

---

# Síntesis y caracterización de boratos de zinc con aplicación en ciencia de materiales

---

**Tesis de Maestría en Química**

**Facultad de Química**

**Universidad de la República**

**Quím. Lic. Marcos Imer**

**Tutores: Dra. Livia Arizaga**

**Dr. Leopoldo Suescun**

**Tutor académico: Dr. Carlos Kremer**

## Resumen:

En este trabajo de tesis se han explorado dos metodologías en la búsqueda de la obtención de nanopartículas de boratos de zinc. Estas metodologías fueron planteadas para lograr sintetizar fases de boratos de zinc en distintos rangos de temperaturas, lo que brinda grandes posibilidades en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas. Empleando la síntesis por combustión de gel asistida se pretendió sintetizar boratos de zinc a temperatura mayores a 250 °C, para los cuales se esperaba obtener nanopartículas que fueran importantes en el desarrollo de nuevos aditivos de materiales que se preparan a altas temperaturas, por ejemplo, plásticos. A partir de las síntesis asistidas por micelas reversas, se pretendió obtener boratos de zinc a baja temperatura, por ejemplo, los aminoboratos de zinc  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**ZB1**) y  $\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{B}_3\text{O}_7)_2\cdot 2\text{NH}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**ZB2**), reportados previamente durante mi trabajo de Licenciatura en Química.

Mediante la metodología de combustión de gel asistida se logró sintetizar la fase  $\text{ZnB}_4\text{O}_7$ . Los resultados presentados para estas síntesis son contundentes respecto a los procesos químicos que tienen lugar en el sistema estudiado. El medio reductor ofrecido por la alta concentración de amonio da lugar a la formación de carbono amorfo que permanece como principal impureza en las muestras obtenidas, no siendo posible la obtención de nanopartículas de boratos de zinc.

La obtención de **ZB2** por métodos de baja temperatura fue posible a partir de un sistema coloidal mantenido por agitación formado por agua, CTAB, hexano y diferentes alcoholes como cosurfactantes. Para estos sistemas se obtuvo la fase cristalina **ZB2** con tamaños entre 100 y 1000 nm, reportándose tamaños menores a 150 nm cuando se empleó isopropanol como cosurfactante. También se sintetizó la fase **ZB2** en un medio de micelas reversas. Este último es uno de los logros más importantes de este trabajo, ya que se consiguió estabilizar un sistema de micelas reversas y obtener un producto con un tamaño de partícula menor a 150 nm. Este trabajo es un aporte importante en la química básica de estos sistemas, abriendo puertas a futuros estudios de síntesis en sistemas de micelas reversas. La metodología utilizada para determinar las condiciones de formación de micelas reversas es extrapolable a cualquier sistema de obtención de compuestos químicos a partir de una solución acuosa con parámetros de concentración y fuerza iónica adecuados.

Los estudios microbiológicos realizados sobre la fase **ZB2** permitieron confirmar la actividad antifúngica y antibacteriana presentada por este compuesto y su dependencia con el tamaño de partícula.

## Agradecimientos:

Este trabajo de tesis ha sido posible gracias al aporte de un gran número de personas que, emplearon parte de su valioso tiempo en discutir resultados, sugerir experimentos, realizar medidas, aconsejaron sobre el enfoque de las distintas etapas del trabajo y me brindaron su apoyo emocional durante todo el proceso. Quiero agradecer a todos, mencionando especialmente a:

Valentina Costa Román, quien mostró ser una gran compañera de trabajo. Fueron muchas las horas de trabajo juntos en el laboratorio y de discusión de resultados. Muchos de los resultados presentados en este trabajo no habrían sido posible sin un gran trabajo realizado por ella. Su predisposición y proactividad ante los nuevos desafíos planteados hicieron del trabajo en grupo una experiencia excelente.

Mis compañeros del laboratorio de química inorgánica, quienes me brindaron siempre su apoyo emocional incondicional, gracias al cual pude sobreponerme a las dificultades de este trabajo. Especialmente mencionar a Sebastián Martínez, Carlos Rojas, Santiago Rostán y Gonzalo Scalese, con quienes no solo compartimos la pasión por la química, sino una amistad afuera del ámbito laboral. También agradecer a Natalia Álvarez y Claudia Schneider con quienes compartimos grandes momentos durante mi trabajo en el laboratorio.

Mis compañeros del laboratorio de cristalografía, especialmente a Joaquín Grassi, Guzmán Peinado y Natasha Di Benedetto. Quienes de forma desinteresada realizaron medidas de difracción de rayos X de polvo, fundamentales en esta tesis.

Los profesores Dinorah Gambino, Carlos Kremer, Lucía Otero y Raúl Chiozzone, quienes como encargados de los cursos de los cuales fui parte. Supieron administrar de gran forma mis tareas docentes, para que logre de buena forma durante estos años, formarme como docente y realizar mis estudios de posgrado.

Silvana Alborés y los integrantes del laboratorio de microbiología, especialmente al pasante Guilherme Sastre. Quienes supieron tener la paciencia necesaria para ayudar a un químico inorgánico en tareas de microbiología e hicieron de mi pasantía en ese laboratorio una gran experiencia.

Agradecer a Dr. Mauricio Rodríguez por su disposición a realizar medidas de TGA/DSC y sus aportes valiosos a la discusión de gran parte de resultados presentados en este trabajo.

Lucía Otero por la realización de las determinaciones de elementos livianos por análisis elemental.

Nicolás Veiga por brindarme acceso a sus recursos computacionales para realizar cálculos teóricos y guiarme durante mi aprendizaje en el área.

Al servicio de microscopía de Facultad de Ciencias, UdelaR. Especialmente a Magela Rodao y Alejandro Márquez por el tiempo que dedicaron a las medidas realizadas.

Al Prof. Eduardo Méndez y al Dr. Santiago Botasini por su buena voluntad y predisposición para la realización de ensayos de dispersión dinámica de luz (DLS) en el laboratorio de biología molecular, Facultad de Ciencias, UdelaR.

Agradecer a PEDECIBA Química por su constante apoyo económico en la realización de pasantías y presentación de trabajos nivel local y en el exterior.

Agradecer a CSIC por su financiamiento al proyecto CSIC I+D “Boratos de cinc, de la química convencional a las nanopartículas”.

A la ANII por la beca de maestría que me otorgaron, la cual me permitió finalizar de forma exitosa este trabajo.

Finalmente agradecer a mis tutores Dra. Livia Arizaga, Dr. Leopoldo Suescun y a mi tutor académico Dr. Carlos Kremer por sus valiosos aportes durante todo el trabajo que he realizado. Desde 2015, año en que comencé mi trabajo de forma honoraria en la línea de investigación de boratos de zinc a cargo de Livia, han sido de gran valor todos los aportes y enseñanzas realizadas por ellos. Junto a ellos realicé mi trabajo experimental por créditos, mi tesis de licenciatura y ahora finalizo mis estudios de maestría. Son parte de mi inicio en la ciencia y por eso estoy y estaré siempre agradecido.

Muchas gracias a todos,

Marcos

# Índice

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Boratos de zinc, aplicaciones y perspectivas</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Química de los boratos de zinc</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Triboratos .....	5
1.2.2 Tetraboratos .....	6
1.2.3 Pentaboratos .....	8
<b>1.3 De la química convencional a la nanoquímica</b> .....	<b>8</b>
<b>1.4 Objetivos</b> .....	<b>12</b>
<b>1.5 Materiales y métodos de síntesis</b> .....	<b>13</b>
1.5.1 Reactivos .....	13
1.5.2 Síntesis de boratos de zinc (ZBs) y su estudio microbiológico .....	14
1.5.3 Caracterización .....	14
1.5.4 Espectroscopía infrarroja, análisis elemental y térmico. ....	14
1.5.5 Detalles computacionales .....	14
1.5.6 Microscopía electrónica de barrido .....	15
1.5.7 Dispersión dinámica de luz (DLS) .....	15
1.5.8 Difracción de rayos X. ....	15
<b>1.6 Breve introducción a la difracción de rayos X de polvo y sus aplicaciones</b> .....	<b>16</b>
1.6.1 El método de ajuste de LeBail.....	17
1.6.1 Determinación del tamaño medio de cristalita .....	17
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Antecedentes de la metodología sol-gel y el empleo de pequeñas moléculas en procesos de combustión gel asistida</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2 Síntesis de boratos derivados de metales</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3 Objetivos específicos</b> .....	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1 Síntesis de boratos de zinc empleando metodología combustión gel asistida</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2 Síntesis de la serie de compuestos <math>Zn_1CA_xB_4-9</math></b> .....	<b>31</b>
3.2.1 Preparación de precursores $Zn_1CA_xB_4-9-80$ , análisis preliminar del sistema .....	31
3.2.2 Análisis de cenizas y productos de recocido para la serie $Zn_1CA_xB_4-9-80$ . ....	41
<b>3.3 Conclusiones parciales</b> .....	<b>47</b>
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>49</b>
<b>4.1 Antecedentes</b> .....	<b>49</b>
<b>4.2 Micelas reversas en la síntesis de compuestos de coordinación</b> .....	<b>56</b>
<b>4.3 Potenciales boratos de zinc a ser sintetizados en micelas reversas.</b> .....	<b>58</b>
<b>4.4 Objetivos específicos</b> .....	<b>60</b>

<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>61</b>
<b>5.1 Metodología de síntesis de boratos de zinc empleando micelas reversas.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2 Metodología para preparación de una microemulsión compuesta por agua, hexano, CTAB y un cosurfactante. ....</b>	<b>71</b>
<b>5.3 Síntesis de boratos de zinc y el efecto del cosurfactante en la estabilidad del sistema y tamaño de partícula.....</b>	<b>75</b>
5.3.1 Síntesis mediante procedimiento estándar.....	75
5.3.2 Estudio de modificaciones sobre el procedimiento estándar de síntesis.....	88
<b>5.4 Formación de microemulsiones estables de boratos de zinc empleando sistemas de micelas reversas: metodología y formación de nanopartículas .....</b>	<b>93</b>
5.4.1 Metodología para la formación de una microemulsión estable de boratos de zinc. ....	93
5.4.2 Síntesis de boratos de zinc a partir de una microemulsión estable. ....	96
<b>5.5 Conclusiones parciales .....</b>	<b>103</b>
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>104</b>
<b>6.1 Introducción y objetivos.....</b>	<b>104</b>
<b>6.2 Metodología .....</b>	<b>107</b>
6.2.1 Determinación del EC <sub>50</sub> mediante método de probit .....	107
6.2.2 Determinación de concentración inhibitoria mínima (CIM).....	109
<b>6.3 Actividad antifúngica y antibacteriana de aminoboratos de zinc.....</b>	<b>109</b>
6.3.1. Determinación de EC <sub>50</sub> para hongos causantes de la podredumbre blanca y marrón de la madera: <i>Abortirporus biennis</i> , <i>Trametes versicolor</i> y <i>Laetiporus sulphureus</i> .....	110
6.3.2. Determinación de la CIM para bacterias y hongos frente a boratos de zinc. ....	117
<b>6.4 Conclusiones parciales .....</b>	<b>120</b>
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>	<b>122</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>127</b>

---

---

# CAPÍTULO 1

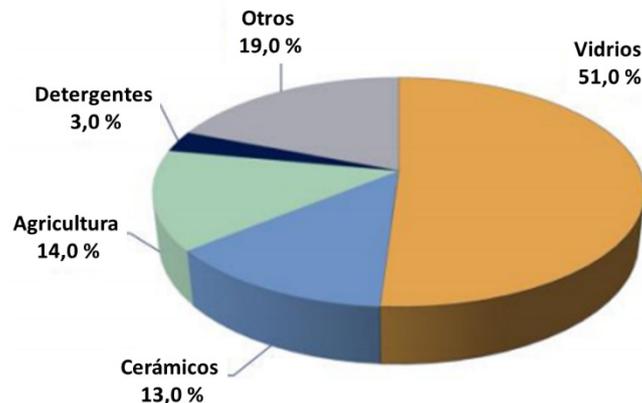
---

---

## Introducción general y objetivos

### 1.1 Boratos de zinc, aplicaciones y perspectivas

El boro presenta una extensa aplicación industrial, siendo los boratos, compuestos basados en boro y oxígeno, los de mayor importancia comercial.<sup>1-3</sup> Esta clase de compuestos exhiben una química estructural muy variada, lo que les brinda la versatilidad de ser útiles en la fabricación de vidrios y cerámicos, así como también servir como fuente de boro para el crecimiento de cultivos en la agricultura (Fig. 1.1).<sup>1</sup>



**Figura 1.1.** Principales campos de aplicación de compuestos de boro. Imagen editada de “Industry report: Borates” Stormcrow.ca, abril 2015.

En la figura 1.1 se muestra gráficamente los mercados principales en los cuales se comercializan este tipo de compuestos (año 2015).<sup>a</sup> En 2003<sup>1</sup>, la demanda anual para derivados de boro era de  $2 \times 10^6$  toneladas (en peso de  $B_2O_3$ ), destinadas a cerámicos (12%), vidrios (32%) y agricultura (5%), mientras que estudios económicos prevén que para 2023 será de  $3 \times 10^6$  toneladas anuales. Los principales compuestos de boro comercializados son boratos de sodio con aplicaciones tanto en el crecimiento de cultivos, así como en la producción de vidrios de borosilicato.

Los boratos de zinc representan una menor parte del mercado, principalmente comercializados como retardantes de llama. En las últimas décadas se ha ampliado la visión sobre sus posibles aplicaciones en otras ramas de interés, como lo es la preservación de maderas

---

<sup>a</sup> “Industry report: Borates” Stormcrow.ca

debido a su actividad fungicida e insecticida<sup>4, 5</sup> y la mejora en las propiedades tribológicas de polímeros como el PVC, caucho y nylon.<sup>6-8</sup>

El primer uso de estos compuestos a nivel industrial data de 1940, normalmente referenciados como  $x\text{ZnO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot z\text{H}_2\text{O}$  debido al desconocimiento de su estructura química. Los primeros boratos de zinc en ser empleados fueron  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $3\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , pero debido a sus bajas temperaturas de deshidratación (aprox. 100 °C), su aplicación era limitada.<sup>9</sup> El borato de zinc de mayor importancia industrial desde 1970 es  $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ , para el cual su estructura cristalina fue determinada por Schubert y colaboradores en 2003 y presenta una temperatura de descomposición térmica de 390 °C, ampliando su campo de aplicación.<sup>6</sup>

La industria de materiales ha intensificado esfuerzos por desarrollar nuevos productos basados en el uso de boratos de zinc con una alta temperatura de descomposición como retardantes de llama, dejando en segundo plano su actividad fungicida. Investigaciones más recientes se basan en el estudio de estos compuestos a escala nanométrica, desarrollando nanocompuestos de boratos de zinc en una matriz polimérica como el policloruro de vinilo (PVC).<sup>7</sup> En estas investigaciones se destacan las aplicaciones ya mencionadas de los boratos de zinc, sumadas a otras tales como supresores de humo y su no toxicidad. El índice de refracción muy similar al de los compuestos orgánicos (aprox. 1,58), ayuda en el desarrollo de estos materiales, ya que permite mantener la transparencia muchas veces necesaria para los usos que se dan a estos polímeros. Un estudio típico para comprender como estos compuestos pueden servir como retardantes de llama, es la medida del índice de oxígeno limitante (LOI por sus siglas en inglés), el cual indica el porcentaje de oxígeno en el aire necesario para que el material se queme. Estos estudios para plásticos de PVC con nanocompuestos de boratos de zinc, arrojan resultados sorprendentes. El LOI aumenta desde 41% para el material sin borato de zinc, hasta 54% para el material con un 5% en peso de estos compuestos inmersos en la matriz polimérica. Por todas las razones mencionadas, los boratos de zinc son utilizados en diferentes áreas de aplicación de materiales comerciales tales como plásticos y neumáticos, cables, pinturas ignífugas, tejidos, componentes eléctricos y electrónicos, revestimientos resistentes al fuego, alfombras, materiales interiores para automóviles y aeronaves, además de la industria textil y del papel.<sup>10, 11</sup>

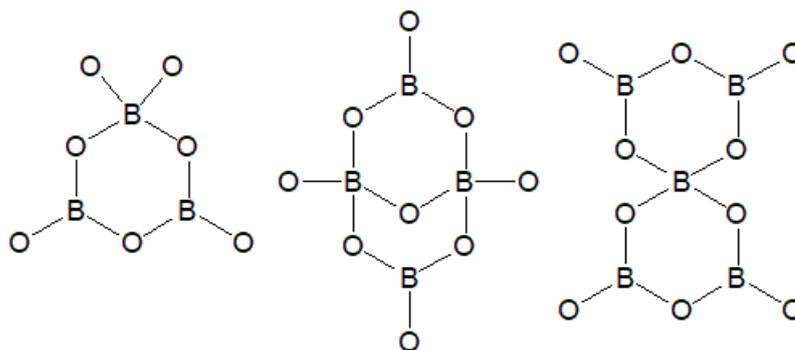
Recientes trabajos han intentado arrojar luz sobre las aplicaciones microbiológicas de estos compuestos.<sup>12</sup> Nada se ha podido concluir acerca de por qué estos compuestos son eficaces en inhibir el crecimiento de hongos, y el por qué no son eficaces en estudios bacteriostáticos frente a *E. coli*. Falta mucho por desarrollar en este campo y quizás las aplicaciones en bioinorgánica son el futuro de los boratos de zinc. Siguiendo este enfoque, cobra

importancia el estudio de la protección de maderas frente al ataque de hongos e insectos usando boratos de zinc que además podrían reducir su combustibilidad.<sup>13, 14</sup>

Se conocen y se han aplicado a lo largo del tiempo una amplia gama de tratamientos con el fin de preservar la madera contra el ataque de hongos e insectos. Muchos de estos tratamientos utilizan metales que provocan un gran impacto ambiental, debido a que son importantes agentes contaminantes de suelo y aguas. Algunos de estos metales son el cobre y el cromo, utilizados en el conocido tratamiento CCA que combina los óxidos de estos dos metales más óxido de arsénico. En estos tres componentes es que radica su peligrosidad. La proliferación de tratamientos como éste, en maderas destinadas a la construcción o al alumbrado público, puede traer con el tiempo severas consecuencias ambientales. El riesgo para el ambiente y para la salud humana que puede provocar la concentración de este producto en maderas es tal, que en 2004 la European Comission (EC) y la United States Environmental Protection Agency (US EPA) prohibieron el uso de maderas tratadas con CCA para construcciones residenciales.<sup>15</sup> El uso de boratos de zinc es indudablemente una alternativa valiosa que requiere ser considerada.<sup>16, 17</sup> Si bien estos compuestos presentan una dificultad al ser poco solubles, optimizar un tratamiento eficiente basado en ellos, provocaría una reducción en la utilización de tratamientos que producen la bioacumulación de metales pesados y otros elementos contaminantes. Por esta razón, es de importancia lograr un mayor conocimiento de la química de estos compuestos, para así poder incorporarlos como tratamientos alternativos a la hora de trabajar con maderas o ampliar su utilización en otros materiales, como los ya mencionados plásticos, cauchos y otros polímeros.

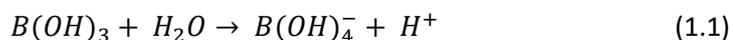
## **1.2 Química de los boratos de zinc**

A los aniones esencialmente formados por boro y oxígeno, se les llama boratos. Estos presentan a menudo estructuras complejas, que se pueden resumir en la unión de dos tipos diferentes de unidades o bloques de construcción, las tetraédricas [BO<sub>4</sub>] y las trigonales [BO<sub>3</sub>], que se unen compartiendo oxígenos. Distintos arreglos de estas unidades llevan a poliboratos basados en enlaces B-O-B como los de la figura 1.2. Cuando los átomos de oxígeno completan su octeto con hidrógenos se forman los poliboratos hidratados, aunque el término “poliboratos” se emplea indistintamente.

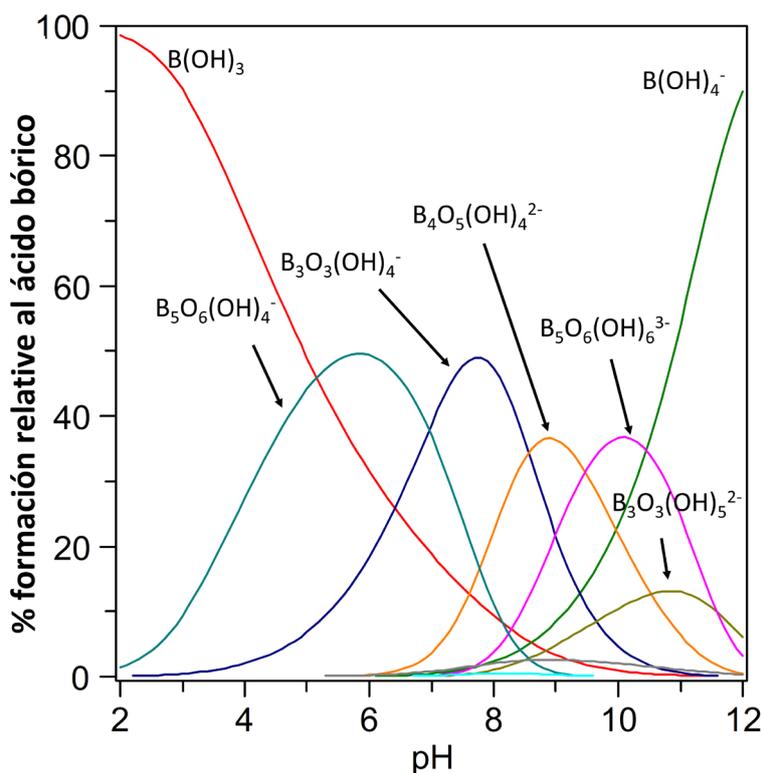


**Figura 1.2.** Representación de los esqueletos de poliboratos más comunes encontrados al estado sólido y en solución. De izquierda a derecha: triborato, tetraborato y pentaborato.

En soluciones acuosas diluidas, el ácido bórico reacciona con agua desde el punto de vista de Brönsted-Löwry, dando lugar al anión borato según la ecuación 1.



Aumentando la concentración de boro en solución, se favorece la formación de especies poliméricas como las representadas en la figura 1.2. En la figura 1.3, se muestra un diagrama de distribución de especies realizado con el software Hyss con datos tomados de bibliografía.<sup>18-25</sup>



**Figura 1.3.** Diagrama de distribución de especies para una solución de ácido bórico 2,5 M.

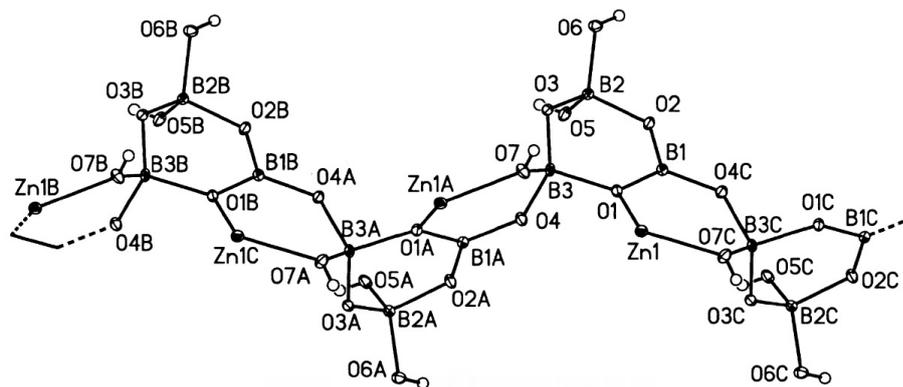
El diagrama de distribución de especies de la figura 1.3 fue construido a partir de datos reportados previamente para sistema de ácido bórico de concentración no superiores a 0,1 M y extrapolado para sistemas más concentrados, debido a que los boratos de zinc preparados

industrialmente se obtienen por precipitación a partir de soluciones muy concentradas. La elección de la concentración de ácido bórico 2,5 M se debe a que nuestro grupo de investigación reportó la síntesis de boratos de zinc para esas concentraciones.<sup>14</sup> En la figura 1.3 se puede ver la variabilidad de especies presentes a pH entre 4 y 10. A esto se suma que la abundancia de cada especie es comparable en varios pH, por ejemplo, a pH=9 la abundancia de tetraborato y pentaborato es de 20% cada uno y la de tetraborato de 35% lo que sugiere que en presencia de un contraión adecuado, son varias las especies que pueden precipitar. Si a esto se suma la capacidad de estos boratos de actuar como ligandos, son aún más las posibilidades de compuestos que puede ser obtenidos en un medio acuoso de estas características. Es por esta razón que cuando se habla de obtener un borato de zinc, el abanico de posibilidades es muy grande. El compuesto obtenido va a depender de la afinidad de la especie aniónica presente mayoritariamente en solución por el catión  $Zn^{2+}$  en el medio de reacción. De las interacciones de las distintas especies de boratos con el catión zinc, se podrán obtener diversos compuestos. A todo esto se suma el hecho que esta abundancia de especies puede cambiar de formas aún no conocidas para metodologías de síntesis no tradicionales que serán planteadas en este trabajo, como por ejemplo, el empleo de micelas reversas como nanoreactores.

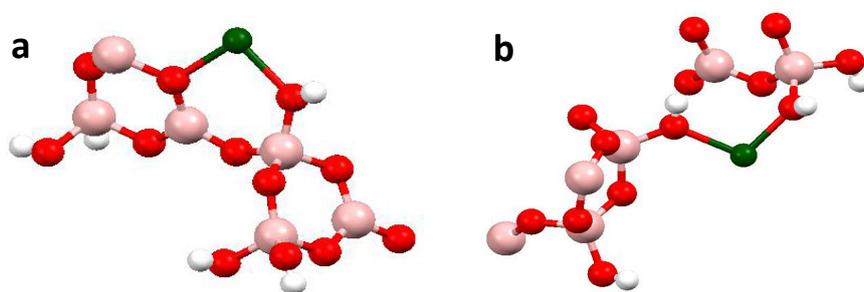
Para trazar una analogía desde la química en solución acuosa de estos compuesto y la conocida al estado sólido, a continuación se presentarán algunos de los boratos de zinc caracterizados estructuralmente hasta la fecha, basados en una muy reciente publicación (2016) de M. A. Beckett en la revista *Coordination Chemistry Reviews* y las bases de datos cristalográficas de Cambridge y la de compuestos inorgánicos, CSD e ICSD respectivamente.<sup>26-28</sup> Sin embargo, a pesar de la rica especiación que presenta el ácido bórico en soluciones acuosas, no son muchos los compuestos reportados hasta el momento que presentan boratos y zinc en su estructura.

