Química Sostenible: Naturaleza, fines y ámbito. *Educación química*, **24**, 103-112.
- Michels, H., Noyce, J., & Keevil, C. (2009). Effects of temperature and humidity on the efficacy of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* challenged antimicrobial materials containing silver and copper. *Letters in Applied Microbiology*, **49**, 191–195.
- Mondragón, P. (2017). *Espectroscopia de infrarrojo para todos*. Obtenido de https://ciatej.mx/files/divulgacion/divulgacion_5a43b7c09fdc1.pdf
- Moniri, S., Ghoranneviss, M., Hantehzadeh, M., & Asadabad, M. (2017). Synthesis and optical characterization of copper nanoparticles prepared by laser ablation. *Bulletin Of Materials Science*, **40(1)**, 37-43.

Moskovits, M., & Hulse, J. (1981). ChemInform Abstract: The UV-visible spectra of copper atoms isolated in various matrixes. *Chemischer Informationsdienst*, **12(52)**, doi: 10.1002/chin.198152002.

Murkovic, M. (2003). Phenolic Compounds. *Elsevier Science Ltd*, 4507-4514.

NANOCORP. (2017). *Nanopartículas de Cobre: Propiedades, Aplicaciones y Venta*. Obtenido de <http://www.nanocorp.cl/nanoparticulas-de-cobre-propiedades-aplicaciones-y-venta/>

NASA. (2017). *Espectro electromagnético*. Obtenido de <https://mynasadata.larc.nasa.gov/basic-page/electromagnetic-spectrum-diagram>

National Nanotechnology Initiative (NNI). (2018a). *NNI Budget*. Obtenido de <https://www.nano.gov/about-nni/what/funding>

National Nanotechnology Initiative. [NNI]. (2018b). *Size of the Nanoscale*. Obtenido de <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/nano-size>

National Nanotechnology Initiative. [NNI]. (2018c). *What is Nanotechnology?* Obtenido de <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>

National Nanotechnology Initiative. [NNI]. (2018d). *Nanotechnology Timeline*. Obtenido de <https://www.nano.gov/timeline>

National Nanotechnology Initiative. [NNI]. (2018e). *What's So Special about the Nanoscale?* Obtenido de <https://www.nano.gov/nanotech-101/special>

Nissen, M., Doherty, B., Hamperl, J., Kobelke, J., Weber, K., Henkel, T., & Schmidt, M. (2018). UV Absorption Spectroscopy in Water-Filled Antiresonant Hollow Core Fibers for Pharmaceutical Detection . *Sensors*, **18(2)**, 478.

Nuevas Tecnologías y Materiales. (2015a). *Colores que toma una suspensión coloidal de nano partículas de plata de diversos tamaños <30nm y formas (esfera, varilla, triángulo, galleta en diferentes proporcione*. Obtenido de <http://nuevatecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-la->

superficie-rps-propiedades-optoelectronicas/colores-que-toma-una-suspension-coloidal-de-nano-particulas/

Nuevas Tecnologías y Materiales. (2015b). *Colores de nano partículas de oro y plata en una vidriera según su tamaño y forma*. Obtenido de <http://nuevastecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/colores-de-nano-particulas-de-oro-y-plata-en-una-vidriera-segun-su-tamano-y-forma/>

Nuevas Tecnologías y Materiales. (s.f.). *Variación del % de átomos interiores/átomos en superficie con el tamaño de la nano partícula*. Obtenido de <http://nuevastecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/variacion-del-porcentaje-de-atomos-interiores-y-en-superficie-con-el-tamano-de-la-nano-particula/>

Olaya, J., & Restrepo, L. (2012). Estudio del contenido de fenoles y actividad antioxidante de guayaba en diferentes estados de madurez . *cta Biológica Colombiana*, **17(3)**, 611-624.

Owen, T. (1996). *Fundamentals of UV-visible Spectroscopy: A Primer*. Alemania : Hewlett-Packard.

Panche, A., Diwan, A., & Chandra, S. (2016). Flavonoids: an overview. *Journal of Nutritional Science*, **5(7)**, 1-15.

Pantidos, N., & Horsfall, L. (2014). Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles by Bacteria, Fungi and Plants. *J Nanomed Nanotechnol*, **5**, 233.

Patrick, W. (2007). MBE deserves a place in the history books . *Nature nanotechnology*, **2**, 259-261.

Pestryakov, A., Petranovskii, V., Kryazhov, A., Ozhereliev, O., Pfänder, N., & Knop-Gericke, A. (2004). Study of copper nanoparticles formation on supports of different nature by UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **385 (3-4)**, 173-176.

Polo, M. (2013). *Síntesis de nanopartículas de plata biológicamente asistida con opuntia sp. y su incorporación en membranas poliméricas nanofibrosas*. Obtenido de Centro de Investigación en Química Aplicada: <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/64/1/Tesis%20de%20maestria%20Marco%20Polo%20Hernandez.pdf>

Pubchem. (2018). *Phenol*. Obtenido de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenol>

Quickenden, T., & Irvin, J. (1980). The ultraviolet absorption spectrum of liquid water. *J. Chem. Phys.*, **72**, 4416-4428.

QuimicaWeb. (s.f.). *Átomos, moléculas y cristales*. Obtenido de http://www.quimicaweb.net/grupo_trabajo_fyq3/tema5/index5.htm

Rahardjo, S., Saraswati, T., Masykur, A., Finantrena, N., & Syaima, H. (2018). Synthesis and Characterization of Tetrakis (2-amino-3-methylpyridine)copper(II) Sulfate Tetrahydrate. *IOP Conference Series: Materials Science And Engineering*, 349.