### 1.2.1 Triboratos

Son muy raras las estructuras que contienen este anión de forma aislada. Son solo 3 las estructuras resueltas desde el año 2000,<sup>27</sup> y ninguna es un borato de zinc. Ha sido reportada solo una estructura de borato de zinc conteniendo el esqueleto de triborato, ya mencionada, de fórmula  $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ , en la cual no se encuentra el anión aislado, sino que se encuentra condensado formando una red polimérica tridimensional (figuras 1.4 y 1.5).<sup>6</sup>



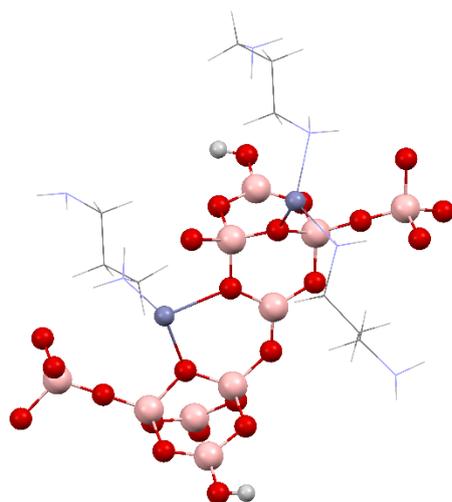
**Figura 1.4.** Borato de zinc conteniendo unidades condensadas de anión triborato. Imagen tomada de D. M. Schubert 2003.



**Figura 1.5.**  $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ , en a) se muestra dos unidades de triborato condensadas y el anillo de seis miembros formado por el átomo de zinc, en b) se observa el resto de la esfera de coordinación para el mismo átomo de Zn. Notar que la condensación entre los triboratos se da entre un átomo de boro trigonal y uno tetraédrico. Código de colores: B (rosa), O (rojo), Zn (verde), H (blanco). Representación de bolitas y palitos.

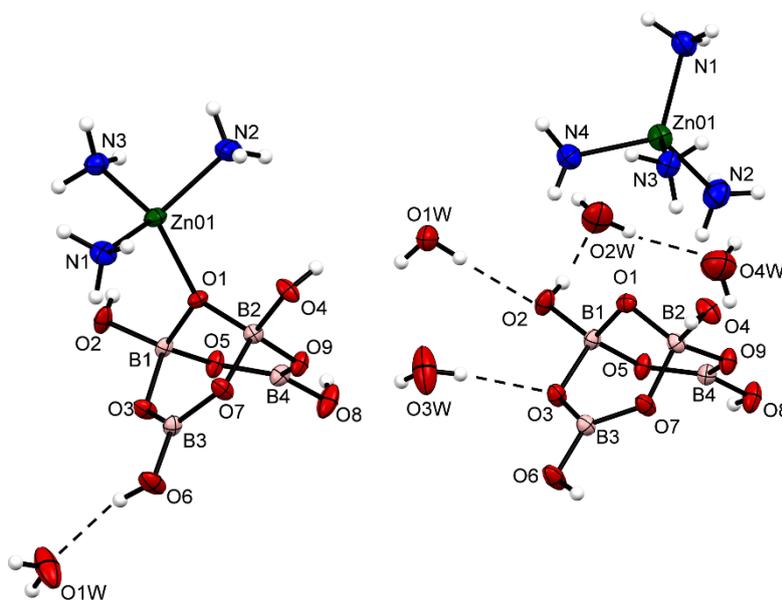
### 1.2.2 Tetraboratos

Hasta el año 2017 solo tres trabajos habían reportado estructuras que contienen como bloque de construcción al anión tetraborato.<sup>29-31</sup> El trabajo más completo fue realizado por A.K. Paul, reportando 4 nuevos poliboratos con cadenas de politetraboratos en 1, 2 y 3 dimensiones. En la figura 1.6 se muestra la cadena de tetraboratos reportada por Paul y colaboradores para el compuesto  $[Zn_2(B_8O_{15}H_2)(C_3H_{10}N_2)_2]$ .<sup>30</sup> Zhao y colaboradores obtuvieron un compuesto de similares características, en donde en lugar de 1,3-diaminopropano, emplearon 1,4-diaminobutano.



**Figura 1.6.** Representación de dos tetraboratos polimerizados del compuesto  $[\text{Zn}_2(\text{B}_8\text{O}_{15}\text{H}_2)(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$  reportado por A.K. Paul, con el ligando 1,3-diaminopropano completando la esfera de coordinación del Zn.<sup>30</sup> Código de colores: B (rosa), O (rojo), Zn (gris), H (blanco). Los boratos y el zinc se representan como bolas y palitos, mientras que el ligando en forma de palitos.

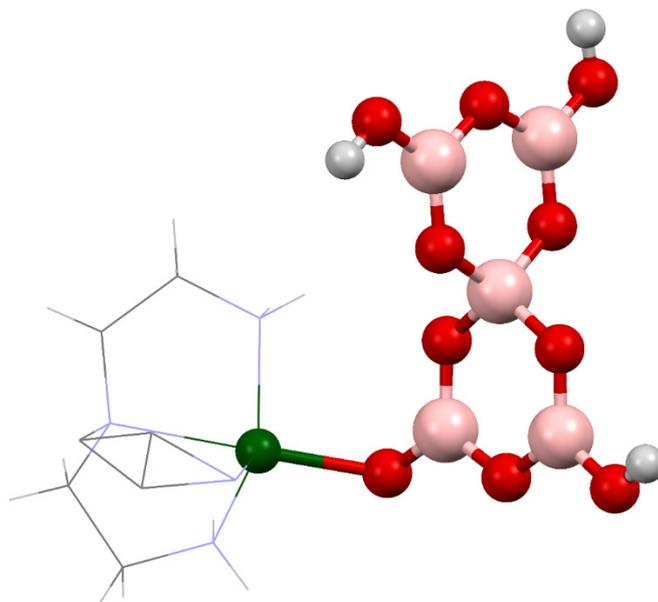
Nuestro grupo de investigación reportó dos nuevos boratos de zinc,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en donde el anión tetraborato se encuentra actuando como ligando en una de las estructuras y como contraión en la otra (Figura 1.7).<sup>14</sup>



**Figura 1.7.** Representación ORTEP de aminoboratos de zinc en donde el anión tetraborato se encuentra actuando como ligando (izquierda) y contraión (derecha). Los elipsoides se muestran con un nivel de probabilidad del 50 %.

### 1.2.3 Pentaboratos

Nuevamente, al igual que para el caso de los tetraboratos, son pocas las estructuras conocidas que contienen el anión pentaborato y zinc. En la figura 1.8 se muestra una de las tres reportadas hasta el momento.<sup>32-34</sup>



**Figura 1.8.** Estructura de  $[B_5O_7(OH)_3Zn(tren)]$ .<sup>b</sup> Se observa el anión pentaborato coordinado a un átomo de Zn con índice de coordinación 5. Código de colores: B (rosa), O (rojo), Zn (verde), H (blanco). Los boratos y zinc se representan como bolas y palitos, mientras que el ligando en forma de palitos.

En resumen, hasta la fecha son pocas las estructuras reportadas derivadas de boratos de zinc. Además, con excepción del compuesto  $Zn[B_3O_4(OH)_3]$  reportado por D. M. Schubert, el resto no han sido aplicados industrialmente.<sup>1</sup> Esto se debe a que se desconoce su estructura química e incluso la pureza de las muestras con las cuales se trabaja puede ser objeto de debate en ciertas circunstancias.<sup>12, 35, 36</sup>

## 1.3 De la química convencional a la nanoquímica

La nanociencia y nanotecnología son áreas que están creciendo en forma acelerada en los últimos tiempos y que tienen un gran potencial para el desarrollo de nuevos materiales con aplicación en nanomedicina, electrónica, informática, etc.

Hemos mencionado anteriormente la variedad de potenciales aplicaciones que presentan los boratos de zinc, y el escaso desarrollo en algunas áreas. El material en *bulk* ha sido utilizado en la mayoría de las aplicaciones de interés, pero el desarrollo de nuevos boratos de

---

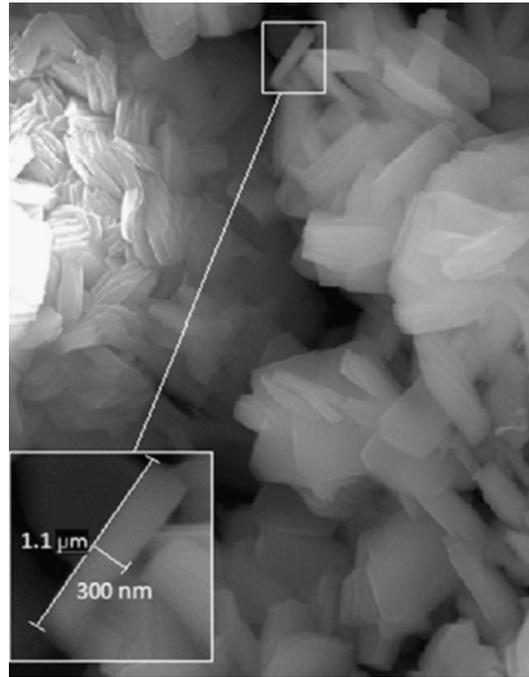
<sup>b</sup> tren = tris(2-aminoetil)amina

zinc de escala nanométrica implicaría una revolución para estos materiales. Desde el punto de vista microbiológico, un producto antibacteriano o antifúngico sintetizado en escala nanométrica facilitaría la interacción con las células objetivo. Presentaría una variabilidad mayor de interacción con las membranas y paredes celulares, pudiendo tener un material en *bulk* inactivo, pero activo al ser utilizadas nanopartículas (NPs) del mismo material. El desarrollo de nanocompuestos en polímeros también presenta una ventaja competitiva industrialmente.<sup>7, 37-39</sup>

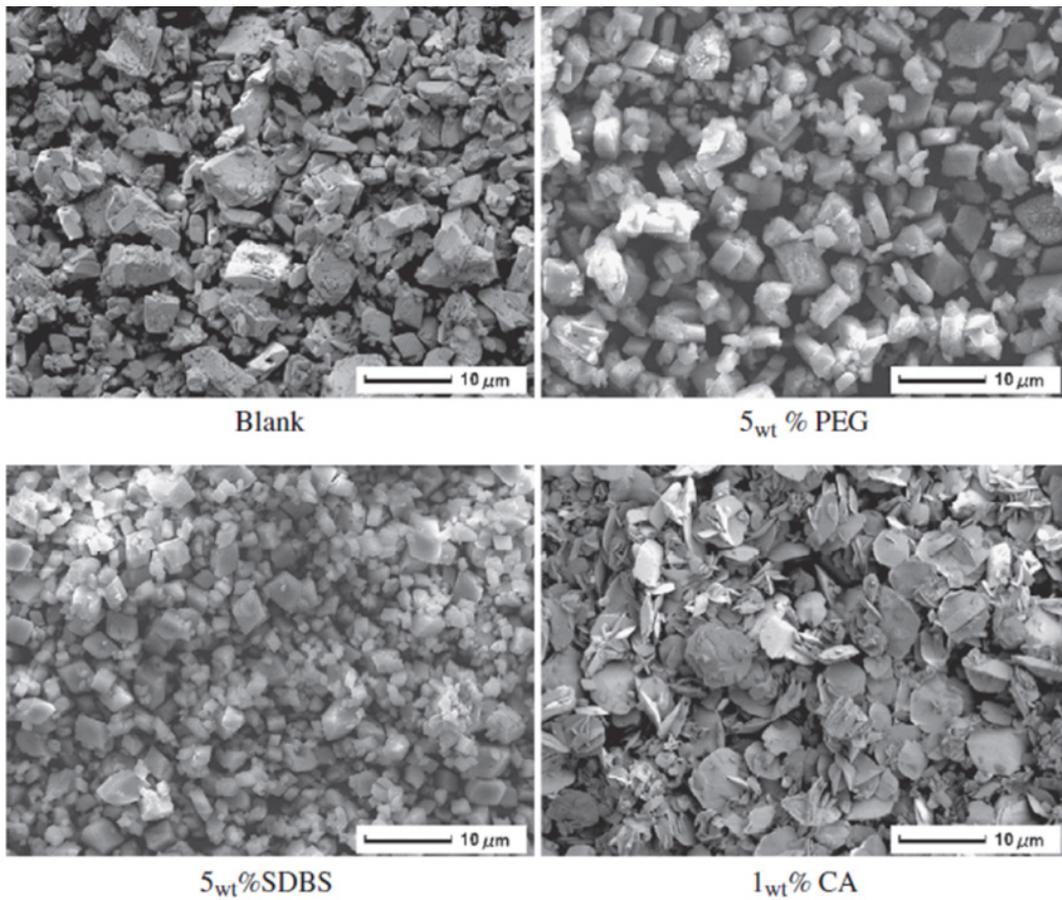
Existen numerosos métodos por los cuales pueden obtenerse materiales nanoestructurados los cuales se dividen en dos grandes ramas. Los métodos físicos o *top-down* se basan en partir del material en *bulk* y reducir el tamaño de partícula. En estos métodos se emplean técnicas como aplicación de ultrasonido o reducción en molinos. Otra forma de obtener NPs son los métodos químicos o *bottom-up*, los cuales se basan en partir de los reactivos y mediante una reacción química controlada obtener el material nanoestructurado. Dos de las metodologías más empleadas para síntesis *bottom-up* son las sol-gel y el empleo de micelas reversas como nanoreactores.<sup>40-43</sup>

Existen numerosos reportes sobre la obtención de NPs o tamaños de partícula muy pequeños de boratos de zinc, empleando métodos químicos. Las síntesis solvotermales en las cuales se lleva a cabo la reacción a altas temperaturas y presiones en un solvente determinado son de las más utilizadas. En los trabajos de Baltaçi<sup>36</sup> se reporta la síntesis de boratos de zinc con morfología de placas con tamaño de partícula muy pequeño como se observa en la figura 1.9. Los investigadores realizaron modificaciones a la síntesis original del compuesto de fórmula química  $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$  con el objetivo de obtener nanopartículas.<sup>44, 45</sup> Para ello emplearon óxido de zinc y ácido bórico como reactivos, adicionando poli estireno-co-anhídrido maleico (PSMA) como agente modificador.

En el trabajo de Baltaçi, el objetivo principal era obtener compósitos de boratos de zinc inmersos en una matriz de tereftalato de polietileno (PET) para aumentar la resistencia a la ignición del material sin comprometer sus propiedades mecánicas. En este trabajo se menciona que el tamaño de partícula es fundamental en este tipo de compósitos ya que un menor tamaño implica mayor superficie de contacto y mejor distribución de las partículas en el material, permitiendo obtener un material más homogéneo.



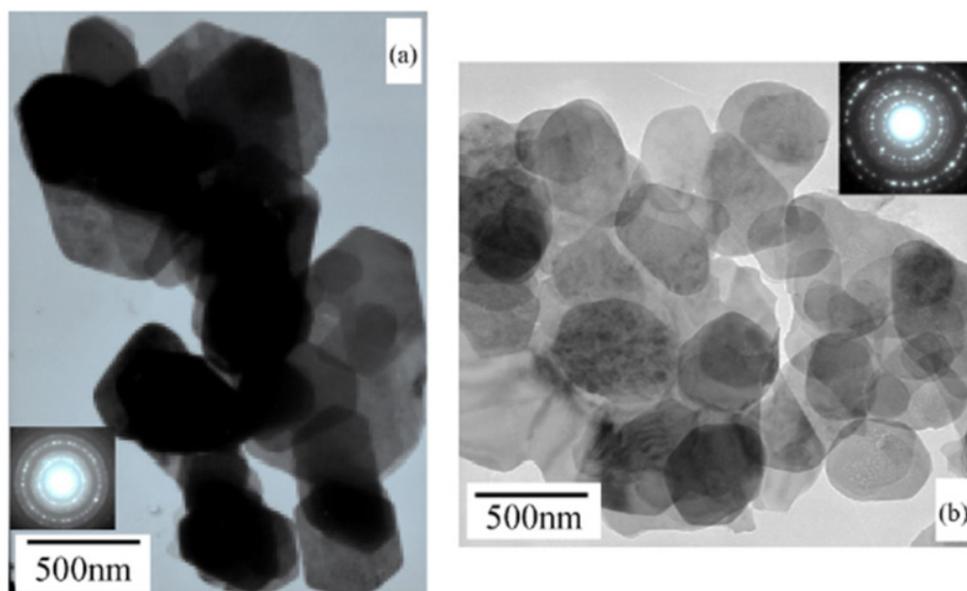
**Figura 1.9.** Imagen SEM. Morfología para un borato de zinc obtenido a partir de reacción solvotermal empleando PSMA.



**Figura 1.10.** Imagen SEM. Morfologías típicas para boratos de zinc de fórmula  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , empleando diferentes surfactantes.

Boratos de zinc de fórmula  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con diferentes morfologías fueron obtenidos a partir de hidróxido sulfato de zinc ( $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) y ácido bórico en solución acuosa, empleando surfactantes tales como ácido cítrico (CA), polietilenglicol (PEG) y dodecilsulfonato de sodio (SDBS). En la figura 1.10 se muestra la morfología típica para las partículas obtenidas.<sup>38</sup> Se puede observar que las partículas obtenidas sin ningún agente modificante son mayores a  $3\ \mu\text{m}$ , mientras que con agregados de 5% de PEG o SDBS los tamaños se encuentran entre  $1,9$  y  $2\ \mu\text{m}$ . Sin embargo, estos tamaños están demasiado alejados de los considerados nanométricos (menores  $0,1\ \mu\text{m}$ ) y no difieren demasiado de los tamaños observados en el *bulk*.

Como ya se mencionó previamente son muchos los trabajos que emplean métodos de síntesis similares a los descritos anteriormente.<sup>35, 46-50</sup> Una variante sintética empleada se basó en la adición de una solución acuosa de sulfato de zinc con agitación a una solución de bórax/etanol/ácido oleico (OA), obteniéndose partículas con la morfología mostrada en la figura 1.11. Es importante resaltar el contraste entre los enfoques de síntesis empleados por Baltaçi (2013) y Tian (2008). El primero, pretendió obtener NPs de boratos de zinc por adición de un agente orgánico a una solución acuosa de sales precursoras, logrando una mínima reducción del tamaño en comparación a aquellas síntesis sin agente modificador.



**Figura 1.11.** Imagen TEM. Morfología de boratos de zinc reportada por Tian.<sup>47</sup> Borato de zinc obtenido sin adición de OA (izquierda) y con adición de 1% de OA (derecha).

En los trabajos de Tian, se siguió un enfoque similar, pero se empleó una mezcla de solventes (agua/etanol) y adición de un agente orgánico modificador (surfactante) con

características hidrofóbicas. En este segundo enfoque de síntesis, se logró un control en la morfología de las partículas, desde poliedros (sin presencia de OA) a placas (en presencia de OA), pero los tamaños de partícula no mostraron dependencia con la adición de surfactante. Los enfoques de síntesis de Tian y Blataçi se basan en el empleo de un agente surfactante en solución acuosa que, por adhesión a la superficie de las partículas en crecimiento de borato de zinc, evita que se continúe depositando material sobre éstas. Esta forma de evitar el crecimiento cristalino favorece la obtención de partículas más pequeñas. En trabajos previos, nuestro grupo de investigación intentó sintetizar NPs mediante metodologías similares, sin tener éxito.<sup>13</sup> La adición de surfactante por sí solo no es capaz de controlar el crecimiento de las partículas, ya que son muchas las variables fisicoquímicas involucradas en este proceso. Sin embargo, en los trabajos de Tian se observó que fue más importante la mezcla de solventes, agua/etanol, que el agregado de un surfactante, en el control del tamaño de partícula. Estas metodologías sintéticas son pequeñas modificaciones y simplificaciones de una metodología más completa como es el empleo de microemulsiones con el objetivo de controlar el tamaño y morfología de las partículas. En los capítulos 4 y 5 se centrará la atención en este tipo de sistemas como un método más eficaz en la obtención de partículas de tamaño controlados en sistemas acuosos.

## 1.4 Objetivos

El principal objetivo planteado en este trabajo de tesis es la obtención de nanopartículas de boratos de zinc o sus derivados, como aminoboratos de zinc. A partir de nuestra experiencia previa y de los antecedentes discutidos en la sección anterior, se prevé emplear metodologías *bottom-up* para lograr este objetivo. Específicamente, son dos las metodologías a emplear:

- 1) La realización de síntesis al estado sólido mediante el método de combustión gel asistida. Dada las altas temperaturas de síntesis, con este método se pretende obtener boratos de zinc del tipo  $x\text{ZnO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot z\text{H}_2\text{O}$  con tamaños de partícula controlado. Dentro de este objetivo general se incluye:
  - El estudio completo de las variables que afectan el sistema. Por ejemplo: influencia de los aditivos combustibles, interacción entre los compuestos en solución y como ésta afecta los productos sólidos obtenidos.
  - Optimización de la ruta sintética planteada en búsqueda de las condiciones que lleven a productos y/o tamaños de partículas deseados.

2) La realización de síntesis enmarcadas en la terminología de *wet chemistry* debido a que no son llevadas específicamente en solución acuosa, sino en una fase líquida compuesta por solventes de distinta naturaleza. Para este enfoque las síntesis empleando microemulsiones como nanoreactores será nuestro principal método de síntesis. En este punto se pretende sintetizar boratos de zinc o aminoboratos de zinc a baja temperatura. Dentro de este objetivo general se incluye:

- Comprender los factores principales que influyen en la metodología de micelas reversas.
- Lograr adaptar la metodología de microemulsiones basadas en micelas reversas a sistema de boratos de zinc.
- Optimizar una ruta de síntesis que dé lugar a boratos de zinc de interés.

Obtener boratos de zinc y/o sus derivados mediante ambas metodologías, implicaría contar con productos con variado comportamiento químico y propiedades aplicables en un amplio rango de temperaturas, abriendo puertas para futuras aplicaciones desde el impregnado de materiales en frío hasta la síntesis de polímeros a temperaturas moderadas o altas.

De esto se desprende otro de nuestros objetivos: ahondar en las propiedades químicas de los compuestos previamente sintetizados por nuestro grupo de investigación (presentados en sección 1.2). Se espera que los aminoborato de zinc mencionados anteriormente presenten actividad microbiológica, siendo potencialmente aplicables a nivel industrial. Para esto se plantea como objetivo el estudio de estas propiedades en cepas de hongos que afectan típicamente a la madera, por ejemplo, *Abortiporus biennis*, *Trametes versicolor* y *Laetiporus sulphureus*. También estudiar si estos compuestos presentan actividad frente a bacterias como *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, y *Staphylococcus aureus*.

## 1.5 Materiales y métodos de síntesis

En esta sección se presentan los materiales y una breve descripción de los métodos de síntesis empleados, ya que la descripción completa se presenta en los capítulos siguientes junto con los principales resultados.

### 1.5.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en esta investigación fueron obtenidos en el mercado local y utilizados sin previa purificación. Se empleó nitrato de zinc,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , como fuente de zinc, ácido bórico,  $H_3BO_3$  y amoníaco concentrado,  $NH_3$ . Como reactivos adicionales se emplearon ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, bromuro de hexadecilmetilamonio (CTAB), 1-pentanol,

isopropanol y 1-octanol. Todas las soluciones acuosas fueron preparadas empleando agua destilada.

### 1.5.2 Síntesis de boratos de zinc (ZBs) y su estudio microbiológico

En este trabajo de tesis se emplearon dos métodos para la síntesis de boratos de zinc. Por un lado, se empleó la metodología de combustión gel asistida, la cual se presenta y se discute en los capítulos 2 y 3 de este trabajo. Además, se empleó la síntesis de nanopartículas asistida por micelas reversas. La introducción a esta metodología se discute en los capítulos 4 y 5.

Los estudios microbiológicos realizados sobre los boratos de zinc obtenidos se discuten en el capítulo 6. Allí se presenta la investigación realizada sobre la actividad antifúngica y antibacteriana de estos compuestos.

### 1.5.3 Caracterización

Los compuestos obtenidos fueron completamente caracterizados utilizando análisis elemental de elementos livianos, espectroscopía FT-IR, difracción de rayos X (DRX) de polvo, análisis térmicos (TGA/DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM), dispersión dinámica de luz (DLS) y cálculos computacionales. En las siguientes secciones se detallan los equipos y métodos empleados.

### 1.5.4 Espectroscopía infrarroja, análisis elemental y térmico.

Los espectros FT-IR fueron llevados a cabo a partir de la medida de pastillas de muestras sólidas en KBr al 5% en el rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , empleando el equipo Shimadzu, IR Prestige-21 Fourier transform infrared spectrophotometer.

Los análisis de elementos livianos (N, C, H) fueron llevados a cabo con el equipo Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O instrument.

Los análisis térmicos fueron realizados con el equipo TG-DSC NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Se empleó celda de platino o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y atmósfera de oxígeno o nitrógeno, dependiendo de las condiciones. Las condiciones experimentales contemplaron una rampa de temperatura de  $10\text{ K min}^{-1}$  y  $50\text{ mL min}^{-1}$  flujo de nitrógeno, en el rango de temperaturas  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.5.5 Detalles computacionales

Todos los cálculos fueron llevados a cabo empleando Gaussian 09.<sup>51</sup> Las estructuras finales obtenidas fueron mínimos de la superficie de potencial, siendo la naturaleza de los puntos estacionarios verificada a partir del estudio vibracional. Para los cálculos se empleó la

teoría de funcionales de densidad (DFT) y 6-311++G(d,p) como nivel de teoría. Las imágenes obtenidas de los outputs fueron realizadas con el software GaussView.

### 1.5.6 Microscopía electrónica de barrido

La morfología y tamaño de partícula fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), empleando el microscopio JSM-5900 del Servicio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ciencias. Las muestras fueron recubiertas con oro para su estudio. Las imágenes fueron procesadas con el software ImageJ.

### 1.5.7 Dispersión dinámica de luz (DLS)

Las medidas de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) se realizaron siguiendo las recomendaciones descritas en la norma ISO\_22412\_2017 en el equipo Brookhaven modelo Z Plus, en dispersiones de agua en hexano a 25 °C. Se emplearon celdas de cuarzo, ángulo de dispersión de 90 ° y longitud de onda del haz 659 nm. Los índices de refracción empleados fueron 1,3310 para agua y 1,3741 para hexano, asumiendo gotas de agua dispersas en el solvente orgánico. Los resultados fueron analizados con el software Particle Solutions v.2.5.

### 1.5.8 Difracción de rayos X.

Las medidas estándar de difracción de rayos X de polvo se realizaron con el difractómetro Rigaku ULTIMA IV operando en geometría Bragg-Brentano, con radiación de ánodo de  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ , la potencia de operación fue de 40 kV y 30 mA. Se utilizó detector de centelleo de NaI con monocromador curvo de Ge, focalizante, de haz difractado. Los datos se colectaron en modo de baja resolución para identificación inicial de fases y evaluación de resultados preliminar para luego, en los casos relevantes realizar medidas de alta resolución. Las medidas de baja resolución se llevaron a cabo colectando datos entre 5 – 50°, paso de 0,04° y 2 segundos de medida por paso, mientras que las medidas de alta resolución se llevaron a cabo colectando datos en el rango 4 – 120 en  $2\theta$ , con un paso de 0,02 ° y 10 s/paso. Los ajustes de LeBail fueron realizados empleando el software GSASII.<sup>52-56</sup> Los diagramas de DRX de polvo fueron analizados empleando los softwares WinPlotr y EXPO2014.<sup>57-59</sup> El indizado de los diagramas de DRX de polvo se realizó utilizando las versiones correspondientes de DICVOL<sup>60, 61</sup>, TREOR<sup>62</sup> y McMaille disponibles tanto en EXPO2014 como WinPlotr.

Debido a que la metodología de DRX es parte fundamental de este trabajo de tesis y ampliamente utilizada en la caracterización de las muestras obtenidas, en la sección 1.6 se incluye parte de la teoría necesaria para el análisis de los datos obtenidos.

## 1.6 Breve introducción a la difracción de rayos X de polvo y sus aplicaciones

En 1969 Hugo Rietveld publicó su trabajo titulado “*A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*”.<sup>63</sup> Este fue el primer reporte en el cual se empleó el método que posteriormente llevaría su nombre. El método se basa en el refinamiento de parámetros estructurales de manera de lograr un buen ajuste entre el patrón de difracción de rayos X de polvo (DRXP) calculado y el experimental, cumpliendo la ecuación:

$$y_{\text{obsi}} = y_{\text{bi}} + S \sum s_j \sum \text{LPAT}_{hkl} |F_{hkl}|^2 P(2\theta - 2\theta_{hkl}) \quad (1.2)$$

donde  $y_{\text{obsi}}$  es la intensidad observada,  $y_{\text{bi}}$  es la intensidad del background,  $S$  el factor de escala,  $s_j$  la fracción de cada fase presente en la muestra,  $\text{LPAT}_{hkl}$  son las correcciones realizadas (Lorentz, polarización, absorción, orientación preferencial),  $|F_{hkl}|^2$  el cuadrado del módulo del factor de estructura y  $P(2\theta)$  la función forma de pico. En un diagrama de DRXP las posiciones de los máximos de difracción en  $2\theta$  se encuentran determinados por la celda unidad, el factor  $|F_{hkl}|^2$  lo determina la estructura cristalina (posiciones atómicas y tipo de átomos). Mientras que la función  $P(2\theta)$  se asume de forma conocida, usualmente se ajusta con una función Pseudo-Voigt<sup>c</sup> y se puede definir como la convolución de 3 funciones, la instrumental, la función de dispersión en la longitud de onda y la función que depende de las características de la muestra (tamaño de cristalita<sup>d</sup> y microtensiones).

Para analizar un diagrama de DRXP empleando este método es necesario conocer la información estructural de las fases cristalinas presentes en la muestra estudiada. Hoy en día, este método se emplea con el objetivo de refinar posiciones atómicas, ocupaciones, parámetros de celda, análisis cuantitativo de fases y determinación de tamaños de cristalita, entre otros.

En este trabajo resulta fundamental el uso de difracción de rayos X de polvo, debido a que nuestro principal objetivo es la obtención de nanopartículas, y esta técnica permite una rápida identificación de las fases sólidas micro y nanocristalinas presentes en una muestra, además de permitir una rápida cuantificación inicial del tamaño de partícula. Cuando se desconoce la estructura cristalina, el patrón de DRXP puede ser ajustado si se conoce la celda unidad. Esto permite extraer información fundamental sobre la muestra medida, por ejemplo, el tamaño de cristalita. La extracción de esta información se realiza mediante los métodos que se conocen como descomposición total del patrón de difracción y se describen a continuación.

---

<sup>c</sup> Función Pseudo-Voigt: es una función en donde el perfil lo determinan una mezcla de funciones gaussianas y lorentzianas.

<sup>d</sup> Cristalita: Monocristal de tamaño micro o sub micrométrico. Las partículas de un material policristalino se pueden encontrar formadas por múltiples cristalitas que se unen en diferentes orientaciones. Las partículas de un material también pueden ser una única cristalita.

### 1.6.1 El método de ajuste de LeBail

En el análisis de los patrones de difracción de rayos X de polvo, cuando no se cuenta con información estructural ( $|F_{hkl}|^2$ ), se puede sustituir el factor de estructura por las intensidades calculadas ( $I_{hkl}$ ) como parámetro refinable. Este método lleva el nombre de LeBail, desarrollado por Armel LeBail en 1989.<sup>55, 56</sup> Esta metodología se conoce como descomposición total del patrón de difracción. De esta forma es posible realizar el indizado de una nueva fase sólida, lo que implica conocer la celda unidad y la simetría espacial más probable para la estructura.

Si se conoce la celda unidad, pero se desconoce la estructura cristalina, se puede ajustar un diagrama de DRXP empleando este método. Si la celda unidad es la correcta, las posiciones de los picos calculados se corresponden con las de los máximos observados experimentalmente y, por lo tanto, las intensidades se ajustan por el método iterativo análogo al propuesto por Rietveld, pero empleando un factor de escala para ajustar intensidades individuales. Sin embargo, para que el ajuste sea correcto, se necesita conocer la función  $P(2\theta)$  en el rango angular empleado.

En este trabajo, el método de LeBail será extensamente empleado, dado que una de las fases cristalinas de boratos de zinc para la cual se desconoce su estructura cristalina, pero se conoce su celda unidad, es la fase principal observada en los diagramas de DRXP colectados. La información más importante a extraer del ajuste de LeBail será el tamaño medio de cristalita, procedimiento que se detalla a continuación.

### 1.6.1 Determinación del tamaño medio de cristalita

Como se mencionó, son tres las funciones que contribuyen a la forma de pico observada: la instrumental, la de dispersión en la longitud de onda y la introducida por las características de la muestra. Asumiendo que la contribución de la muestra es intrínseca, y no debida a errores en su montaje y manipulación, permite extraer información física de la misma. Esta función afecta el ancho de pico observado ( $\beta$ ) debido al tamaño de cristalita ( $\tau$ ) y a las microtensiones ( $\xi$ ) de la siguiente forma:

$$\beta = \frac{\lambda}{\tau \cos\theta} \quad (1.3)$$

$$\beta = k \cdot \xi \cdot \tan\theta \quad (1.4)$$

donde  $k$  es una constante que depende de la definición de microtensiones. Es importante notar que en las ecuaciones (1.3) y (1.4) el valor  $\beta$  corresponde a un ancho de pico contribuido por la muestra, que se suma al impuesto por factores instrumentales. Este último se determina

midiendo un diagrama de DRXP en iguales condiciones que las muestras para una estándar con tamaño de cristalita conocido y ausente de microtensiones residuales.<sup>64</sup>

En este trabajo, se determinó  $\tau$  para una serie de muestras (capítulo 5) y el procedimiento se describe a continuación:

- a) Se midió el estándar  $Y_2O_3$  en el rango angular  $4 - 120^\circ$  en las mismas condiciones de la sección 1.5.7 y se determinaron los parámetros instrumentales.
- b) Se realizaron las medidas de las muestras a caracterizar, colectando datos en el rango angular  $4 - 90^\circ$  y una configuración instrumental idéntica a la de a). Se ajustaron los diagramas empleando el método de LeBail. Los parámetros refinables luego de ajustar el background fueron: desplazamiento de la muestra (debido a la altura de la muestra en el portamuestra), celda unidad y tamaño de cristalita.

Para ajustar el tamaño de cristalita se empleó un modelo de ensanchamiento uniaxial. En este modelo, que se aplica generalmente a muestras que contengan una dirección preferencial (eje cristalográfico especial), se asume que la forma de cristalita no es esférica sino elipsoidal, con una dirección axial (en nuestro caso se emplea la dirección [001] por tratarse de una celda unidad hexagonal) con un tamaño medio y una ecuatorial con otro tamaño medio. En este modelo son dos los parámetros  $\tau_{ax}$  y  $\tau_{eq}$  refinables, uno a lo largo del eje (dirección axial) y otro perpendicular (ecuatorial).

---

---

# CAPÍTULO 2

---

---

## Introducción a la síntesis combustión gel asistida y su aplicación en la obtención de boratos de zinc

### 2.1 Antecedentes de la metodología sol-gel y el empleo de pequeñas moléculas en procesos de combustión gel asistida.

Muchos compuestos inorgánicos como óxidos, fosfatos y boratos metálicos pueden ser fácilmente preparados por mezcla de reactivos finamente molidos y llevados a alta temperatura en un horno.<sup>65-69</sup> Sin embargo, esta metodología presenta grandes inconvenientes, como por ejemplo:

- ❖ inhomogeneidades en la mezcla de partida
- ❖ para una mezcla de dos o más sólidos, la reacción completa se ve afectada por fenómenos de transferencia de masa
- ❖ como la reacción depende del contacto entre los granos de los distintos materiales de partida, puede permanecer sólidos sin reaccionar
- ❖ por último y quizás de mayor importancia, la morfología y tamaños de partícula son difíciles e incluso casi imposible de controlar.

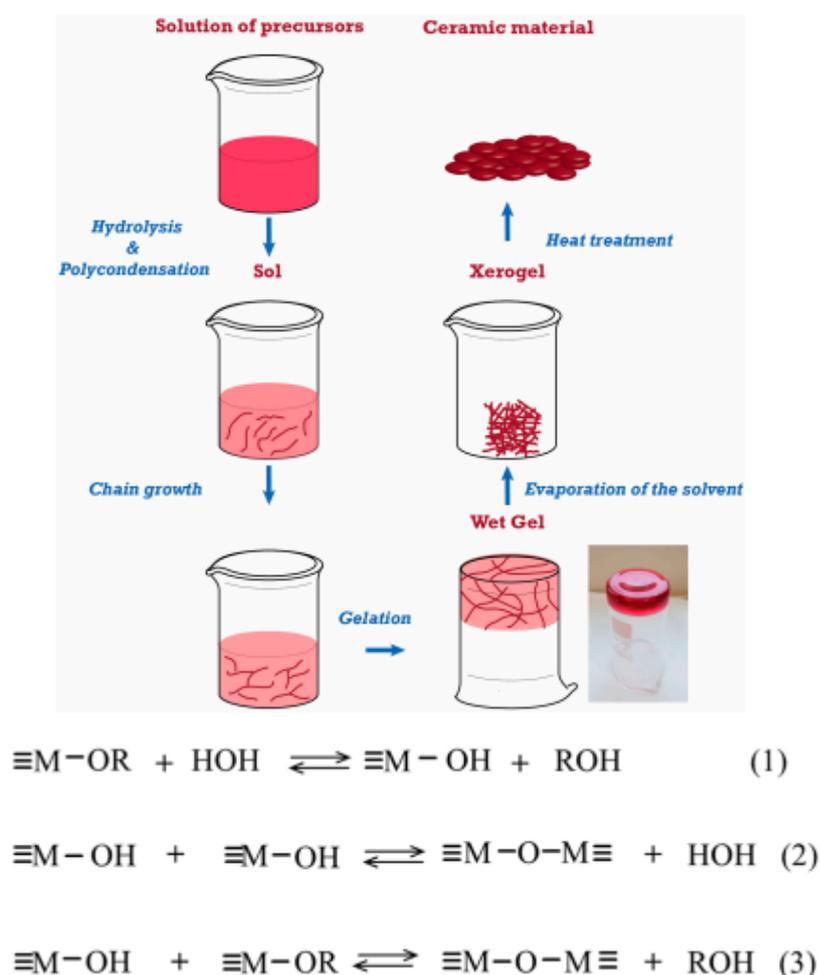
Por estas razones, muchos métodos basados en química en solución, emergieron como alternativa a esta química de estado sólido.<sup>41, 70, 71</sup> Entre los métodos más exitosos se encuentra el sol-gel.<sup>72, 73</sup>

La química sol-gel tiene como objetivo la preparación de materiales inorgánicos complejos a partir de una solución. Esta metodología atraviesa varios estados, desde un líquido a un sol, para luego dar lugar por evaporación de solvente a un gel. Posteriormente, este gel es tratado térmicamente y se obtiene el producto final de síntesis. Este proceso sintético presenta ventajas sustanciales respecto al método clásico de altas temperaturas y una de las más importantes es la homogeneidad de la mezcla inicial. En este método, la mezcla inicial se forma a partir de las sales de el o los metales que formarán parte del sólido final y un agente gelificante. Tradicionalmente, este método surgió para la síntesis de óxidos metálicos y se emplean

alcóxidos metálicos como precursores del gel. Los pasos involucrados en este tipo de síntesis se pueden enumerar de la siguiente forma:

- i) Síntesis del sol a partir de la hidrólisis y condensación parcial de los alcóxidos.
- ii) Formación del gel vía condensaciones múltiples que dan lugar a enlaces metal-oxo-metal y/o metal-hidrox-metal.
- iii) Secado del gel, para obtener una estructura sólida con ausencia de solvente (Xerogel).
- iv) Calcinación del gel para la remoción de los grupos hidroxilo remanentes y obtención del óxido metálico.

En la figura 2.1 se esquematiza este proceso y las reacciones implicadas en la etapa de condensación.<sup>74</sup>



**Figura 2.1.** Esquema del proceso sol-gel. Reacciones implicadas en el proceso de condensación: (1) hidrólisis de los grupos alcóxido, (2) condensación de dos grupos hidroxilos enlazados a metales y (3) condensación mixta entre grupos OH y grupos OR enlazados a metales. Imágenes extraídas de S. Espósito.<sup>74</sup>

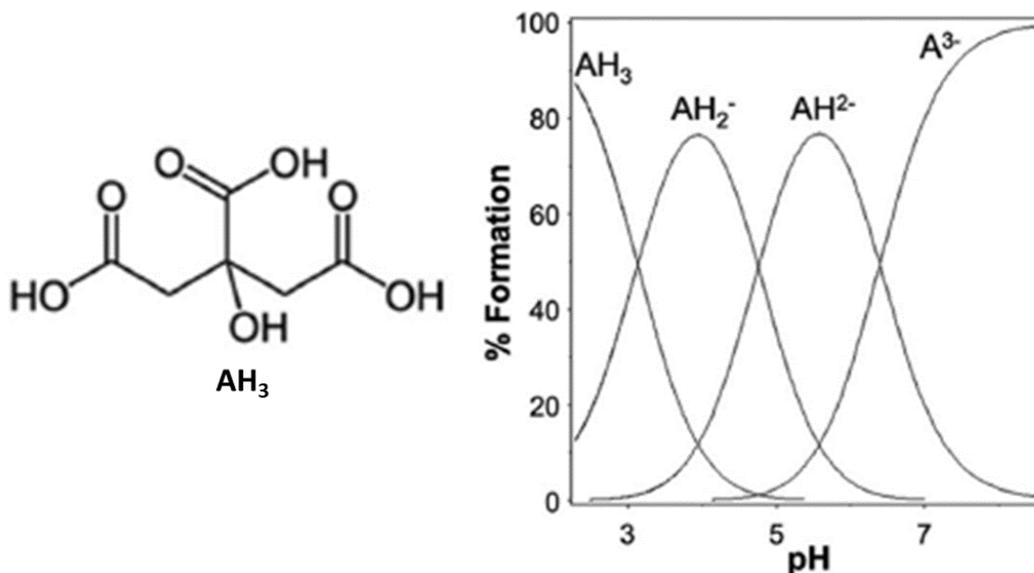
Sin embargo, si bien esta química brinda una ventaja respecto a la homogeneidad del sólido obtenido, es limitada en cuanto a los materiales que son posibles sintetizar. Por esta

razón, muchas modificaciones fueron estudiadas a lo largo de los años, lo que desencadenó una serie de metodologías basadas en el uso de agentes quelantes como precursores en la obtención del gel.<sup>41, 75-77</sup> Algunos de los más empleados son el EDTA y el ácido cítrico. Estas moléculas permiten la formación de un complejo metálico en solución, manteniendo al metal disuelto y evitando así su hidrólisis. Además, debido a que estos compuestos son combustibles, pueden ser quemados a relativamente baja temperatura y mediante la autopropagación de la combustión se alcanzan elevadas temperaturas locales en comparación con los métodos clásicos de estado sólido y el sol-gel, dando lugar al óxido o derivado del metal que se pretenda obtener. A través de este proceso toda la materia orgánica es eliminada como dióxido de carbono, en una metodología conocida como combustión de gel asistida.<sup>70</sup>

Una de las moléculas más empleadas en las combustiones gel asistidas es el ácido cítrico (CA, por sus siglas en inglés). Esta molécula presenta dos características fundamentales: es un buen agente quelante y forma geles con facilidad mediante polimerización consigo misma. Esto hace del CA un agente fundamental a la hora de coordinar a un metal y a su vez, al evaporar el solvente, polimerizar dando lugar a un gel en el cual los metales se encuentran en sitios diferentes. Esto facilita que al eliminar la matriz orgánica por combustión en aire, se formen partículas con tamaños y morfología controlados.<sup>78-80</sup> A estos sistemas se puede adicionar un alcohol, típicamente etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ), capaz de polimerizar con dos moléculas de ácido cítrico mediante esterificación. A este método se le denomina método de Pechini.<sup>43</sup> Como se observa en la tabla 2.1, los oxidantes más usados presentan nitrato en su fórmula química. El contenido de oxígeno, así como el alto estado de oxidación del nitrógeno, +5, hacen de este grupo un excelente agente oxidante.

**Tabla 2.1.** Componentes más comunes empleados en la preparación de la solución precursora en métodos de combustión gel asistida.

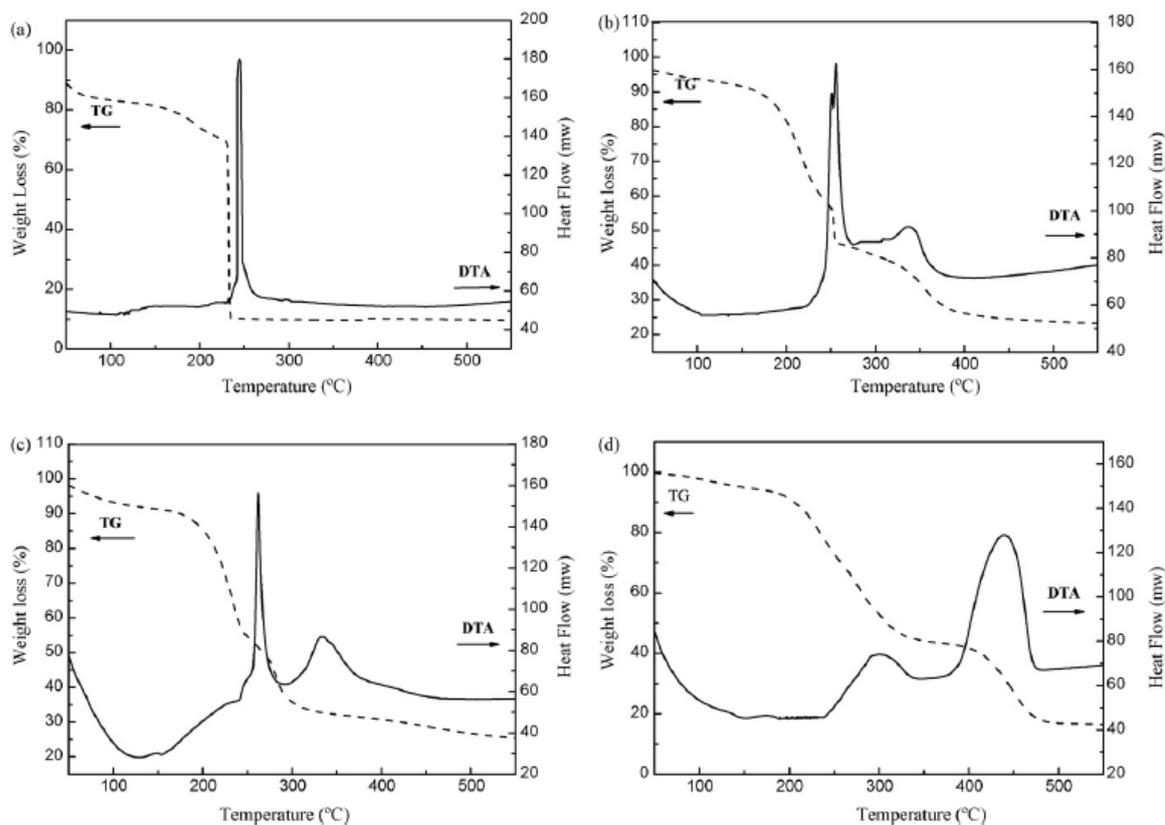
Oxidante	Combustible	Solvente
<b>Nitratos metálicos</b>	urea ( $CH_4N_2O$ )	Agua
<b><math>M^{n+}(NO_3)_n</math></b>	glicina ( $C_2H_5NO_2$ )	Hidrocarburos
	sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )	Metanol
<b>Nitrato de amonio (<math>NH_4NO_3</math>)</b>	glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ )	Etanol
	ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )	Formaldehído
<b>Ácido nítrico (<math>HNO_3</math>)</b>	combustibles basados en	
	hidracina ( $N_2H_4$ )	



**Figura 2.2.** Estructura de Lewis y diagrama de distribución de especies del ácido cítrico (CA).

Como se observa en la figura 2.2 el CA presenta 3 protones ácidos y su estado de protonación varía con el pH. Las especies  $AH^{2-}$  y  $A^{3-}$  pueden actuar como agentes quelantes de metales, por lo que los pH mayores a 5,5 en donde estas especies predominan, son ideales para preparar la solución inicial.<sup>e</sup> La cristalinidad y morfología de los productos obtenidos por el método de autocombustión dependen del pH. Por ejemplo, en la síntesis de la ferrita  $Ni_{0,25}Cu_{0,25}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , un incremento en el pH inicial de síntesis resultó en un óxido con una estructura más porosa, con amplios espacios vacíos.<sup>81</sup> Este tipo de morfologías tipo “esponja” es muy común en los productos finales de este tipo de síntesis, debido a la gran cantidad de gases que se liberan durante el proceso de combustión.<sup>82</sup> Por ejemplo, en los trabajos de Yuanyuan Li y colaboradores, el pH fue modificado por agregado de amoníaco hasta un valor de 7, resultando en la formación de nitrato de amonio *in-situ*. Según los autores, esto provocó una combustión más violenta debido a la liberación de gases de carácter oxidante como  $NO_x$  y  $O_2$  por la descomposición de nitrato de amonio que precipitó. Esto aceleró el proceso de combustión lo que se tradujo en una muestra más homogénea, mostrando un pico más fino y a menores temperaturas en los DTA realizados sobre las muestras estudiadas (Figura 2.3)

<sup>e</sup> El diagrama de distribución de especies del CA puede verse modificado por la presencia de metales y los pH a los cuales se encuentran presentes las especies del CA pueden verse desplazados a la izquierda.



**Figura 2.3.** DTA y TG realizados sobre geles obtenidos para distintas relaciones molares metal/CA, (a) 0,5 (b) 1 (c) 1,5 y (d) 3. Imagen extraída de la referencia Li, *et al.*<sup>82</sup>

Además, en la figura 2.3 se observa que, para este trabajo, las menores relaciones molares metal/CA favorecen una pérdida de masa más concertada en un evento exotérmico que ocurre a menores temperaturas que el resto de las relaciones estudiadas. Puede concluirse que la presencia de los nitratos de metales, el CA y el amoníaco son cruciales en este efecto sinérgico sobre la síntesis, dando lugar a productos con tamaños de partícula nanométricos.

## 2.2 Síntesis de boratos derivados de metales

Vidrios de composición  $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$  fueron preparados a través del método sol-gel clásico por Tohge y colaboradores en 1984.<sup>83</sup> Los investigadores emplearon una solución de metóxido de sodio ( $\text{NaOCH}_3$ ) y tri-n-butóxido de boro ( $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_7)_3$ ) en metanol, como precursora del gel.