Ramesh, S. (2013). Sol-Gel Synthesis and Characterization of $\text{Ag}_3(2+x)\text{Al}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{11+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) Nanoparticles. *Journal of Nanoscience*, 8.

Ravindra, S., Murali, Y., Narayana, N., & Mohana, K. (2010). Fabrication of antibacterial cotton fibres loaded with silver nanoparticles via "Green Approach". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 367, 31–40.

Santos, A., Troncoso, C., Lamilla, C., Llanquinao, V., Pavez, M., & Barrientos, L. (2017). Nanopartículas Sintetizadas por Bacterias Antárticas y sus Posibles Mecanismos de Síntesis. *International Journal Of Morphology*, **35(1)**, 26-33.

Shankar, S., Ahmad, A., & Sastry, M. (2003). Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnol Prog*, **19(6)**, 1627-1631.

- Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía. (2012). *El cobre*. Obtenido de <http://www.exploradores.org.pe/pdf2.php?url=pdf/699/Informe-Quincenal-Mineria-El-cobre.pdf>
- Sosa, I., & Sánchez, J. (2004). *Espectrometría de absorción*. Obtenido de Universidad Nacional Autónoma de México: http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/espectrometria_de_absorcion.pdf
- Sostenibilidad para Todos. (2018). *¿Qué Es Y Cómo Funciona La Biomasa?* Obtenido de <https://www.sostenibilidad.com/energias-renovables/que-es-y-como-funciona-la-biomasa/>
- Suárez, J., Esoinoza, H., Nuñez, G., Rivero, I., Gochi, Y., & Flores, L. (2017). A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents. *Journal of Saudi Chemical Society*, **21**, 341-348.
- Suarez, J., Espinoza, H., Alonso, G., Rivero, I., Gochi, Y., & Flores, L. (2016). A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents. *Journal of Saudi Chemical Society*, **21(3)**, 341-348.
- Suresh, S., Karthikeyan, S., & Jayamoorthy, K. (2016). FTIR and multivariate analysis to study the effect of bulk and nano copper oxide on peanut plant leaves. *Journal Of Science: Advanced Materials And Devices*, **1(3)**, 343-350.
- Szwacka, J. (2003). *Cambios en los patrones de comportamiento del consumidor como determinantes de la estrategia de segmentación de las empresas de la industria alimentaria en Polonia*. Varsovi: Universidad Agrícola de Varsovia.
- Tanaka, M., Mazuyama, E., Arakaki, A., & Matsunaga, T. (2011). MMS6 protein regulates crystal morphology during nano-sized magnetite biomineralization in vivo. *J Biol Chem*, **286(8)**, 6386-6392.
- U.S. Environmental Protection Agency. [EPA]. (2018). *Module 3: Characteristics of Particles - Particle Size Categories*. Obtenido de <https://web.archive.org/web/20101203205130/http://www.epa.gov/apti/bces/module3/category/category.htm>.

UMA. (s.f.). *Microscopía Electrónica de Barrido*. Obtenido de <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>

Universidad de Alicante. (s.f.). *Difracción de rayos X*. Obtenido de <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>

Universidad de la Laguna. (2018). *Memoria justificativa del contrato de suministro e instalación de un microscopio electrónico de barrido equipado con detector eds, con posibilidad de trabajar en alto y bajo vacío, y sistema de recubrimiento de muestras no conductoras*. Obtenido de <https://contratacion.ull.es/licitacion/descargaAdjuntoPub?idAdjunto=944>

Universidad Estatal de Oregon. (2019). *Vitamina C*. Obtenido de <https://lpi.oregonstate.edu/es/mic/vitaminas/vitamina-C>

Universidad Politecnica de Valencia. (2012). *Microscopia electrónica de barrido*. Obtenido de <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>

University, Y. (2017). *History of Green Chemistry*. Obtenido de <https://greenchemistry.yale.edu/about/history-green-chemistry>

Vertuani, S., Angusti, A., & Manfredini, S. (2004). The Antioxidants and Pro-Antioxidants Network: An Overview. *Current Pharmaceutical Design*, 10, 1677-1694.

Wade, L. (2018). *Phenol*. *Encyclopædia Britannica*. Obtenido de <https://www.britannica.com/science/phenol>

Wikipedia. (s.f.a). *Crecimiento epitaxial por haces moleculares*. Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Crecimiento_epitaxial_por_haces_moleculares

Wikipedia. (s.f.b). *File:MBE.svg*. Obtenido de <https://en.wikipedia.org/wiki/File:MBE.svg>

Wikipedia. (s.f.c). *Sine wavelength*. Obtenido de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sine_wavelength.svg

Wikipedia. (s.f.d). *Orbital molecular*. Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Orbital_molecular

Wikipedia. (s.f.e). *Soxhlet extractor*. Obtenido de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soxhlet_extractor.svg

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, **5 (1)**, 69-81.

Zapata, M. (2016). *Grupo 11 de la Tabla Periódica: Familia del cobre*. Obtenido de Química en Casa: <https://quimicaencasa.com/grupo-11-la-tabla-periodica-familia-del-cobre/>

Zaro, M. (2014). *Análisis de factores que afectan la acumulación, distribución y estabilidad de antioxidantes de naturaleza fenólica en berenjena (Solanum melongena L)*. Buenos Aires: Universidad Nacional de a Plata.

www.bdigital.ula.ve