En 1991, Yamashita y colaboradores sintetizaron el borato de litio  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  de una forma similar a Tohge.<sup>84</sup> En sus trabajos, se empleó metóxido de litio ( $\text{LiOCH}_3$ ) y tri-n-butóxido de boro ( $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_7)_3$ ). La reacción se llevó a cabo en metanol, en presencia de agua y ácido acético en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, a través de los tratamientos térmicos correspondientes se obtuvo el producto deseado. Sin embargo, como se mencionó, esta

metodología presenta varios inconvenientes, para nuestros intereses sintéticos. Entre ellos se pueden mencionar:

- ❖ disponibilidad del metóxido del metal que se pretende emplear
- ❖ costo de los reactivos
- ❖ precauciones de uso
- ❖ aplicación a nivel industrial

Por estas razones, los procesos de combustión gel asistida presentan una ventaja competitiva respecto a este proceso, en lo económico y en la viabilidad de realización de numerosas pruebas en un tiempo limitado.

En 2005, se sintetizaron los boratos de aluminio  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  y  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  mediante el método de combustión gel asistida.<sup>85</sup> En este trabajo se empleó nitrato de aluminio,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y ácido bórico, disueltos en agua destilada en conjunto con ácido cítrico. La solución fue evaporada a  $150^\circ\text{C}$  por 10 horas para obtener el gel precursor. El mismo fue quemado en mufla a  $750^\circ\text{C}$  y/o  $1050^\circ\text{C}$  por 4 horas. En algunos de los productos se detectó la presencia de óxido de boro cristalino ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). En este trabajo se propuso un mecanismo de reacción en el cual el óxido de boro se forma por descomposición del ácido bórico a  $250^\circ\text{C}$  y reacciona con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, para llegar a esa conclusión, no se tuvo en cuenta el carácter quelante del ácido cítrico y su rol en este método.

Tao y colaboradores en 2007 sintetizaron las mismas fases cristalinas de boratos de aluminio en presencia de ácido cítrico y nitrato de amonio.<sup>86</sup> La principal diferencia respecto a los trabajos de Wang<sup>85</sup> es que en este trabajo las síntesis se realizaron en un único paso a  $900^\circ\text{C}$  para la fase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  y a  $1050^\circ\text{C}$  para  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  por 2 h. Los resultados finales muestran que las nanovarillas obtenidas presentaron un diámetro entre 50 - 200 nm para la fase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  y 80 - 250 nm para  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ . Estos resultados difieren de los obtenidos por Wang, en donde para la fase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  los diámetros de las varillas se encontraron entre 6 – 8 nm y para  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  el promedio de tamaños fue de 38 nm. La diferencia entre ambos resultados puede deberse a las etapas de síntesis o la cantidad de ácido cítrico empleado, ya que en ninguno de los trabajos se especifica este último dato. Por ello, resulta necesario realizar un estudio detallado de la variación de los productos y tamaños obtenido en función de la cantidad de CA utilizado.

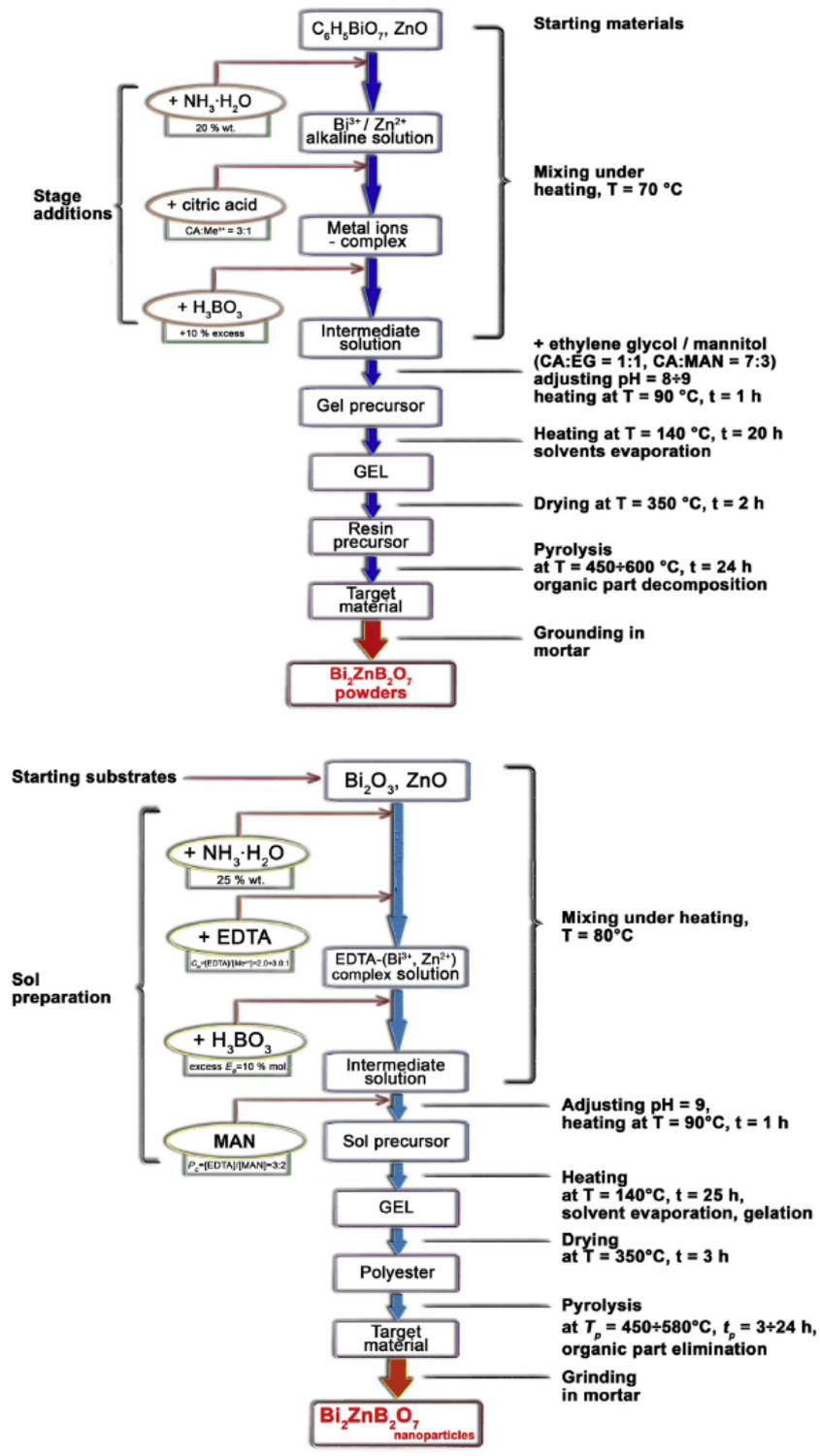


Figura 2.4. Rutas de síntesis seguidas por Chrunik y colaboradores en la síntesis de BZBO. Imágenes tomadas de sus respectivos artículos.<sup>87, 88</sup>

En 2017 Chrunik y colaboradores emplearon el método de Pechini para sintetizar el compuesto  $Bi_2ZnB_2O_7$  (BZBO) y sus derivados con tierras raras, un importante borato de zinc y bismuto con aplicaciones en óptica.<sup>87</sup> Para esto emplearon  $ZnO$ , citrato de bismuto  $C_6H_5BiO_7$ ,

$\text{H}_3\text{BO}_3$ , CA y etilenglicol o manitol. Con estos reactivos y empleando amoníaco para ajustar el pH final entre 8 – 9, se formó la solución inicial. El solvente se evaporó a 140 °C, temperatura a la cual se obtuvo un gel marrón-amarillo que fue quemado a 350 °C por 2 h para eliminar el contenido de agua y obtener un producto negro. Finalmente, se realizó un recocido entre 400 y 600 °C por 24 h para iniciar el proceso de combustión, eliminar la materia orgánica y obtener el BZBO. Según reportan los autores, las fases cristalinas fueron obtenidas puras cuando se partió de condiciones básica y los tamaños finales de partícula se encontraron entre 100 – 200 nm. En el mismo año publicaron un artículo similar en donde reportaron la síntesis de BZBO con un enfoque análogo, empleando EDTA en lugar de CA.<sup>88</sup> En este trabajo encontraron que una gran fracción de las partículas formadas presentaban un tamaño promedio de 50 nm. Los esquemas de síntesis seguidos por los autores se muestran en la figura 2.4. En ambos trabajos la principal diferencia es el empleo de EDTA como agente quelante y combustible. Es interesante también el empleo de un alcohol o azúcar como facilitador de la polimerización en el método de Pechini modificado que plantean.

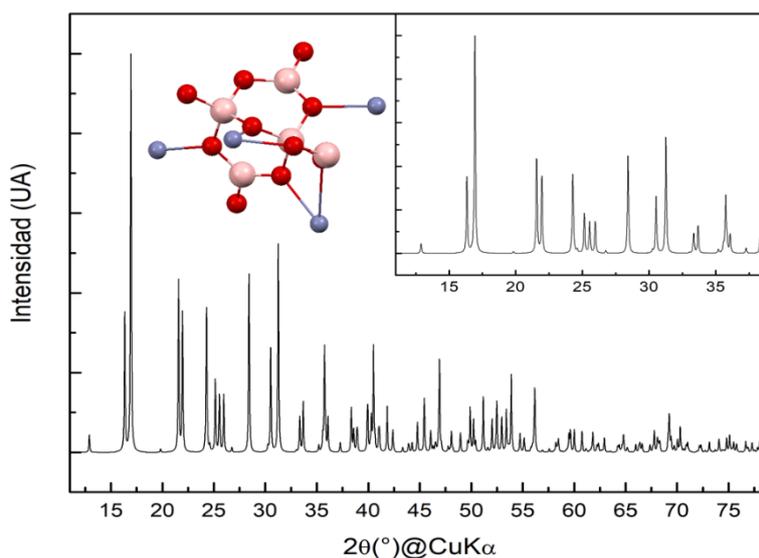
En resumen, son varios los reportes para la síntesis de boratos empleando la metodología de combustión gel asistida. En las síntesis mencionadas en párrafos anteriores resulta importante el empleo de CA como agente quelante y combustible. De la sección 2.1 es destacable el empleo de nitrato de amonio como promotor de la combustión. Por ello se puede concluir que la mezcla entre CA y nitratos resulta ideal a la hora de promover una combustión más violenta, lo que daría lugar a elevaciones locales de temperatura muy grandes y la obtención de las fases deseadas con tamaños muy pequeños de partícula.

Hasta este punto se han presentado y discutido distintas metodologías de síntesis de boratos de metales, sin embargo, el objetivo de este trabajo es la síntesis de boratos de zinc. Aplicar la metodología de combustión gel asistida para obtener estos compuestos, implica encontrar un camino más corto hacia las fases ya conocidas obtenidas a altas temperatura mediante los métodos clásicos. En 1972 Whitaker reportó un estudio completo sobre las fases de boratos de zinc obtenidas a partir de los 600 °C mediante métodos clásicos de alta temperatura.<sup>89</sup> De este artículo se pudo concluir que la fase  $\text{ZnB}_4\text{O}_7$  de simetría ortorrómbica es la principal obtenida entre 600 y 700 °C.<sup>90</sup> Posteriormente la misma se convierte a la fase de simetría cúbica  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$  mediante una reacción química a los 710 °C.<sup>91</sup> En 2003, Huppertz y Heymann lograron sintetizar la fase  $\beta\text{-ZnB}_4\text{O}_7$  a altas presiones.<sup>92</sup>

**Tabla 2.2.** Fases cristalinas de boratos de zinc encontradas a distintas temperaturas, para distintas composiciones de mezcla inicial (extraída de A. Whitaker<sup>89</sup>).

Temperature	ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composition ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (trace)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) 4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)
850° C	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (trace)	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (trace)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) 4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)
800° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) 4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)
750° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) 4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor) ZnO (trace)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)
725° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) 4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) 4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (trace)
710° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) 4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO (trace)
700° C	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)
670° C	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)
640° C	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO (trace)

En el presente trabajo, la fase cristalina de boratos de zinc reportada por Martínez-Ripoll, ZnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, es la potencialmente obtenible por síntesis de combustión gel asistida, ya que es la predominante en el rango de temperaturas 600 – 900 °C. En la figura 2.5 se presenta el DRX de polvo calculado a partir de datos de DRX de monocristal obtenidos de la *Crystallography Open Database* para este compuesto.



**Figura 2.5.** Diagrama de DRX de polvo calculado para el compuesto ZnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, a partir de la información disponible en el archivo CIF. En representación de bolas y palitos se muestra el anión tetraborato y sus enlaces en el compuesto ZnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Además de las metodologías presentadas que se basan en la obtención de un gel amorfo, puede ser posible obtener un precursor con fórmula química y estructura definida, el cual, por descomposición térmica da lugar a las fases deseadas. Durante la década del 2000, Ahmad y colaboradores sintetizaron una serie de oxalatos de manganeso y zinc que sirvieron como precursores de sus respectivos óxidos con tamaños de partícula nanométrico.<sup>93, 94</sup> Este enfoque también puede ser empleado en la síntesis de boratos de zinc. Si es posible obtener un compuesto mixto de zinc(II) con aniones borato y el anión correspondiente al compuesto orgánico empleado, por descomposición térmica se podría obtener nuevas fases de boratos de zinc. Este procedimiento no modifica ninguna etapa del proceso de combustión gel asistida, ya que se estudiaría si para una relación molar metal:agente orgánico es posible obtener un compuesto químico fórmula y estructura definida.

### 2.3 Objetivos específicos

En esta parte del trabajo se pretende sintetizar boratos de zinc mediante el método de combustión gel asistida. En las secciones anteriores se discutieron las ventajas de esta metodología a la hora de obtener sólidos con tamaños de partículas por debajo del límite aceptado por la nanociencia. A partir de los reportes de síntesis para sistemas similares, las síntesis planteadas en este trabajo tendrán el CA como punto de partida. Se pretende estudiar como los distintos agentes orgánicos que se pueden emplear influyen en el sistema nitrato de zinc-ácido bórico-amoníaco. Por ejemplo, para el caso de CA, es importante estudiar como las distintas relaciones molares Zn:CA afectan el gel formado y el proceso de combustión hasta la formación del producto final. En este punto se pretenden responder preguntas como:

- ❖ ¿la fase cristalina formada depende de la relación Zn:CA?
- ❖ ¿Qué relación Zn:CA es óptima para llevar a cabo la síntesis?
- ❖ ¿es posible aislar un precursor de fórmula química y estructura definida para las relaciones Zn:CA estudiadas?
- ❖ ¿los modos de coordinación del CA con el zinc(II) influyen en la temperatura de combustión de los geles?

Además, es un objetivo importante en este trabajo el estudio de la microestructura de los geles formados y como ésta puede influir en el tamaño de partícula de las fases obtenidas.

Finalmente, se pretende estudiar otras pequeñas moléculas orgánicas como ácido oxálico y ácido acético. Estos compuestos pueden formar precursores mixtos con el catión zinc(II) y los aniones boratos que, por descomposición, pueden dar lugar a nuevas fases cristalinas de boratos de zinc.

---

---

# CAPÍTULO 3

---

---

## Síntesis de boratos de zinc mediante combustión gel asistida. Resultados y discusión

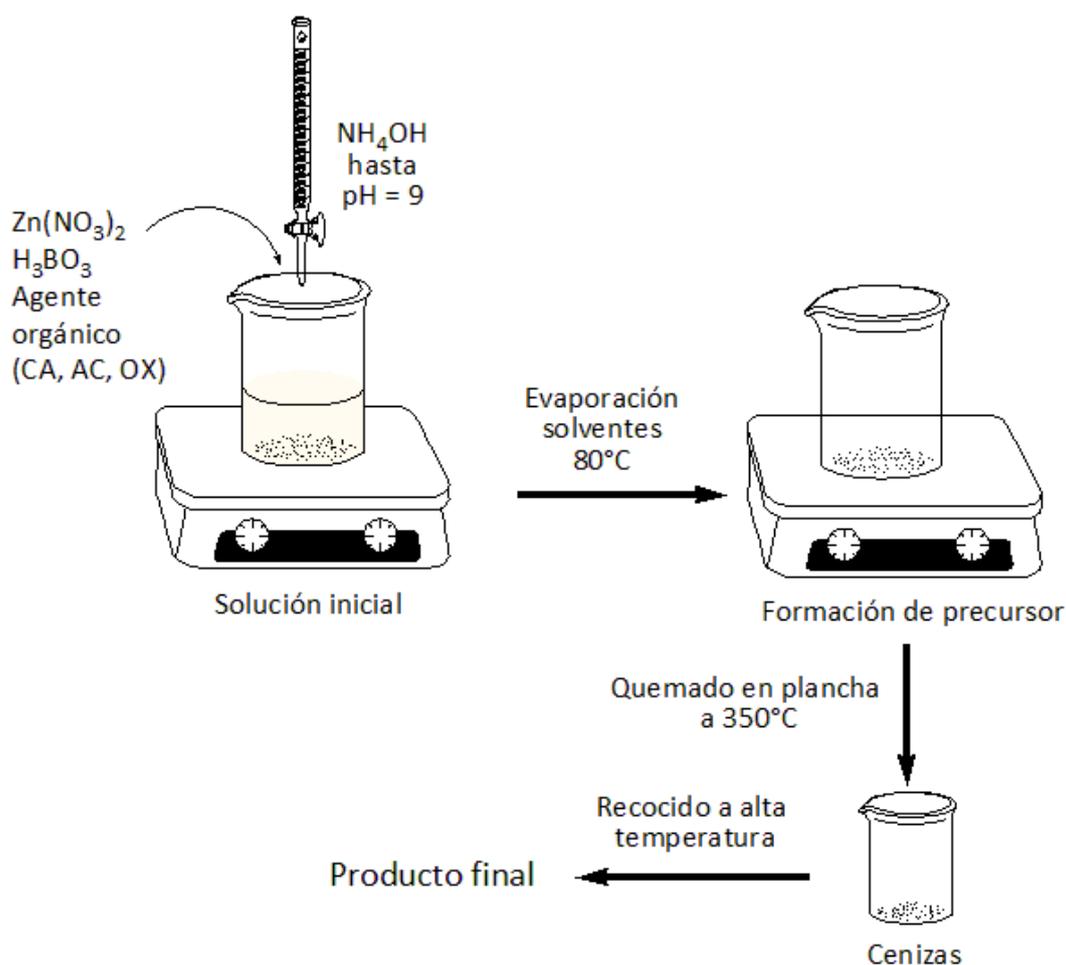
### 3.1 Síntesis de boratos de zinc empleando metodología combustión gel asistida.

En trabajos previos, nuestro grupo de investigación reportó la optimización de una ruta de síntesis para obtener ZBs de estructura conocida en un medio amoniacal.<sup>13, 14</sup> Estas condiciones implican una relación estequiométrica Zn:B:N igual a 1:4:8 en un medio saturado en ácido bórico, para el cual  $[Zn^{2+}] = 0,37$  M. En este medio acuoso, las especies predominantes son el catión tetraaminozinc,  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , poliboratos y una alta concentración de hidróxido de amonio. A diferencia de lo reportado en trabajos anterior, si se emplea nitrato de zinc en lugar de óxido de zinc como fuente de este metal, el sistema presenta *in situ* una alta concentración de iones nitrato y amonio, siendo factible la precipitación de nitrato de amonio por medio de la evaporación de solvente. Este hecho resulta de gran interés para el empleo del método sol-gel, dado que esta sal es altamente combustible y fundamental a la hora de oxidar la materia orgánica presente.

Como punto de partida para el proceso planteado en este trabajo se tomará la solución precursora de boratos de zinc mencionada en el párrafo anterior. Con el agregado de un agente orgánico a esta solución, por ejemplo, ácido cítrico, el abanico de especies presentes en solución se amplía de formas impredecibles. Es importante tener en cuenta que esto puede dar lugar a la precipitación de nuevas fases cristalinas, en las cuales los aniones poliboratos y el agente orgánico, el cual también puede actuar como ligando, formen parte de un compuesto de coordinación de ligandos mixtos.

En el esquema 3.1 se presenta la ruta de síntesis a seguir para las síntesis exploratorias de nuevas fases de boratos de zinc con tamaños de partícula nanométricos. Dado que la química sol-gel es ampliamente conocida y utilizada estos días, los procesos se encuentran bien definidos y siguen los lineamientos planteados en el esquema 3.1. En esta parte del trabajo se intentará

comprender los procesos que tienen lugar en cada etapa de síntesis y como estos pueden influir en el producto final de síntesis.



**Esquema 3.1.** Proceso de obtención de ZBs por medio del método sol-gel modificado.

*Síntesis:* Se disuelven 4,60 g (0,0155 mol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 3,77 g (0,061 mol) de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y la cantidad de agente orgánico establecida en 25 mL de agua destilada. Posteriormente se ajusta el pH con amoníaco hasta un valor de 9. La solución límpida se mantiene a 80 °C y agitación constante hasta la evaporación total del solvente para la formación del precursor. Posteriormente se queman en plancha a 350 °C, de esta forma se obtienen las cenizas de síntesis. Finalmente, las cenizas pueden ser tratadas por un recocido a alta temperatura para la obtención del producto final.

El esquema 3.1 se basa en la formación de una solución precursora de boratos de zinc con las siguientes características, [Zn<sup>2+</sup>]=0,37 M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]=1,48 M y pH 9. Se determinó que este pH es el óptimo para la realización de esta síntesis porque mantiene una relación Zn:B:N cerca o igual a la establecida en bibliografía de 1:4:8 y el agente orgánico (un ácido de Brönsted) se encuentra bajo su forma de base conjugada, por lo que aumenta su capacidad de coordinar el

cación zinc(II) en solución. Además, este pH y la presencia de amoníaco como ligando, evitan la precipitación de hidróxido de zinc.

La evaporación de la solución puede dar lugar a la formación de un compuesto con características de gel, pero para este trabajo, este producto intermedio de síntesis presenta un especial interés. Esto es así debido a que pueden identificarse nuevos compuestos de coordinación mixtos con boratos y ligandos orgánicos. La caracterización de estos precursores puede dar lugar a una nueva química de boratos de zinc.

Finalmente, el proceso de quemado del precursor y obtención de las cenizas es el de principal interés, ya que es en este punto donde se espera identificar una fase cristalina de borato de zinc con tamaños de partículas muy pequeños. En caso de no ser posible, se realiza un recocido final en búsqueda del crecimiento cristalina de las fases de boratos de zinc formadas.

En las siguientes secciones se presentarán los resultados obtenidos para los compuestos obtenidos siguiendo esta ruta de síntesis y empleando los siguientes agentes orgánicos: ácido cítrico (CA), ácido acético (AC) y ácido oxálico (OX). Los compuestos obtenidos siguen la nomenclatura  $Zn_1(\text{agente orgánico})_x B_4\text{-pH-(Temperatura de obtención) -(horas de recocido)}$ .

### 3.2 Síntesis de la serie de compuestos $Zn_1 CA_x B_4\text{-9}$

En esta sección se presentan los resultados para la serie de compuestos obtenidos mediante la metodología 3.1 empleando ácido cítrico como agente orgánico. Para esta serie de compuesto se realizó un estudio detallado de todos los sólidos involucrados en la metodología aplicada, es decir, se estudió el precursor obtenido por evaporación a 80 °C ( $Zn_1 CA_x B_4\text{-9-80}$ ), las cenizas ( $Zn_1 CA_x B_4\text{-9-cenizas}$ ) y los productos de recocido ( $Zn_1 CA_x B_4\text{-9-Temperatura- Horas de recocido}$ ).

#### 3.2.1 Preparación de precursores $Zn_1 CA_x B_4\text{-9-80}$ , análisis preliminar del sistema

En la tabla 3.1 se resumen los resultados del análisis elemental de los precursores obtenidos a 80°C para la serie de compuestos  $Zn_1 CA_x B_4$ , con X desde 0,5 a 5.

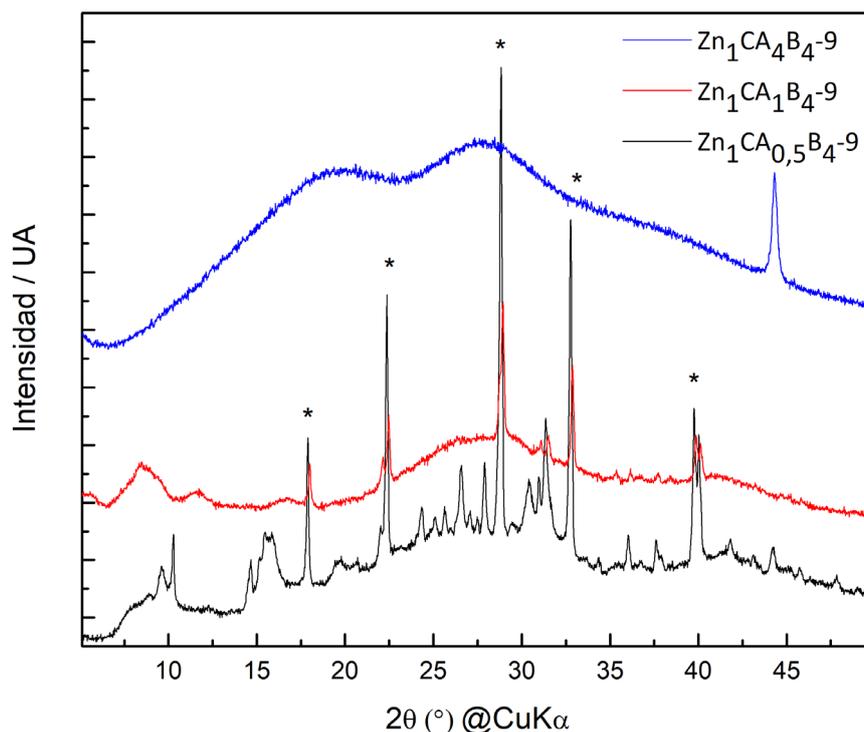
En la tabla 3.1 se observa una tendencia general en el %C para todos los sólidos sintetizados. Esta aumenta a medida que aumenta la relación molar Zn:CA. Este resultado es esperable debido a que se conoce la formación de geles con ácido cítrico y al aumentar el contenido de este reactivo en la síntesis, el proceso de polimerización del ácido se intensifica.<sup>87, 88, 95</sup> El aspecto de los precursores también cambia, ya que para relaciones molares menores se obtiene un polvo de color blanco, mientras que, para mayores, se obtiene un sólido de coloración amarilla, de aspecto vítreo, difícil de moler en mortero.

**Tabla 3.1.** Análisis elemental de elementos livianos para los sólidos  $Zn_1CA_xB_4-9-80$ .

Síntesis	Análisis elemental		
	%N	%C	%H
<b><math>Zn_1CA_{0,5}B_4-9-80</math></b>	12,64	5,27	3,26
<b><math>Zn_1CA_1B_4-9-80</math></b>	14,15	11,56	4,23
<b><math>Zn_1CA_2B_4-9-80</math></b>	14,71	17,36	4,67
<b><math>Zn_1CA_3B_4-9-80</math></b>	14,84	19,90	5,03
<b><math>Zn_1CA_4B_4-9-80</math></b>	14,16	22,30	5,24
<b><math>Zn_1CA_5B_4-9-80</math></b>	14,10	22,43	5,16

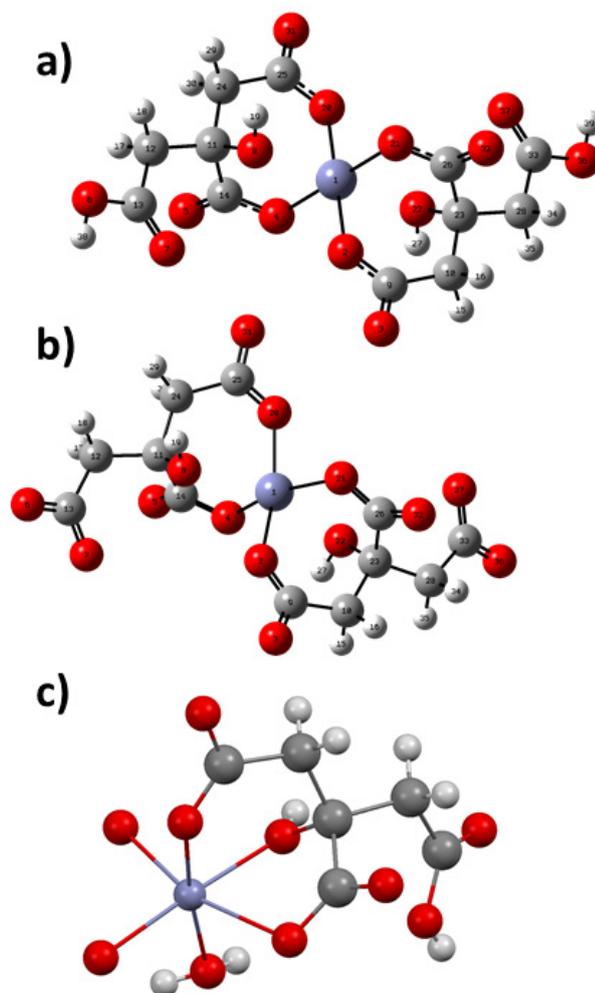
En la figura 3.1 se muestra los diagramas de difracción de rayos X (DRX) de polvo para 3 muestras representativas de la serie sintetizada. Como se observa, sólo para la relación  $Zn_1CA_{0,5}$  se observa la formación de fases cristalinas correspondientes a boratos de metales, además de la presencia de nitrato de amonio. Estas fases fueron identificadas empleando la base de datos ICDD-PDF2-2013 como boratos de amonio de fórmulas  $NH_4B_5O_8(H_2O)_4$  y  $(NH_4)_2B_{10}O_{16}(H_2O)_4$ . La intensidad observada del background presente en estos diagramas se debe a la presencia de fases no cristalinas, debido a los geles formados en estas condiciones, la cual es mayor para la muestra  $Zn_1CA_4$ .

Debido a que a partir de los estudios de DRX de polvo realizados no se puede concluir acerca de posibles especies que involucren zinc y citratos, fueron necesarios otros estudios. Con este objetivo se realizó un estudio infrarrojo para identificar posibles indicios de conectividad atómica en los precursores formados y así poder concluir cuales son las especies químicas de zinc y citrato presentes, para los que es esperable que al aumentar la relación molar Zn:CA, el espectro infrarrojo se encuentre dominado por las frecuencias características de los geles de ácido cítrico. Para esto se realizó la optimización geométrica de un citrato de zinc en dos estados de protonación, en donde el único ligando es este anión y además se midió el espectro FT-IR de un citrato de zinc obtenido experimentalmente a partir de datos bibliográficos.<sup>96</sup> Con estos datos se pretende comprender como se ven afectadas las bandas características de los grupos carboxilatos en el espectro.



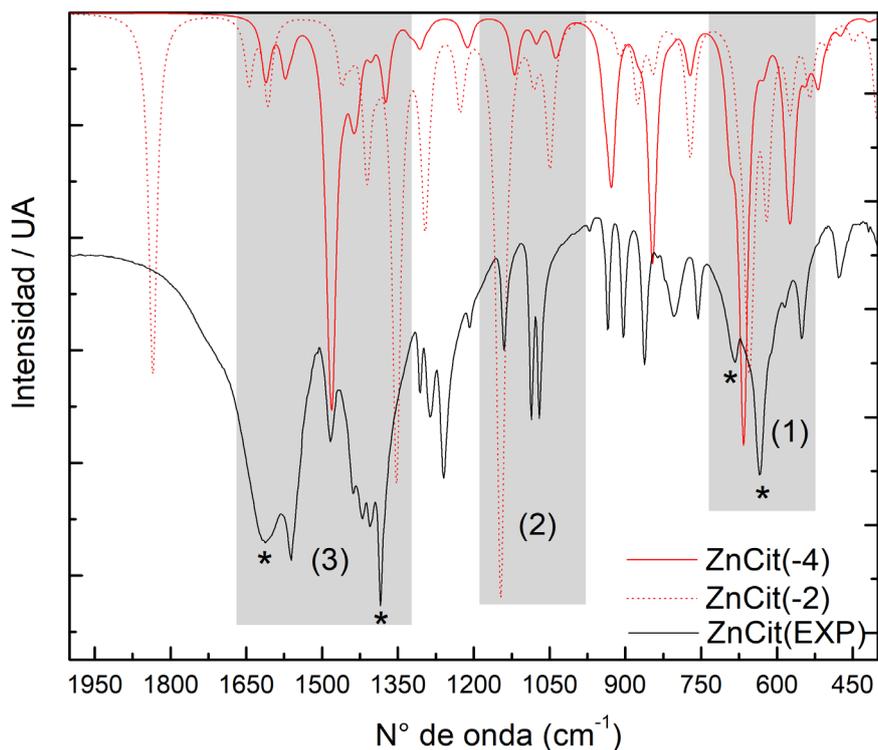
**Figura 3.1.** Diagramas de DRX de polvo para las muestras  $Zn_1CA_xB_4-9-80$ . Con \* se señala los picos característicos de nitrato de amonio.

En la figura 3.2 se muestran las geometrías optimizadas de citratos de zinc, para las cuales se eligió el compuesto  $(NH_4)_4[Zn(C_6H_5O_8)_2]$  como geometría inicial del complejo.<sup>97</sup> La geometría para el anión  $[Zn(C_6H_5O_8)_2]^{4-}$  fue optimizada y el resultado se muestra en la figura 3.2b, mientras que en 3.2a se muestra la geometría con 2 protones adicionales en los carboxilatos terminales,  $ZnCit(-4)$  y  $ZnHCit(-2)$ , respectivamente. Con estos dos cálculos se pretende comprender como varían las frecuencias características para los grupos carboxilatos en un citrato de zinc con índice de coordinación 6, el cual sería un escenario posible en los precursores  $Zn_1CA_xB_4-9-80$  sintetizados. En 3.3c se observa la unidad asimétrica del citrato de zinc  $[Zn(C_6H_7O_8)(H_2O)]_n$ ,  $ZnHCit(EXP)$ ,<sup>96</sup> en donde se observa que el zinc se encuentra coordinado por una molécula de agua, además, la estructura se extiende en tres dimensiones. Esta es la razón principal por la que se eligió sintetizar este citrato, ya que se esperaba que el espectro infrarrojo presente similitudes a la de un gel.



**Figura 3.2.** Geometrías optimizadas de citratos de zinc empleando nivel de teoría B3LYP-6-311++G(d,p):  
 En a) ZnHCit(-2) y en b) ZnCit(-4). En c) se presenta la unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)\text{H}_2\text{O}]_n$ , **ZnHCit(EXP)**, en representación de bolas y palitos. Código de colores: Zn (gris claro), C (gris), O (rojo), H (blanco).

En la figura 3.3 se muestra el espectro FT-IR del compuesto  $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)\text{H}_2\text{O}]_n$ , ZnHCit(EXP),<sup>96</sup> obtenido experimentalmente y los espectros calculados a partir de las geometrías optimizadas de ZnHCit(-2) y ZnCit(-4). Las frecuencias características de la molécula de agua coordinada se encuentran en la región  $750 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>98</sup> Por lo que en principio, no se solapan con las bandas principales de la coordinación por parte de los grupos carboxilatos. En la tabla 3.1 se resumen las frecuencias en las cuales se observan bandas en los espectros calculados y en el experimental, mientras que también se presenta una posible asignación de estas bandas.



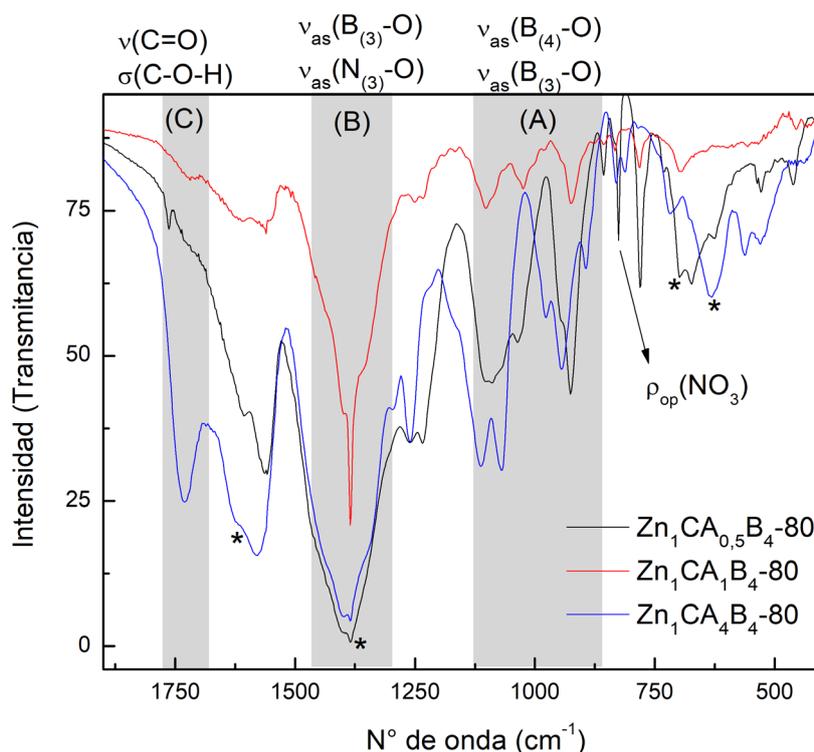
**Figura 3.3.** Comparación entre el espectro FT-IR experimental del compuesto ZnHCit(EXP) y los espectros IR calculados para los aniones ZnCit(-2) y ZnCit(-4). Se resaltan 3 zonas de importancia y con \* se indican las bandas más importantes referidas a la coordinación del carboxilato.

**Tabla 3.1.** Zonas en las cuales los espectros infrarrojo experimentales y calculados presentan intensidad. Además, se presenta una asignación tentativa realizada a partir de los resultados de cálculos teóricos.

ZONA	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Vibración
	ZnHCit(EXP)	ZnHCit(-2)	ZnCit(-4)	
1	632	620		$\delta(\text{COO}_{\text{coord.}})$ (*)
1	682	651		$\delta(\text{COO}_{\text{coord.}}) + \rho_{\text{op}}(\text{O-H})$ (*)
1		658		$\rho_{\text{op}}(\text{O-H})$
2	1068, 1087	1049		$\rho(\text{CH}_2)$
2	1140	1149		$\rho(\text{O-H}) + \nu_{\text{s}}(\text{C-OH})$
3	1380	1352		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}_{\text{coord.}})$ (*)
3	1431		1479	
3	1481		1487	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
3	1567		1573	
3	1608		1612	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}_{\text{coord.}})$ (*)

A partir de los resultados presentados en la tabla 3.1 y en la figura 3.3 es posible identificar las bandas características a las vibraciones de los grupos carboxilato involucrados en

la coordinación del zinc(II). Como se observa en la figura 3.3 y en la tabla 3.1, las bandas observadas en 632, 682 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  para ZnHCit(EXP), coinciden con las calculadas para ZnHCit(-2) y pueden ser asignadas como bandas características a grupos carboxilatos coordinados. Esto era esperable, ya que el ligando y los modos de coordinación son similares. Además, los cálculos para ZnCit(-4) predicen bandas con alta intensidad en la región 1450 – 1620  $\text{cm}^{-1}$  para grupos carboxilatos completamente desprotonados, los cuales se pueden encontrar coordinados o no. Por lo tanto, para los precursores  $\text{Zn}_1\text{CA}_x\text{B}_4$ -9-80 se esperaría encontrar bandas intensas en las frecuencias mencionadas. Lo que daría indicios de los mencionados modos de coordinación en estos compuestos.



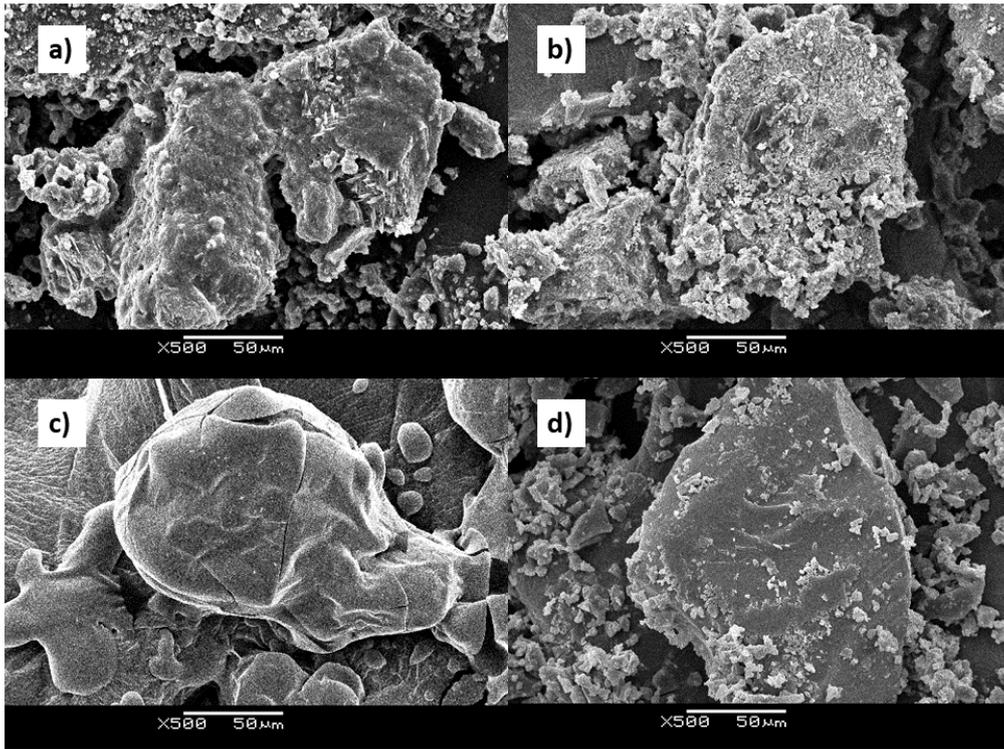
**Figura 3.4.** Espectros FT-IR para los compuestos de la serie  $\text{Zn}_1\text{CA}_x\text{B}_4$ -80. Se muestran solo los espectros para  $x=0,5, 1$  y  $4$ , por claridad y debido a que son representativos del conjunto. Con \* se resaltan las bandas características de los grupos  $\text{COO}_{\text{coord}}$  que se muestran en tabla 3.2.

Como se observa en figura 3.4 los precursores obtenidos presentan bandas intensas en las regiones marcadas en figura 3.3. Como se mencionó anteriormente, estas bandas son características de grupos carboxilato coordinados al catión zinc(II), por lo que se puede inferir la coordinación del catión metálico por los grupos citrato. Además, en la figura se identifican 3 zonas de interés. En la zona C se resaltan las bandas características de las frecuencias de estiramiento del grupo C=O y las de scissoring del grupo hidroxilo perteneciente al carboxilato. Estas frecuencias son observadas para el ácido cítrico puro y no en ZnHCit(EXP), debido a que

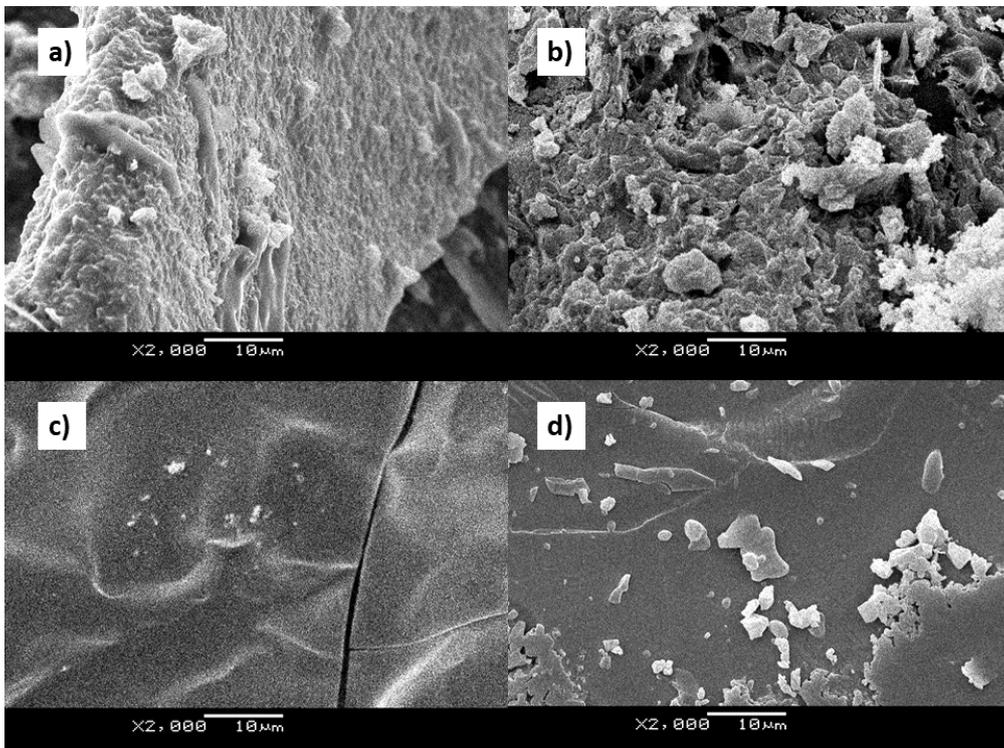
estos grupos se encuentran involucrados en la coordinación del catión zinc(II) o fuertemente vinculados por enlaces de H, lo que provoca un corrimiento marcado en estas frecuencias (estas frecuencias fueron asignadas a partir de nuestros datos computacionales, debido a que las referencias bibliográficas encontradas no son claras respecto a la asignación de las mismas).<sup>99</sup> En zona B se observan frecuencias típicas de estiramientos asimétricos de boros trigonales y del anión nitrato libre. Los espectros infrarrojos se diferencian para los tres precursores en la zona A, en donde los espectros de los compuestos  $Zn_1CA_{0,5}B_4-80$  y  $Zn_1CA_1B_4-80$  muestran un perfil muy similar al observado para boratos de metales y las bandas observadas en la zona se pueden atribuir a frecuencias de estiramiento asimétrico de boros trigonales y tetraédricos.<sup>13, 14, 100, 101</sup> Este resultado también se observó en DRX de polvo, en donde se identificaron 2 fases de boratos de amonio en el precursor  $Zn_1CA_{0,5}B_4-80$ . Finalmente, el perfil del espectro infrarrojo de  $Zn_1CA_4B_4-80$  muy similar al observado para ZnCit(EXP) y CA, es un indicio del mayor contenido de este ácido en los precursores para los cuales la relación molar Zn:CA es alta y por consiguiente del proceso de gelificación que ocurre al evaporar el solvente.

En conclusión, mediante espectroscopía infrarroja es posible inferir la coordinación de cationes zinc(II) por los grupos carboxilato del CA. Además se podría concluir que los grupos carboxilato se encuentran interactuando en más de un modo, debido a la presencia de las bandas observadas a  $1750\text{ cm}^{-1}$  y  $1608\text{ cm}^{-1}$  para todos los geles. En los precursores con  $X=0,5$  y  $X=1$ , se observa la presencia de bandas características de boratos en la región  $800 - 1100\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda intensa observada a  $1400\text{ cm}^{-1}$  contempla información de vibraciones características para grupos nitrato, borato, amonio y carboxilato.

En la figura 3.5 se presentan las imágenes SEM para los precursores, mientras que en la figura 3.6 se muestra para los mismos geles, con mayor magnificación, en donde se observa de mejor forma la microestructura que presentan. Como se observa en estas figuras, a medida que el contenido de CA en la síntesis inicial aumenta, la microestructura se ve afectada de manera significativa. Para los precursores con  $X=0,5$  y  $X=1$ , se forman partículas de aspecto poroso e incluso se reconocen poblaciones de partículas de tamaños menores. Estas partículas menores pueden deberse al nitrato de amonio formado en grandes cantidades durante la evaporación de solvente, el cual se encontraría excluido de los geles formados. Además, en figura 3.6 a y b, se pueden observar partículas de diferente morfología, consistente con los resultados de DRX (múltiples fases cristalinas). Para los precursores con  $X=2$  y  $X=3$ , se observa la formación de partículas de aspecto más compacto, con superficies lisas. Esto es evidente macroscópicamente,



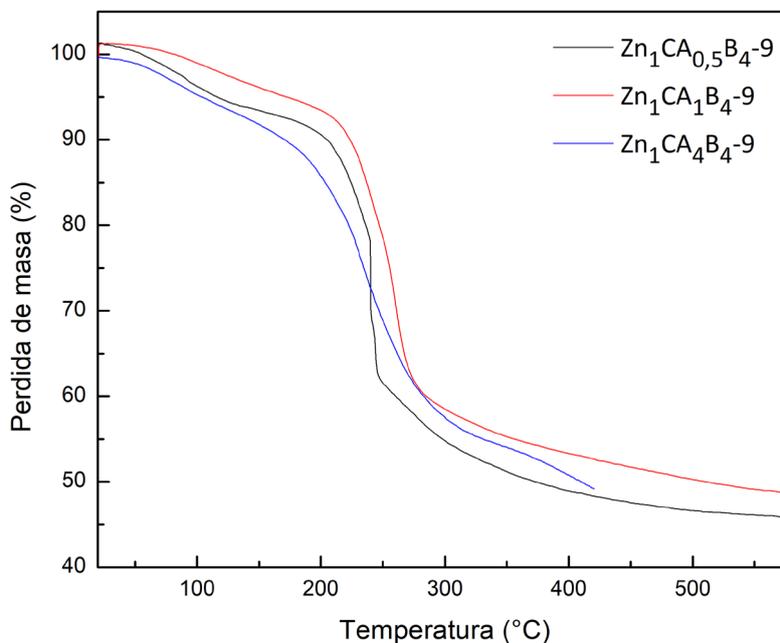
**Figura 3.5.** Imágenes SEM de los precursores  $Zn_1CA_xB_4-80$ . Ampliación x500. En a) se observa el precursor con  $X=0,5$ , b)  $X=1$ , c)  $X=2$  y d)  $X=3$ .



**Figura 3.6.** Imágenes SEM de los precursores  $Zn_1CA_xB_4-80$ . Ampliación x2000. En a) se observa el precursor con  $X=0,5$ , b)  $X=1$ , c)  $X=2$  y d)  $X=3$ .

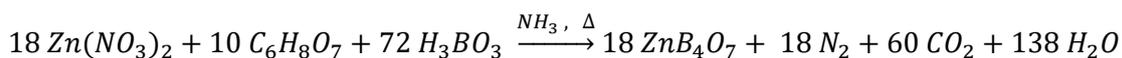
ya que los geles obtenidos para estos precursores presentan un aspecto vítreo y son sumamente rígidos, lo que dificulta su molienda. Estos resultados ya fueron observados en trabajos previos.<sup>82</sup>

En la figura 3.7 y 3.8 se observan los resultados de los análisis térmicos realizados sobre los precursores  $Zn_1CA_xB_4-80$ .



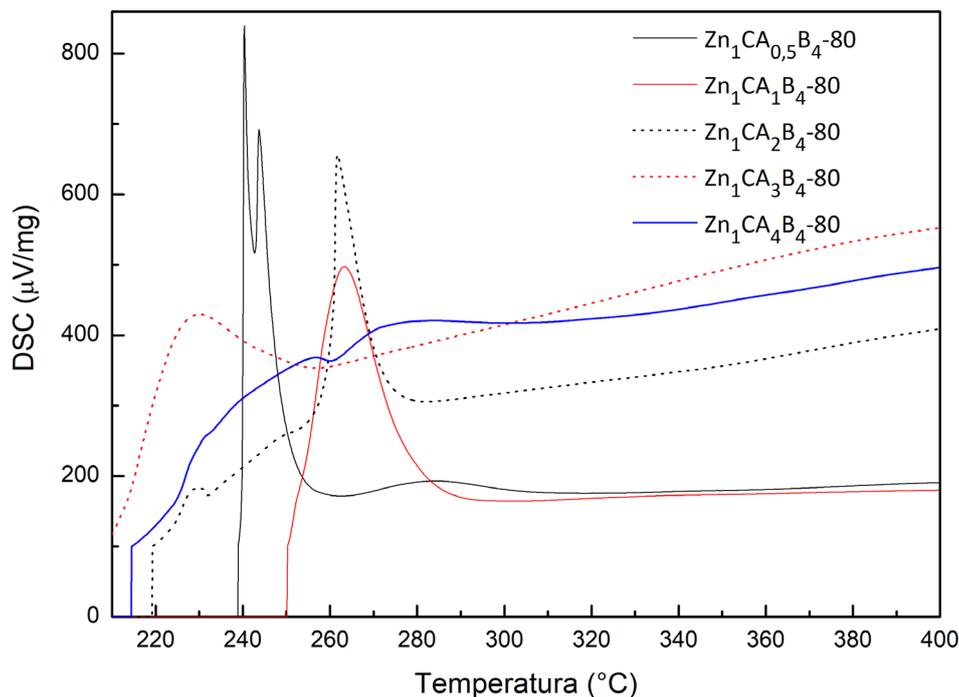
**Figura 3.7.** TGA para muestras  $Zn_1CA_xB_4-80$ . Se presenta sólo los resultados para  $X=0,5, 1$  y  $3$ , ya que son representativos de la serie.

La reacción global para el proceso de combustión se puede modelar a partir de la siguiente ecuación:<sup>82</sup>



En esta ecuación el amoníaco empleado para ajustar el pH, si bien influye en las especies presentes, no se introduce en la ecuación y se deja como medio de reacción. Para esta combustión se supone que el CA es el agente reductor y los nitratos aportados por el nitrato de zinc, son el agente oxidante y promotor de la reacción. Como se discutirá más adelante, el producto  $ZnB_4O_7$  es el formado al final de la reacción y por esa razón se incluye en la ecuación. Según esta reacción las pérdidas de masa totales debidas a la liberación de los gases nitrógeno, dióxido de carbono y agua, tienen un valor de 59%. De la figura 3.7, para todas las muestras a 400 °C, el porcentaje de pérdida vale 51, 47 y 50 % para las muestras  $X=0,5, 1$  y  $4$ , respectivamente. Si se realiza el cálculo, teniendo en cuenta que la estequiometría de la reacción Zn:CA es 1:0,5, para la síntesis  $X=1$  el porcentaje de pérdida teórico es 64 % y para  $X=4$  es 80%. Si se comparan estos valores, el resultado esperado a 400 °C es que las síntesis para las

que  $X=0,5$  y  $1$ , transcurran casi completamente, mientras que para  $X=4$ , permanezcan muchos restos de cenizas en el producto final.<sup>f</sup>



**Figura 3.8.** DSC para muestras  $Zn_1CA_xB_4-80$ . Se incluyen todas las estequiometrías estudiadas.

En la figura 3.8 se muestran los diagramas de DSC para los precursores. Para la muestra  $Zn_1CA_{0,5}B_4-80$  se observan dos eventos exotérmicos bien definidos que ocurren a  $240\text{ }^\circ\text{C}$  y  $244\text{ }^\circ\text{C}$ . Para las muestras  $Zn_1CA_1B_4-80$  y  $Zn_1CA_2B_4-80$ , se observa un evento exotérmico a  $262\text{ }^\circ\text{C}$ , más definido en el caso de la segunda de ellas, mientras que, para la primera, se observa una señal más ancha. Para el precursor con  $X=3$ , se registra un evento exotérmico a  $229\text{ }^\circ\text{C}$  con una señal ancha. Finalmente, para la muestra  $X=4$ , la cual presenta un comportamiento análogo a  $X=5$ , se observa una serie de procesos menos definidos en el rango de temperatura de  $230$  a  $290\text{ }^\circ\text{C}$ . El primer pico observado en cada uno de los DSC se corresponde con la pérdida de masa mayor en los TGA y se podría atribuir a la combustión del ácido cítrico promovida por nitratos. Resultados similares se reportaron para otros sistemas, en donde se demostró que el primer pico exotérmico se desplaza a temperaturas mayores<sup>95</sup> y se vuelve más ancho<sup>82</sup> a medida que la relación molar metal:CA aumenta. Mientras que, para relaciones menores, el pico se corre a temperaturas más bajas y se vuelve más fino. En este caso, se pueden detectar dos tendencias diferentes con un punto de inflexión en  $X=3$ . A medida que la relación metal:CA aumenta hasta llegar a  $X=2$ , el pico exotérmico principal se desplaza a mayores temperaturas. Este efecto

<sup>f</sup> Para realizar estos cálculos se consideró que el CA en exceso se consume completamente por combustión con el oxígeno presente.

implica una mayor temperatura de ignición asociada a la baja relación nitrato:CA. Para la relación  $X=3$ , la naturaleza de las especies predominantes cambia, siendo los productos del ácido cítrico provenientes de la gelificación las principales presentes. Este gel presenta una temperatura de ignición más baja, pero el pico ancho en el DSC implica que los procesos ocurren en un rango amplio de temperaturas. Nuevamente, a partir de que la relación Zn:CA aumenta de 1:3 a 1:5, el primer pico se corre a mayores temperaturas y los procesos ocurren en un amplio rango de temperaturas. Hasta el momento, con los datos presentados se puede asegurar que el sistema se comporta análogo a los reportes encontrados en bibliografía.<sup>41, 81</sup> Sin embargo, como se verá a continuación, el proceso de combustión del ácido cítrico planteado puede no ser adecuado.

En conclusión, los precursores  $Zn_1CA_{0,5}B_4-80$  y  $Zn_1CA_3B_4-80$  presentan las temperaturas de ignición menores, pero para el primero, el proceso de combustión ocurre en una etapa concertada, en un rango de temperaturas de 8 °C, para el cual la totalidad de la masa perdida detectada por TGA se atribuye a ese evento. Además, la pérdida de masa de 51% es la más cercana a la teórica (59%). Suponiendo que los procesos que ocurren son los planteados anteriormente y tiene lugar la combustión de ácido cítrico promovida por nitratos. Este comportamiento hace del precursor  $Zn_1CA_{0,5}B_4-80$  el más adecuado para la obtención de nanopartículas de boratos de zinc, ya que el proceso exotérmico se da de forma concertada, con gran pérdida de masa.

### 3.2.2 Análisis de cenizas y productos de recocido para la serie $Zn_1CA_XB_4-9-80$ .

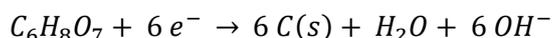
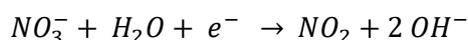
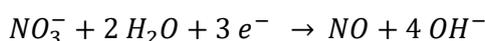
En la tabla 3.3 se observa que para los productos de descomposición de los precursores el porcentaje de nitrógeno varía drásticamente, mientras que el de C muestra menores variaciones. Este resultado se contrapone a lo discutido en la sección anterior a partir de los resultados de TGA y DSC. Es decir, el evento exotérmico entre 240 y 300 °C no puede deberse a la combustión del ácido cítrico, debido a que el porcentaje de carbono en las muestras no varía drásticamente en los productos de descomposición.

Para la reacción global planteada en la sección 3.2.1, la pérdida de masa se encuentra gobernada principalmente por la pérdida de  $CO_2$ , lo cual se reflejaría en una disminución del porcentaje de carbono en las muestras de descomposición. Los resultados de la tabla 3.3 muestran que la principal variación se encuentra en el %N, resultado que implica que el principal gas perdido durante la síntesis no es dióxido de carbono, sino un gas formado por nitrógeno.<sup>102</sup> Debido a la coloración de los gases liberados durante la reacción, las opciones más lógicas son

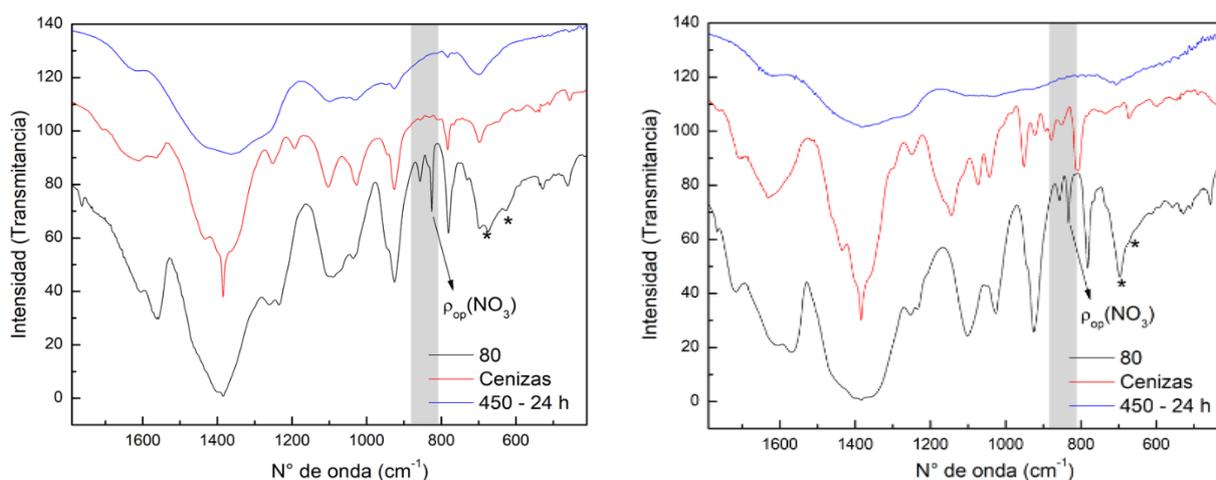
**Tabla 3.3.** Análisis elemental de elementos livianos para los precursores ( $Zn_1CA_xB_4-80$ ), las cenizas ( $Zn_1CA_{0,5}B_4$ -cenizas) y uno de los productos de recocido ( $Zn_1CA_xB_4-450-24h$ ).

Síntesis	80 °C		Cenizas		450 °C 24 h	
	%N	%C	%N	%C	%N	%C
$Zn_1CA_{0,5}B_4-9-80$	12,64	5,27	12,12	7,28	3,10	5,81
$Zn_1CA_1B_4-9-80$	14,15	11,56	14,16	12,39	5,23	10,86
$Zn_1CA_2B_4-9-80$	14,71	17,36	14,87	18,91	10,04	23,32
$Zn_1CA_3B_4-9-80$	14,84	19,90	14,60	21,72	11,45	27,51
$Zn_1CA_4B_4-9-80$	14,16	22,30	14,42	23,98	12,20	28,53
$Zn_1CA_5B_4-9-80$	14,10	22,43	15,15	25,20	11,38	28,83

los gases NO y NO<sub>2</sub>. Estos pueden ser productos de la descomposición de nitratos y de la oxidación de amonios. Sin embargo, sin el acceso a técnicas como TGA-GC (TGA acoplado a cromatógrafo de gases), es imposible determinar la naturaleza química de los gases liberados durante la reacción. Esto implicaría que los procesos redox que tienen lugar serían:

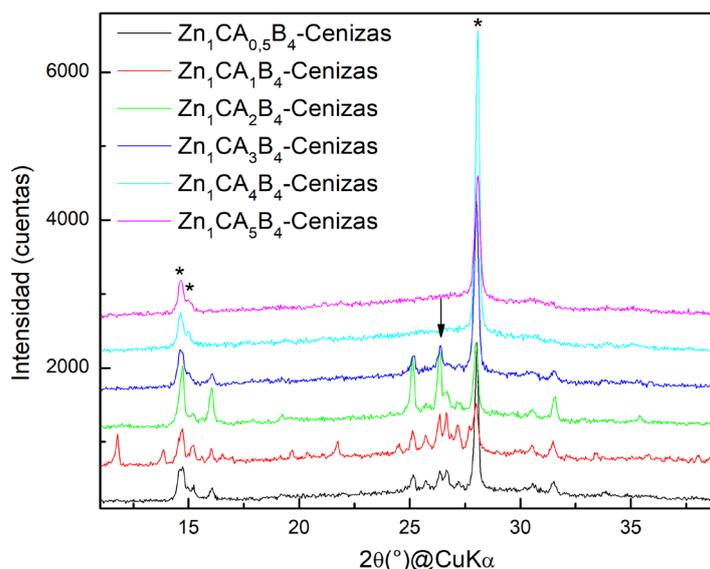


Este hecho implicaría que el CA se estaría reduciendo, en lugar de oxidarse, permaneciendo carbono en estado de oxidación 0 en los productos finales. Este resultado también se verifica por espectroscopía infrarroja y por DRX de polvo.



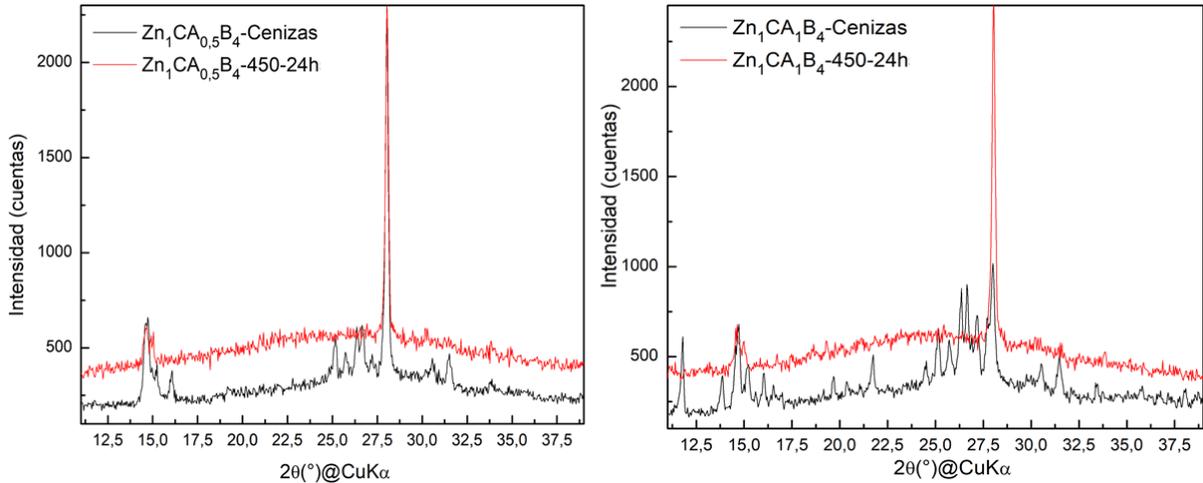
**Figura 3.9.** Espectros FT-IR para muestras  $Zn_1CA_{0,5}B_4-80$  (izquierda) y  $Zn_1CA_1B_4-80$  (derecha). Con \* se indican las frecuencias características de vibración de los grupos carboxilos coordinados.

En la figura 3.9 se observa que, para ambos precursores, la banda característica a la deformación fuera del plano de los grupos nitrato se encuentra presente en  $832\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, esta banda no se observa en los productos de descomposición. Además, las bandas características a las vibraciones de los grupos carboxilo coordinados también desaparecen. Este efecto se observa con mayor claridad en los precursores  $X=0,5$  y  $1$ , para el resto, la banda asignada a los grupos nitrato es poco intensa respecto al resto, ya que las frecuencias las domina el alto contenido de ácido cítrico.



**Figura 3.10.** Diagramas DRX de polvo para la serie de compuestos  $Zn_1CA_xB_4$ -Cenizas. Los diagramas se encuentran corridos 500 cuentas. Con \* se indican los picos característicos a la fase  $H_3BO_3$  y con flecha se indica el pico característico a grafito.

En la figura 3.10 se observa que para los productos de descomposición de los precursores se forman dos fases principales identificables, sassolita ( $H_3BO_3$ ) y carbono grafito. La primera se debe a la precipitación de ácido bórico en exceso y la segunda, a la reducción del ácido cítrico. Para las muestras con  $X=0,5$ ,  $1$ ,  $2$  y  $3$ , se forman boratos de amonio, uno de ellos de fórmula  $NH_4B_5O_8(H_2O)_4$ . Sin embargo, a medida que el contenido de ácido cítrico aumenta, los picos característicos de la fase cristalina de borato de amonio pierden intensidad. A diferencia de lo observado en la figura 3.1 para los precursores, en los productos de descomposición no se observa la presencia de nitrato de amonio y sí se observa la presencia de carbono grafito.

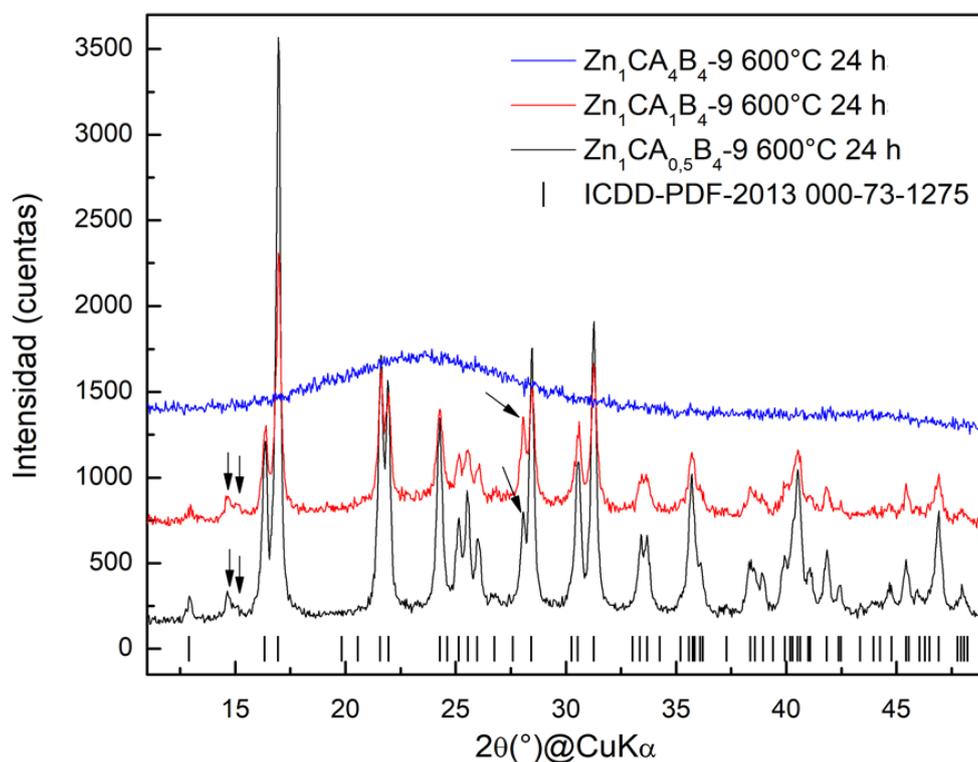


**Figura 3.11.** Diagramas DRX de polvo de las cenizas y productos de recocido a 450 °C por 24 h de los compuestos  $Zn_1CA_{0,5}B_4$  (izquierda) y  $Zn_1CA_1B_4$  (derecha).

En la figura 3.11 se observa que el recocido de las cenizas a 450 °C, da como resultado la pérdida de las fases que contienen amonio y solo permanece la fase mineral del ácido bórico. Esto también se observa en los resultados de los análisis elementales de la muestra (tabla 3.3), en donde el %N cae drásticamente para las estequiometrías  $X=0,5$  hasta 3, mientras que para las fases en donde  $X=4$  o 5, no se observa esta pérdida de nitrógeno, resultado que se condice con lo observado en los diagramas de DRX de polvo, en donde no se observan fases cristalinas con amonio (figura 3.10).

En resumen, tanto como para las cenizas, así como para los productos de recocido a 450 °C, no se forma un borato de zinc con tamaños de partícula nanométricos. En lugar de esto, se logró identificar la forma mineral del ácido bórico como una de las fases cristalinas principales en los diagramas de DRX de polvo obtenidos. Además, el proceso por el cual se pretendía obtener las nuevas fases cristalinas no se pudo corroborar. Los precursores de ácido cítrico se descomponen para forma carbono sólido, en lugar de perderse como dióxido de carbono debido a su combustión. Esto puede deberse a la presencia en altas concentraciones de amonio, el cual actúa como agente reductor.

Debido a que a 400 °C no se observa formación de fases cristalinas de boratos de zinc, se estudió una temperatura de recocido más alta.

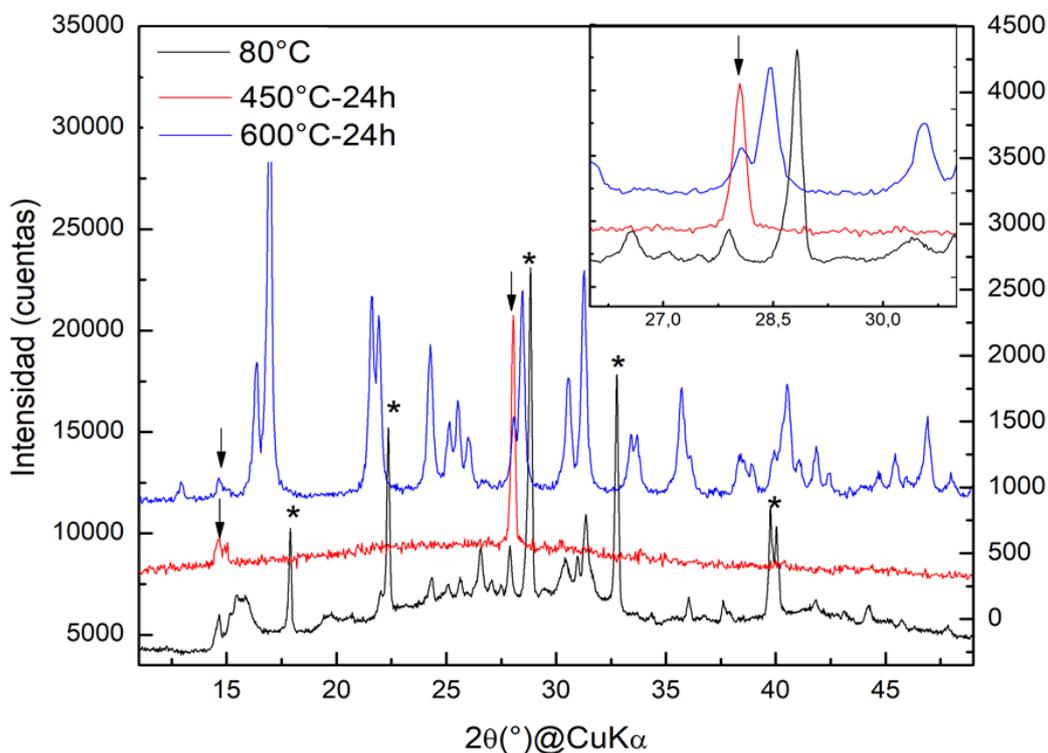


**Figura 3.12.** Diagramas de DRX para muestras  $Zn_1CA_xB_4-600-24hs$ . Los diagramas se han desplazado 500 cuentas por claridad. Con flechas se indican picos que corresponden a la fase cristalina sassolita.

A 600 °C durante 24 horas se obtiene una fase cristalina de boratos de zinc de fórmula química  $ZnB_4O_7$  (Figura 3.12). Además, se observan los picos característicos a la fase mineral del ácido bórico, los cuales presentan un menor número de cuentas a lo observado en las muestras  $Zn_1CA_xB_4$ -Cenizas (Figura 3.10).<sup>90</sup> Esto indica que se requiere una mayor temperatura y tiempo de recocido para que se forme la fase cristalina  $ZnB_4O_7$ . En la figura 3.13 se muestra este efecto con mayor detalle. Para la estequiometría  $Zn_1CA_{0.5}B_4$  se observa que, para el recocido realizado sobre las cenizas a 450 °C por 24 h, solo permanece la fase cristalina mineral del ácido bórico. Mientras que para el recocido sobre las cenizas realizado a 600 °C por 24 h, se observa la formación de la fase ortorrómbica de boratos de zinc,  $ZnB_4O_7$ . Se puede inferir que el recocido a mayor temperatura, favorece una reacción química entre la fase cristalina de ácido bórico y el Zn presente en la muestra, el cual se encuentra como hidróxido de zinc y no como óxido, aunque podría encontrarse también bajo otras formas químicas.<sup>8</sup> Dos de las bandas características del  $Zn(OH)_2$  se observan entre 1000 – 1100  $cm^{-1}$  para las cenizas y recocidos a 450 °C en la figura 3.9.<sup>103</sup> Existe extensa bibliografía en la cual se reporta síntesis al estado sólido de la fase  $ZnB_4O_7$  a partir de óxido de boro o ácido bórico y óxido de zinc a temperaturas mayores a 600 °C. En la

<sup>8</sup> El Zn no se encuentra en forma de óxido, debido a que en los espectros infrarrojo no se detecta la banda ancha e intensa que presenta este compuesto entre 400 y 430  $cm^{-1}$ .

tabla 3.4 extraída de bibliografía se observa el rango de temperaturas en las que ha sido posible obtener la fase ortorrómbica de borato de zinc.<sup>89, 90, 92, 104, 105</sup>



**Figura 3.13.** Diagramas de DRX para el precursor (80°C) y los productos de recocido a 450 y 600 °C por 24 h, para la muestra Zn<sub>1</sub>CA<sub>0.5</sub>B<sub>4</sub>. Con \* se señalizan los picos característicos de la fase cristalina de nitrato de amonio, mientras que con flechas se indican los de la fase de sassolita.

En esta investigación, se puede concluir a partir de los datos presentados que a 600 °C se obtiene la fase ortorrómbica de borato de zinc de fórmula ZnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> por reacción a 600°C entre sassolita e hidróxido de zinc. Existe un reporte de 1963 escrito en alemán por Bauer en el cual se informa la formación de esta fase cristalina a partir de ácido bórico y óxido de zinc.<sup>105</sup>

Para las síntesis Zn<sub>1</sub>CA<sub>x</sub>B<sub>4</sub> no se logró obtener nanopartículas de boratos de zinc por medio de proceso de combustión de ácido cítrico. La evidencia obtenida sugiere que la presencia de amonio en altas concentraciones provoca un medio reductor que evita la combustión completa del ácido cítrico, dejando residuos de carbono en las muestras o también posibles productos de descomposición del ácido cítrico, los cuales pueden actuar como ligando del zinc y podrían actuar como otras fuentes de zinc en la reacción con sassolita.<sup>106</sup> En adición a esto, el zinc puede permanecer en el sistema formando sales amorfas con boratos, las cuales no serían identificadas por DRXP o IR. Dada la fluorescencia presentada por las fases carbonadas presentes, técnicas como espectroscopia Raman, ya empleada por nuestro grupo de investigación, son inaplicables en estos sistemas. Para este sistema, las pérdidas de masa se

condicen con el descenso en el %N en las muestras estudiadas. Se puede inferir que esto es debido a la liberación de gases derivados del nitrógeno, los cuales son procesos de descomposición exotérmicos, sin embargo, para poder corroborar esta hipótesis se debe contar con acceso a técnicas como TGA-GS.

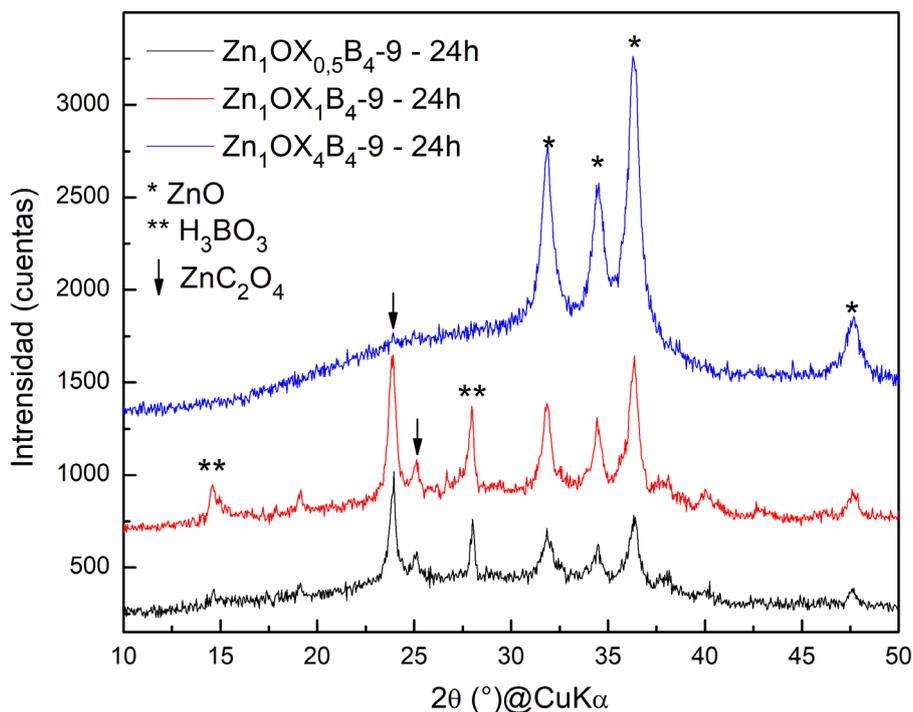
**Tabla 3.4.** Fases cristalinas de boratos de zinc observadas a distintas temperaturas (modificada de A. Whitaker<sup>89</sup>).

Temperature	Composition			
	ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (trace)
850° C	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (trace)	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (trace)
800° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)
750° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)
725° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)
710° C	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major)	—	4ZnO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)
700° C	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)
670° C	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)
640° C	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (only)	—	ZnO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (major) α-3ZnO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (minor)

### 3.3 Conclusiones parciales

A comienzos del capítulo se planteó la síntesis de boratos de zinc mediante síntesis por combustión gel asistida. A partir de los reactivos empleados, era esperable que la combustión del ácido cítrico promovida por nitratos tuviera lugar, provocando elevaciones locales de temperatura que dieran lugar a la formación de fases nanométricas de boratos de zinc. Sin embargo, la evidencia presentada en las secciones anteriores muestra que el ácido cítrico no es el combustible principal del sistema, el cual es reducido a carbono amorfo y cristalino por la alta presencia de amonio, generada por la concentración de amoníaco empleada. Esto provoca que se deben emplear temperaturas superiores a 450 °C para obtener fases cristalinas de boratos de zinc. Estas temperaturas son las reportadas previamente para la síntesis de boratos de zinc

por métodos tradicionales de estado sólido. Por ello, el conocimiento generado en este trabajo no se diferencia de lo ya reportado.



**Figura 3.14.** Diagramas de DRXP para muestras Zn<sub>1</sub>OX<sub>x</sub>B<sub>4</sub>-9. Se observa la formación de fases cristalinas de ZnO y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

También fueron estudiados los sistemas Zn<sub>1</sub>AC<sub>x</sub>B<sub>4</sub>-9 y Zn<sub>1</sub>OX<sub>x</sub>B<sub>4</sub>-9, con el objetivo de observar el efecto del agente orgánico en el sistema. Sin embargo, se observaron resultados similares, en los cuales la formación de la fase cristalina ZnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ocurre a partir de los 600 °C a partir de reacción entre ácido bórico y una fuente de zinc. En la figura 3.14 se muestra parte de estos resultados, en donde se identifica a las fases sassolita, ZnO y oxalato de zinc a 450 °C, que luego por reacción a 600 °C dan lugar a la fase ortorrómbica de borato de zinc. Para el sistema Zn<sub>1</sub>AC<sub>x</sub>B<sub>4</sub>-9 la única fuente de zinc detectada fue ZnO, por lo que la reacción a 600 °C transcurre entre esta fase y sassolita. Por lo que esta metodología de síntesis no representa un cambio significativo respecto a los métodos tradicionales. La fase orgánica se descompone permaneciendo como carbono amorfo y/o cristalino, mientras que la formación de fases cristalinas de boratos de zinc se da a partir de 600 °C mediante una síntesis tradicional de estado sólido.

Estos resultados promovieron la búsqueda de nuevas metodologías de síntesis y es aquí donde surge la alternativa de emplear síntesis asistidas por micelas reversas. Esta temática se aborda en los siguientes capítulos.

# CAPÍTULO 4

## Síntesis de nanopartículas asistida por micelas reversas: Introducción general

### 4.1 Antecedentes

Las micelas reversas (MRs) son conocidas desde principios de 1940, sin embargo, no fue hasta 1982 cuando se emplearon estos sistemas como micro-nano contenedores para reacciones químicas.<sup>107, 108</sup> En 1943 dos investigadores de la Universidad de Cambridge publicaron un artículo titulado “Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle” en la revista Nature. En el mencionado artículo, los investigadores describieron por primera vez una micela reversa como un sistema homogéneo, a nivel macroscópico, formado por gotas de agua dispersas en aceite. Se emplearon un jabón y un alcohol para estabilizar el sistema y permitir la dispersión de las gotas de agua (figura 4.1).

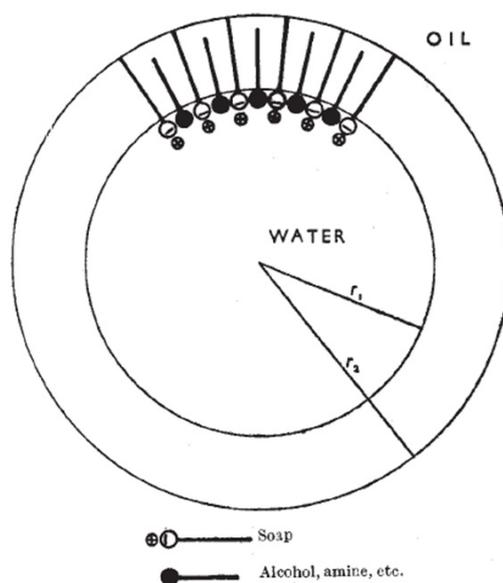
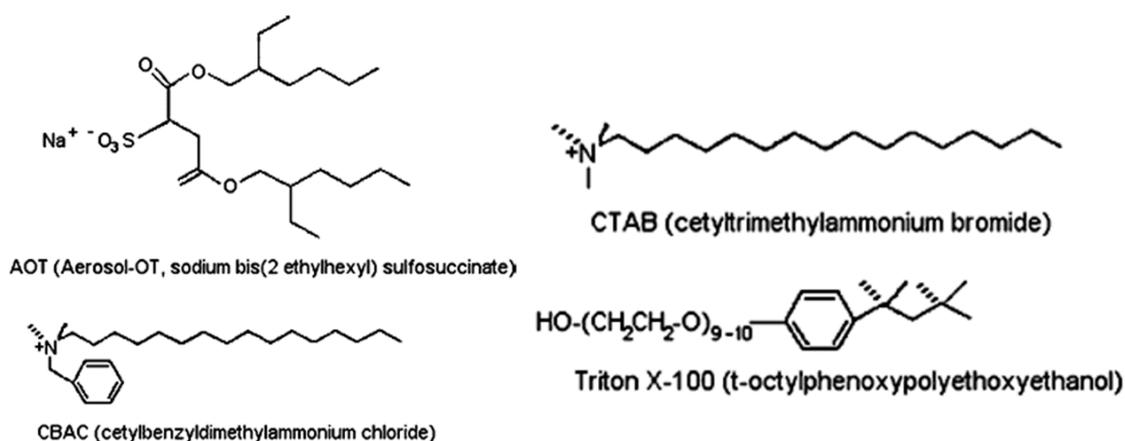


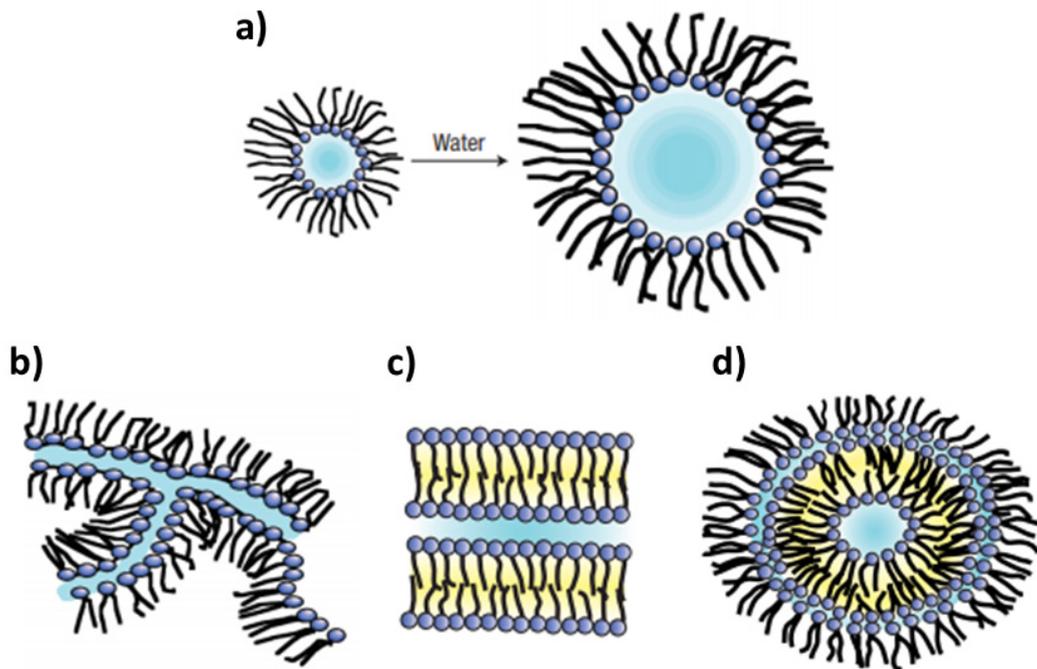
Figura 4.1. Esquema de una micela reversa.<sup>107</sup>

Desde entonces, se ha investigado ampliamente en este campo, permitiendo una mejor comprensión de los sistemas. Una microemulsión ( $\mu E$ ) es una dispersión termodinámicamente estable de dos fluidos inmiscibles, por ejemplo, agua y hexano. El sistema es estabilizado por el uso de un agente surfactante, el cual se caracteriza por ser una molécula anfifílica. Uno de los más empleados es el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, por sus siglas en inglés, en la figura 4.2 se presentan los más empleados). Además, se utiliza un cosurfactante, comúnmente un alcohol de cadena larga (1-pentanol, 1-octanol, etc.). Este último no es estrictamente necesario a la hora de formar una emulsión, pero cumple un rol fundamental en la estabilización de micelas formadas con surfactantes polares, ya que, al situarse entre moléculas de surfactante, reduce la repulsión electrostática entre las cabezas polares y permite un mayor volumen de agua disponible en el centro de la micela.<sup>109</sup> De lo anterior se puede concluir que una microemulsión de agua en aceite (w/o, por sus siglas en inglés) es una dispersión de gotas de agua en una fase no polar, asistida por un surfactante.

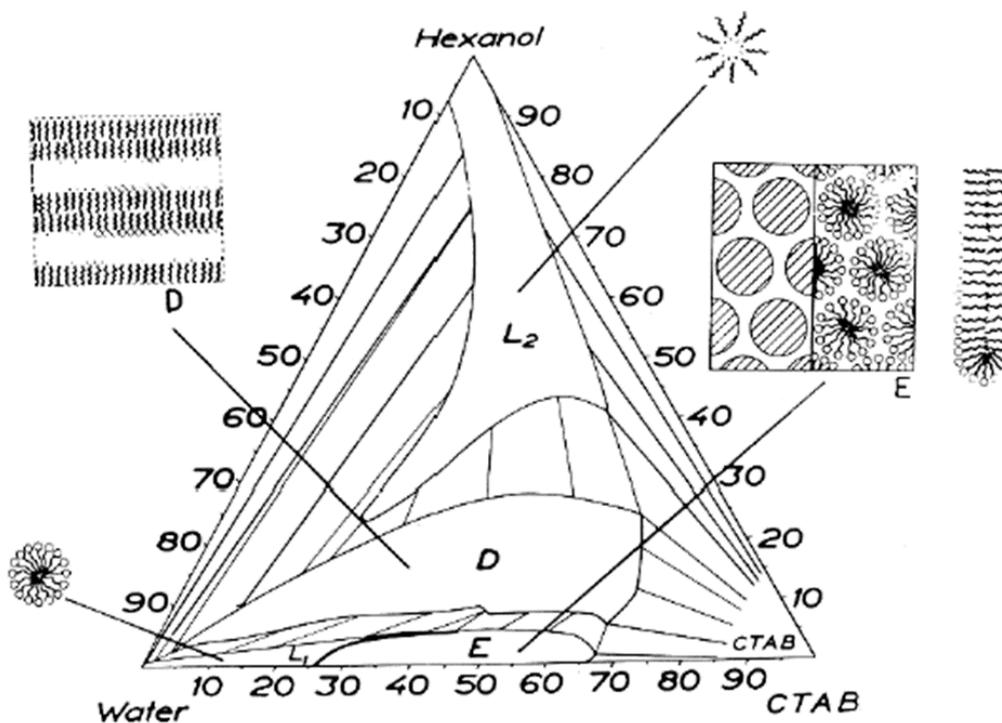


**Figura 4.2.** Representación de las estructuras de los surfactantes ampliamente utilizados. Estos se pueden clasificar en tres tipos, catiónicos (CTAB), aniónicos (AOT) y no-iónico (Triton X-100).

El ordenamiento de las moléculas de surfactante para que ambos líquidos inmiscibles permanezcan en compartimientos separados, es un proceso termodinámicamente favorable.<sup>110</sup> Este proceso de autoensamblado da lugar a diversas estructuras a nivel microscópico, algunas de ellas se muestran en la figura 4.3. Para este tipo de sistemas también existen diagramas de fases de tres componentes tabulados que permiten comprender que ocurre a nivel microscópico (Figura 4.4).



**Figura 4.3.** Posibles estructuras adoptadas por los sistemas de emulsiones w/o: a) micela esférica, b) cilindros interconectados, c) sistema laminar de bicapas y d) sistema micela esférica multicapas.



**Figura 4.4.** Diagrama de fase experimental para el sistema agua, hexanol, CTAB.<sup>111</sup>

En la región  $L_2$  del diagrama de fases de la figura 4.4 se observa que predomina la formación de MRs w/o. Este tipo de micelas tienden a adoptar una geometría esférica debido a la minimización de energía de superficie. Además de este tipo de estructuras, en una

microemulsión pueden existir otras. Por ejemplo, para una emulsión con las concentraciones correspondientes a la zona D, se forma una estructura de bicapas análoga a la bicapa lipídica en membranas celulares. La zona E se corresponde a la formación de micelas o/w o también llamadas “micelas tradicionales”. La estructura adoptada por el sistema dependerá en gran medida del balance entre las interacciones electrostáticas y apolares correspondientes al surfactante, así como la relación de masas cada componente.

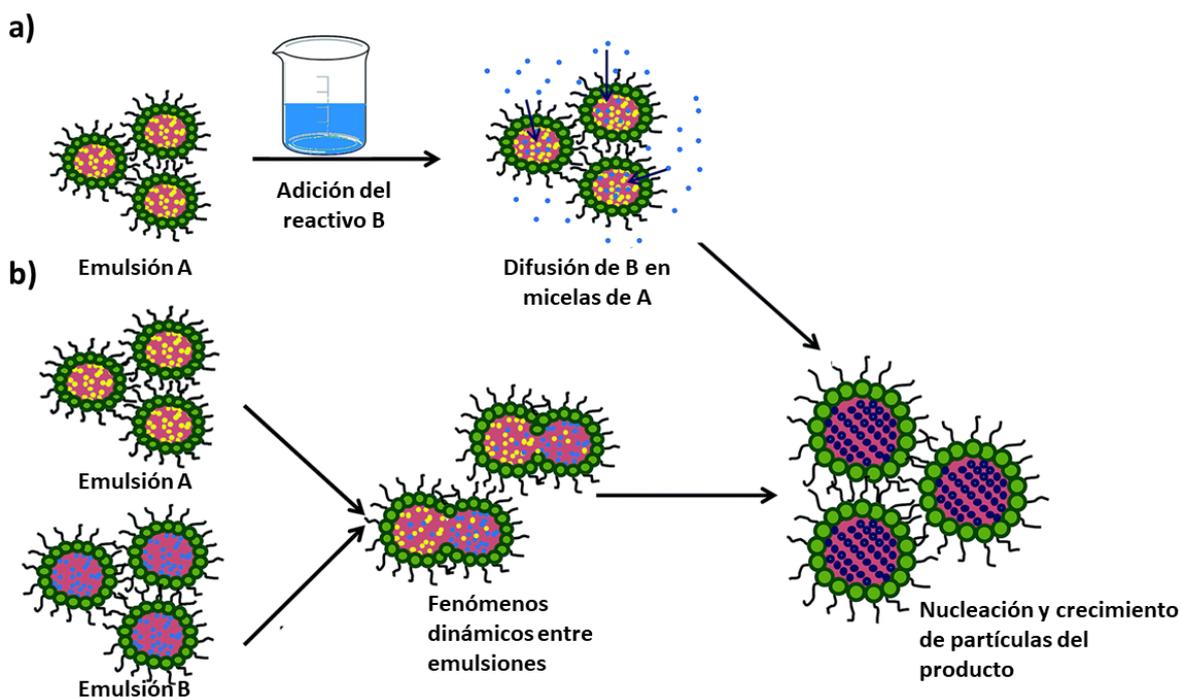
Los sistemas de micelas reversas están sometidos intrínsecamente a una constante colisión de las gotas de agua que los componen debido al movimiento browniano. Esto implica que estos sistemas son dinámicos por naturaleza e incluso cambios en la estructura de las micelas ocurren debido a las constantes colisiones. Este escenario ofrece la posibilidad de llevar a cabo reacciones químicas dentro de estas gotas de agua. Por esta razón, estos sistemas pueden verse como microreactores acuosos, ideales para llevar a cabo reacciones en solución que limiten el crecimiento y definan la morfología de partículas de los productos formados mediante un efecto plantilla.<sup>112</sup> En 1982 Boutonnet y colaboradores fueron los primeros en desarrollar esta idea, sintetizando poblaciones monodispersas de partículas de Pt, Pd, Rh e Ir de tamaños entre 3 y 5 nm. Desde entonces, la síntesis de materiales empleando microemulsiones de agua en aceite (w/o) ha crecido exponencialmente. Actualmente existen 3988 referencias bibliográficas conteniendo como palabras clave “nanopartículas”, “síntesis” y “microemulsión” (fuente: Sci Finder 2019). Incluso se han escrito numerosos *reviews* sobre la temática que recopilan los avances hasta la fecha.<sup>42, 113-115</sup>

En 2006, J. Eastoe y colaboradores<sup>113</sup> realizaron una recopilación de los compuestos existentes sintetizados empleando micelas reversas desde los comienzos de la metodología. La mayoría de reportes fueron de nanopartículas de metales<sup>108</sup>, aleaciones<sup>116</sup> e incluso óxidos<sup>117, 118</sup> y sulfuros<sup>119</sup> simples o mixtos, todos ellos de gran importancia tecnológica. Además, existen reportes de compuestos inorgánicos sencillos, tales como fosfatos<sup>120, 121</sup>, carbonatos<sup>122, 123</sup> y sulfatos.<sup>124, 125</sup>

Dada la naturaleza de estos compuestos, el material en *bulk* puede ser obtenido en el laboratorio por el método de co-precipitación. Este método es de fácil uso y se basa en la mezcla de sales solubles de los iones que componen al producto final, por ejemplo, se suele emplear nitrato de zinc y sulfuro de sodio para obtener sulfuro de zinc, el cual tiene una  $k_{ps}$  muy pequeña y una cinética de nucleación y crecimiento muy alta. Sin embargo, en las últimas décadas el avance de la nanotecnología hace que sea importante obtener compuestos químicos con un tamaño y forma controlada, ya que esto puede influir en las propiedades del material, diferentes a las que presenta el *bulk*. Por esta razón es que valiéndose de su efecto plantilla, se emplea el

método de micelas reversas como una potente alternativa para obtener partículas de tamaños nanométricos y morfología homogénea.<sup>126, 127</sup>

Existen dos formas de preparar compuestos nanoestructurados a través de micelas reversas llamados “microemulsión única” y “microemulsiones múltiples” (del inglés: single-microemulsion and multi-microemulsion).<sup>128, 129</sup> En la figura 4.5 se muestran esquemáticamente estas dos rutas.



**Figura 4.5.** Esquema de rutas de síntesis a través de micelas reversas, a) emulsión única y b) emulsiones múltiples.

El método de microemulsión única presenta la desventaja principal que el reactivo B ingresa de forma diferencial a las micelas, siendo relevante su constante de difusión y características tales como lipofilia e hidrofilia, causando entre otros problemas, un gradiente no homogéneo de concentración. Además, todos los reactivos no cuentan con el mismo entorno químico, por lo que las interacciones se ven afectadas, e incluso la estabilidad de las micelas puede verse comprometida. De forma de superar estos problemas basados en inhomogeneidades del sistema, el enfoque de emulsiones múltiples emplea microemulsiones de la misma relación entre fase continua, dispersa, surfactante y cosurfactante, de forma que el tamaño y forma de micelas sea similar en ambos sistemas (emulsiones A y B, figura 4.5b). Durante el mezclado de ambas emulsiones juegan un papel fundamental los fenómenos dinámicos a los que las gotas de agua se ven sometidos. Las colisiones y coalescencia de micelas favorecen el intercambio de su contenido, lográndose así entornos de reacción homogéneos.

Posteriormente, la formación del producto depende de los efectos termodinámicos y/o cinéticos asociados a su nucleación y crecimiento. Se ha encontrado que el enfoque de multi-emulsiones favorece la formación de partículas de menor tamaño. Por otro lado, se reportó que para la vía de microemulsión única, la distribución de tamaños presenta una forma Gaussiana, mientras que para el enfoque de doble-emulsión las distribuciones son bimodales.<sup>128, 129</sup> Son pocos los trabajos en donde se reporta un entendimiento y comprensión del control en el tamaño y morfología de las partículas obtenidas. Por ejemplo, Pileni y colaboradores, reportaron en el año 2006 la síntesis de nanopartículas de oro y plata, atribuyendo un cambio en la morfología obtenida a la adsorción del surfactante sobre la superficie de las partículas en crecimiento.<sup>40</sup> Es por esta razón que esta metodología sigue siendo en parte “ensayo y error”, introduciéndose varias modificaciones a lo largo de los años a los enfoques esquematizados en figura 4.5. Por ejemplo, la introducción de cationes metálicos como contraiones de surfactantes iónicos.<sup>130, 131</sup> Todas estas metodologías han funcionado para materiales que se obtienen a partir de sales sencillas de sus componentes, sin embargo, existen pocos trabajos en donde se reportan avances en cuanto a la síntesis de compuestos más complejos, que requieren condiciones exigentes, como los relacionados a la química de coordinación.<sup>132, 133</sup> Para este campo de estudio es fundamental el control de variables tales como pH, disponibilidad de ligandos y del metal objetivo. Incluso muchas veces las metodologías de cristalización son inaplicables en micelas reversas, por ejemplo, evaporación de solventes, altas temperaturas, precipitación por agregado de un segundo solvente, entre otras. Esto plantea un desafío para el tipo de reacciones que pueden llevarse a cabo en sistemas basados en microemulsiones (esta temática será abordada en la sección 4.2). Es por esta razón que uno de los mayores problemas respecto a la obtención de materiales asistida por microemulsiones de micelas reversas, es el efecto que presentan los reactivos y productos sobre la estabilidad de ellas. Muchos autores concuerdan en que los dos parámetros más importantes a la hora de mantener esta estabilidad micelar son la concentración iónica y el parámetro  $w$ .<sup>42, 134-137</sup> El parámetro  $w$  se define como la relación molar entre agua y surfactante según la ecuación 4.1.

$$W = \frac{\text{moles agua}}{\text{moles surfactante}} \quad (4.1)$$

Existen diversas especulaciones respecto al efecto de la concentración de las especies iónicas y cómo estas afectarían la estabilidad de la microemulsión. Sin embargo, a pesar de que algunos autores sostienen que una mayor concentración salina favorecería la estabilidad debido

a contrarrestar la repulsión iónica entre moléculas de surfactante, otros han reportado que el límite de concentración para especies iónicas se encuentra en el entorno de 0,4 M.<sup>138</sup>

La influencia del contenido de agua en micelas y por ende el parámetro  $w$ , también ha sido estudiada.<sup>137, 139-144</sup> Los autores han llegado a la conclusión que existe el límite para el cual un sistema de microemulsiones tiene una transición del régimen de micelas reversas a micelas convencionales, e incluso llegando a la ruptura de la emulsión y posterior separación de fases. Se ha encontrado también que el volumen de gota de la fase acuosa, aumenta al aumentar el parámetro  $w$  y esto se ha relacionado con el tamaño de partícula obtenido. Por esta razón, se ha definido al parámetro  $\phi$  como la fracción de volumen de la fase dispersa según la ecuación 4.2:

$$r = \frac{(4,98 \times 10^3) \phi}{A_s S} \quad (4.2)$$

donde  $A_s$  es el área ocupada por el surfactante en la gota,  $S$  es la concentración de surfactante en la gota y  $r$  el radio de gota. Esta ecuación es válida para ambos tipos de micelas,  $w/o$  o  $o/w$ . Estos parámetros son cruciales a la hora de definir un sistema de trabajo de micelas reversas y puede concluirse que son universales para sistemas en régimen de micelas reversas. En este punto es preciso recalcar la dificultad de trabajar con estos enfoques de síntesis y todo se resume a la capacidad de adaptar esta metodología a la naturaleza de los reactivos y productos con los que se prevé trabajar.

En resumen, más allá de la identidad del surfactante, el solvente orgánico que compone la fase continua, el cosurfactante y los reactivos, hay otras condiciones fundamentales como:

- ❖ las características de la interfase agua/surfactante/fase continua (también llamada “film del surfactante”)<sup>145</sup>
- ❖ la concentración intramicelar de reactivos
- ❖ pH
- ❖ la secuencia de agregado de reactivos al sistema
- ❖ el empleo de un sistema de emulsión única o múltiple
- ❖ el parámetro  $W$
- ❖ intensidad y mecanismo de agitación
- ❖ el método de separación de las partículas formadas
- ❖ pureza de los reactivos empleados
- ❖ la temperatura de trabajo.

## 4.2 Micelas reversas en la síntesis de compuestos de coordinación

Crans y colaboradores<sup>132</sup>, en su trabajo titulado “Impact of confinement and interfaces on coordination chemistry: Using oxovanadate reactions and proton transfer reactions as probes in reverse micelles”, fueron optimistas en cuanto a la aplicabilidad de estos sistemas, mencionando que como la estabilidad termodinámica y cinética de los compuestos de coordinación dependen en alto grado del ambiente químico y las microemulsiones ofrecen un ambiente único, estas pueden repercutir en la química de estos compuestos de una manera nunca antes vista. Por ejemplo, como estos sistemas cuentan con un solvente hidrofóbico, un surfactante anfifílico y un medio acuoso, un soluto cualquiera, ya sea metal o ligando, pueden difundir e interactuar de maneras completamente diferentes a como lo hacen en un medio acuoso convencional, por lo que el centro metálico cuenta con una amplia gama de posibilidades para completar su esfera de coordinación, abriendo puertas a una química completamente desconocida. Específicamente en este trabajo se reporta un incremento en la polimerización de vanadatos en el interior de micelas reversas, respecto a aquellas soluciones acuosas de igual concentración. En relación a los diferentes modos de coordinación y posibilidades que ofrece un ambiente de microemulsiones, Ellis y colaboradores<sup>133</sup> años más tarde, reportaron un estudio sistemático sobre entornos de coordinación para cationes lantánidos (Ln). En este trabajo se demuestra que el surfactante usado juega un rol clave como agente quelante de los cationes Ln(III). En adición a estos estudios, es importante mencionar que en 2011, Blach y colaboradores realizaron un estudio sobre compuestos de coordinación de cobre.<sup>146</sup> En este trabajo se investigó cómo el surfactante y el contenido de agua en las micelas reversas es clave en la predominancia de especies complejas en solución. En este caso, el catión complejo  $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$  puede formar parte de dos complejos diferentes en solución, dependiendo del solvente y de los aniones presentes, así como de la competencia entre ellos por los sitios de coordinación (figura 4.6).<sup>h</sup>



**Figura 4.6.** Especies que forma el catión complejo  $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$  en solución en presencia de solventes o aniones, la especie I (izquierda) de fórmula  $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{solv})_2]^+$  y especie II (derecha) de fórmula  $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{X})]$ .

<sup>h</sup> (tmen) = N,N,N',N''-tetrametiletilenediamina  
(acac) = acetilacetato

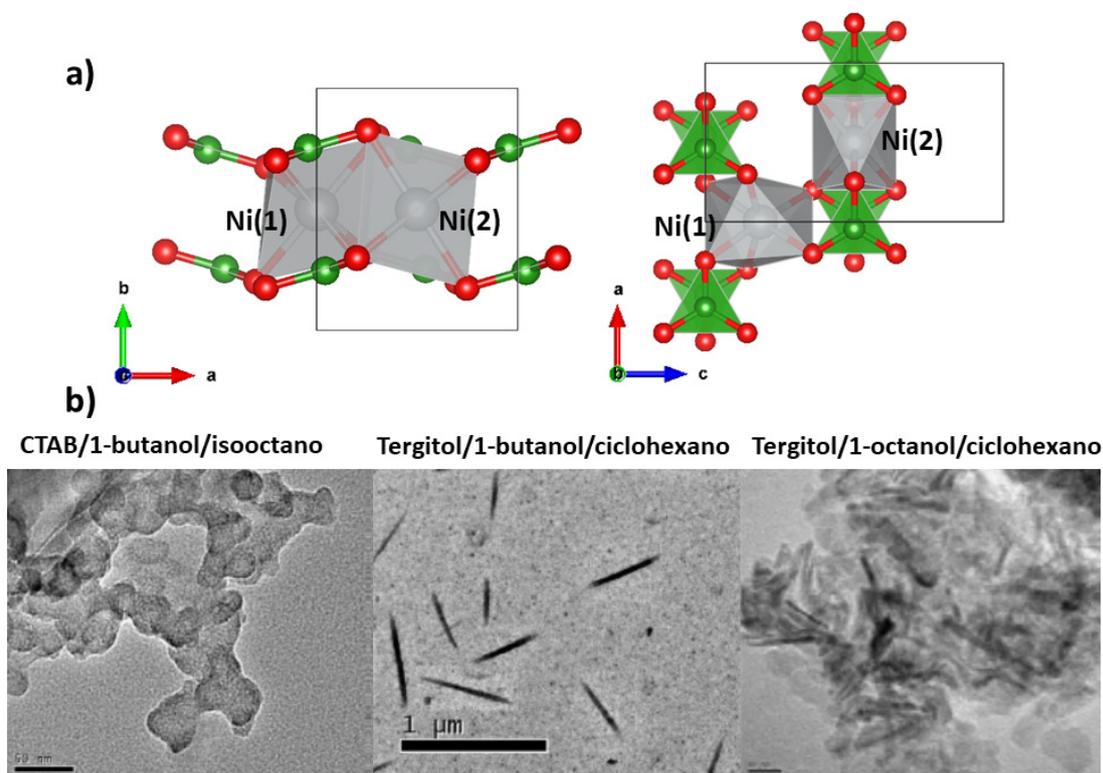
Se encontró que, para concentraciones de agua muy pequeñas en las micelas reversas, el solvente es incapaz de coordinar al catión cobre(II) y predomina la especie II, mientras que la transición a la especie I se da a mayores concentraciones de agua. Sin embargo, la naturaleza del surfactante es crucial, ya que este puede aumentar la capacidad de coordinación de las moléculas de agua presentes o desfavorecerla, dependiendo de la fuerza de su interacción con ellas. En 2002, J.J. Rack y colaboradores describieron las posibles interacciones del complejo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  en presencia de diferentes surfactantes, pero más allá de los resultados obtenidos, es importante resaltar que el complejo catiónico permaneció estable en el ambiente acuoso proporcionado por la microemulsión.<sup>i</sup> Trabajos más recientes han reportado la síntesis de MOFs (del inglés, *metal organic frameworks*) en el interior de micelas reversas.<sup>147-149</sup> Por esta razón, la síntesis de compuestos de coordinación con tamaños de partículas nanométricos empleando micelas reversas es un campo de investigación que requiere una mayor atención.

En nuestros trabajos previos, hemos reportado la síntesis de nuevos compuestos de coordinación de boratos de zinc.<sup>13, 14</sup> Es por esto que, los resultados hasta ahora descritos son alentadores en el empleo de esta metodología de síntesis para obtener boratos de zinc nanoestructurados. Además, existe un único reporte hasta el momento respecto a la obtención de un borato de metal empleando micelas reversas, por lo cual obtener un borato de zinc mediante esta metodología sería un gran avance para este campo de estudio. En 2010, Menaka y colaboradores reportaron la síntesis del compuesto  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  (previamente obtenido por síntesis al estado sólido<sup>150, 151</sup>) mediante el uso de micelas reversas, obteniendo tamaños de partícula de aprox. 25 nm y forma esférica.<sup>152</sup> En este trabajo los investigadores emplearon un sistema de microemulsiones formado por CTAB, 1-butanol e isooctano. En un trabajo posterior, el mismo autor reportó la síntesis del mismo compuesto con morfología controlada. Así, se obtuvieron NPs tipo huso para el sistema Tergitol, 1-butanol y ciclohexano, mientras que para el sistema Tergitol, 1-octanol y ciclohexano se obtuvieron NPs tipo varilla (figura 4.7).<sup>153</sup> El método de síntesis empleado fue el de doble-emulsión, en donde se utilizó una microemulsión de catión  $\text{Ni}^{2+}$  y una de  $\text{NaBH}_4$ . Mediante una reacción redox entre el borohidruro de sodio y agua, se obtiene hidrógeno y anión borato  $\text{BO}_2^-$ , que por posteriores reacciones se termina obteniendo el compuesto  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ . Este borato de simetría ortorrómbica presenta dos átomos de níquel no equivalentes, Ni(1) y Ni(2) en la figura 4.7a, en entornos de coordinación

---

<sup>i</sup> (bpy) = 2,2'-bipiridina

octaédricos levemente distorsionados. A su vez, la estructura se compone por aniones  $\text{BO}_3^{3-}$  de geometría trigonal plana.



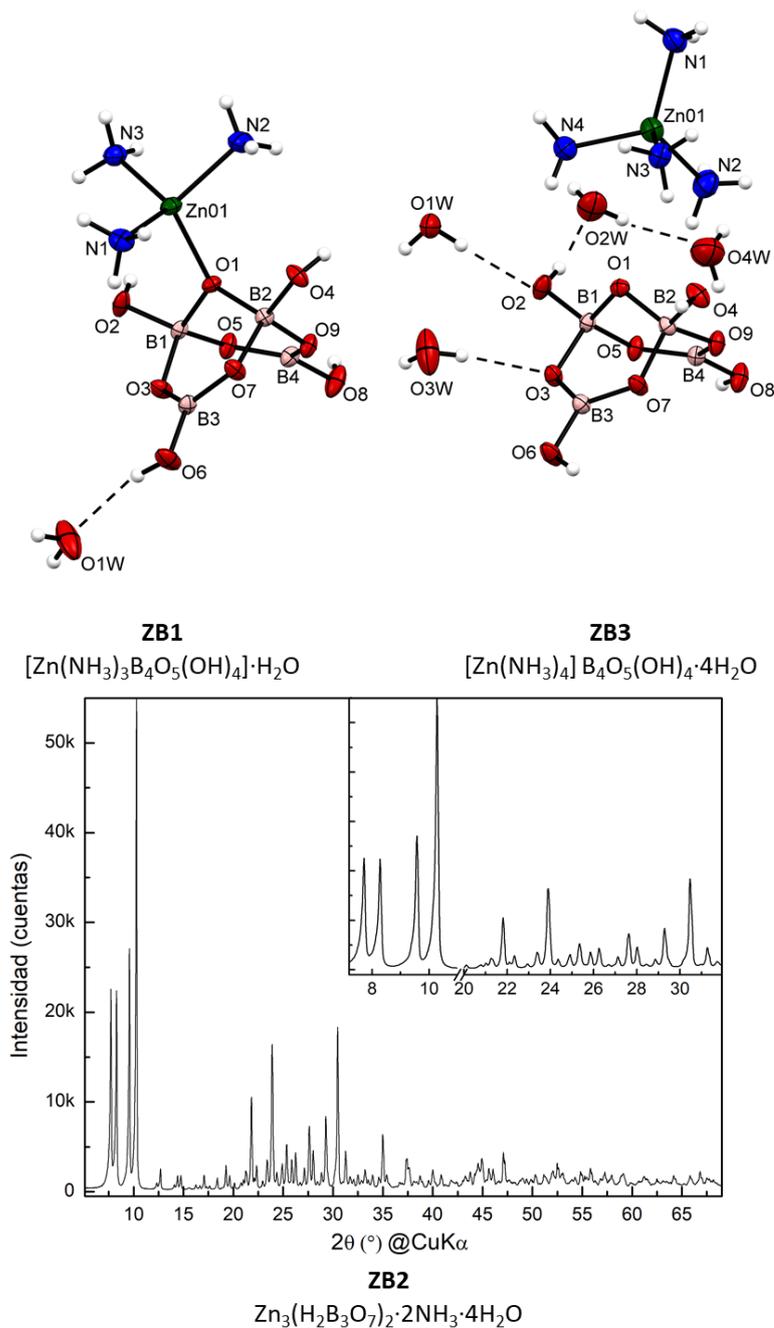
**Figura 4.7.** a) vista desde distintos ejes cristalográficos de los dos octaedros diferentes que componen la estructura cristalina de  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  y b) imágenes TEM de partículas del compuesto  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  con distinta morfología según el sistema de microemulsiones de síntesis.

A partir de dichos trabajos se puede concluir que el surfactante influye de forma notable en la morfología de partícula obtenida para estos sistemas. Sin tener en cuenta el cambio de la fase continua (isooctano y ciclohexano), el cambiar de un surfactante catiónico como el CTAB a uno no-iónico como el Tergitol, para un mismo cosurfactante (1-butanol), se obtienen partículas con morfología de huso en lugar de esferas. Mientras que con cambiar solo el cosurfactante de 1-butanol a 1-octanol en el sistema compuesto además por Tergitol y ciclohexano, se obtienen partículas con morfología tipo varilla.

### 4.3 Potenciales boratos de zinc a ser sintetizados en micelas reversas.

El método de síntesis de micelas reversas puede ser considerado un método de baja temperatura, por lo que, al ser también un método en solución, hace que sea posible la síntesis de boratos de zinc obtenidos en *bulk* en esas condiciones. Por esta razón, esta metodología permitiría la síntesis de los aminoboratos de zinc reportados en el artículo publicado por nuestro grupo de investigación y titulado “*Synthesis, structural characterization and scalable*

*preparation of new amino-zinc borates*".<sup>14</sup> En la sección 1.2.2 se discutió brevemente acerca de la estructuras presentadas por dos de ellos, las cuales fueron resultas por difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, también se aisló una nueva fase cristalina en forma de polvo policristalino, para la cual fue posible el indizado de la celda unidad y determinación de posibles simetrías, además del planteo de una fórmula química. Estos compuestos presentan las fórmulas químicas  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**ZB1**),  $\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{B}_3\text{O}_7)_2\cdot 2\text{NH}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**ZB2**) y  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**ZB3**). Los resultados se resumen en la figura 4.8.



**Figura 4.8.** Aminoboratos de zinc reportados por nuestro grupo de investigación.

En una síntesis típica en solución acuosa de estos compuestos, se emplean 0,037 mol de una fuente de  $Zn^{2+}$  (ZnO o nitrato de zinc), 0,148 mol  $H_3BO_3$  y 0,296 mol  $NH_3$  (18 mL, 28%) en 32 mL de agua destilada. Luego de 24 horas de agitación se obtiene una mezcla de **ZB1** y **ZB2**, con un rendimiento global de 75%. Estos compuestos son potenciales productos en una síntesis en régimen de micelas reversa. Como se verá en los siguientes capítulos, la fase cristalina **ZB2** será la principal obtenida en este régimen. En la figura 4.8 se observa el diagrama de DRX de polvo de este compuesto, en donde se reconocen entre 7 y 11°, 4 picos característicos de esta fase, los cuales serán un importante indicador de la presencia de **ZB2** en muestras de boratos de zinc obtenidos en estas condiciones. Esta fase cristalina fue indizada exitosamente y la simetría de celda más probable es romboédrica, con parámetros de celda  $a = 36.78076(6) \text{ \AA}$  y  $b = 12.20052(3) \text{ \AA}$ .

#### 4.4 Objetivos específicos

Empleando la metodología de micelas reversas como nanoreactores acuosos, se plantea como principal objetivo el estudio de estos sistemas y su aplicación en la síntesis de boratos de zinc. Se pretende adaptar la metodología de síntesis optimizada en solución acuosa reportada en nuestros trabajos previos.<sup>13, 14</sup> Para este nuevo método se empleará nitrato de zinc,  $Zn(NO_3)_2$ , en lugar de ZnO, por razones de solubilidad. El objetivo principal es obtener nanopartículas de las fases de aminoboratos de zinc **ZB1**, **ZB2** y/o **ZB3**. Se prevé estudiar el comportamiento de estas síntesis en sistemas compuestos por agua, hexano y CTAB y distintos cosurfactantes como: isopropanol, 1-pentanol y 1-octanol. Para estos sistemas se intentará:

- ❖ Desarrollar una metodología experimental que pueda ser aplicada a sistemas de boratos de zinc
- ❖ Comprender cuales son las variables que permiten obtener un régimen de micelas reversas
- ❖ Su comportamiento en ausencia de reactivos (comprobar régimen de micelas reversas)
- ❖ Comprender su comportamiento al interactuar con los reactivos en solución (¿el régimen de micelas reversas es estable?)
- ❖ Optimización del proceso en búsqueda de conseguir en régimen de micelas reversas
- ❖ Influencia del cosurfactante en las fases cristalinas formadas y su tamaño y morfología

Si esta metodología resulta exitosa, se pretende estudiar la actividad microbiológica de estos compuestos y determinar si existe una relación actividad-tamaño de partícula o actividad-estructura.

---

---

# CAPÍTULO 5

---

---

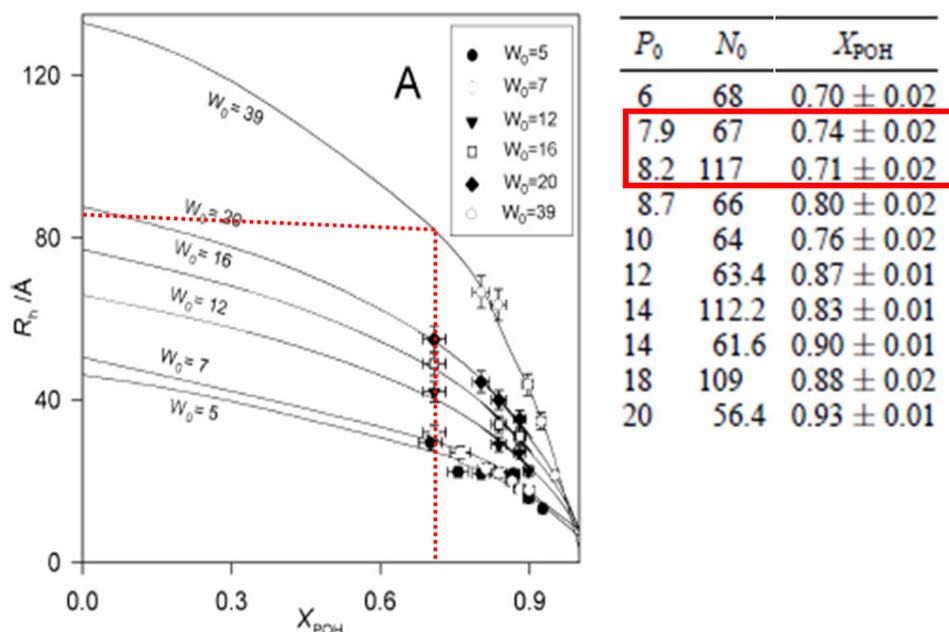
## Metodología y síntesis de nanopartículas de boratos de zinc empleando micelas reversas

### 5.1 Metodología de síntesis de boratos de zinc empleando micelas reversas

Palazzo, Giustini y colaboradores estudiaron ampliamente sistemas conformados por hexano como fase continua ( $C_6$ ), CTAB como surfactante, 1-pentanol como cosurfactante ( $C_5OH$ ) y agua como fase dispersa. Estos sistemas son de los más comunes que se emplean en síntesis inorgánicas.<sup>42, 154</sup> En la figura 5.1 se muestra de forma resumida uno de los resultados más importantes para nuestra investigación, obtenidos por Palazzo en el 2003. Estos pueden servir como punto de partida para la indagación en una nueva metodología de síntesis aplicada a boratos de zinc.

En la figura 5.1 se puede ver que, para los mayores volúmenes de agua estudiados ( $W_0$  más grandes) que permiten la formación de micelas reversas, el tamaño de las micelas formadas es superior a 8 nm. Es por esta razón que a partir de estos resultados y considerando el volumen de agua para lograr un mayor rendimiento en la síntesis de boratos de zinc, trabajar en las condiciones marcadas en rojo en figura 5.1, parece ser la mejor opción de partida, debido a que mayores volúmenes de agua, permitirían mayor cantidad de producto obtenido. Los estudios realizados por estos autores respecto al sistema conformado por  $C_6$ , agua,  $C_5OH$  y CTAB han sido varios a lo largo de los años, generando una amplia biblioteca de información, por lo que ofrece un respaldo muy importante a la hora de elegir este sistema como base para la síntesis de nanopartículas. Los valores de  $P_0$  y  $N_0$  resaltados en la figura 5.1 ofrecen la posibilidad de trabajar con mayores valores de  $W_0$  y por ende, con mayores volúmenes de agua, permitiendo realizar síntesis en donde se espere mayor cantidad de sólido obtenido. Por ejemplo, valores de  $W_0=40$ ,  $P_0=8$  y  $N_0=60$ , implican que para 3,6 gramos de CTAB, se empleen aproximadamente 7 mL de agua, 9 mL de  $C_5OH$  y 80 mL de  $C_6$ . Esto da cuenta que, para una síntesis de un volumen total de 100 mL, solo se pueden emplear 7 mL de agua. Este dato cobrará más relevancia en los párrafos

siguientes, donde se explica la adaptación de una síntesis de boratos de zinc a estas condiciones iniciales.



**Figura 5.1.** Radio de micelas según composición del sistema CTAB, agua, 1-pentanol y hexano.  $X_{POH}$  refiere a la fracción de moléculas de cosurfactante que forman parte de film que conforma las micelas.  $P_0$  y  $N_0$  son las relaciones molares entre cosurfactante y fase continua respecto al surfactante.

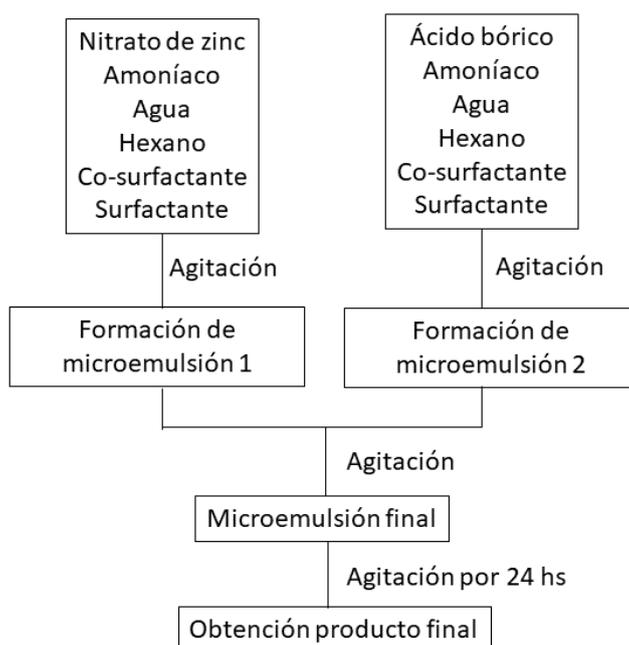
Las mejores condiciones de síntesis para los compuestos **ZB1** y **ZB2** implican las siguientes características:  $[Zn^{2+}] = 0,74$  M,  $[H_3BO_3] = 2,96$  M,  $[NH_3] = 5,92$  M. Estas concentraciones son extremadamente altas para poder ser replicadas en sistemas de micelas reversas. Como se mencionó en el capítulo anterior, las microemulsiones no soportan una fuerza iónica alta y tienden a colapsar, separándose el sistema en fases. Para la síntesis en este tipo de sistemas, normalmente las concentraciones empleadas no superan 0,4 – 0,5 M.<sup>42</sup>

Teniendo en cuenta los aspectos mencionados en el párrafo anterior, en conjuntos con los resultados presentados para el sistema  $C_6$ , agua,  $C_5OH$  y CTAB, las condiciones iniciales a partir de las cuales se realizarán modificaciones en busca de las mejores condiciones de síntesis, presentan las siguientes características  $[Zn^{2+}] \cong 0,3$  M y  $[H_3BO_3] \cong 1,2$  M,  $[NH_3] = 2,4$  M,  $W_0=40$ ,  $P_0=8$  y  $N_0=60$ . Para este sistema son esperables bajos rendimientos globales, debido a que éste disminuye al disminuir la concentración de amoníaco.<sup>14</sup>

Teniendo en cuenta que existe sólo 1 reporte en bibliografía para un sistema similar, para el cual la metodología experimental no se encuentra reportada en gran detalle (discutido en sección 4.2), es importante entonces realizar un estudio en profundidad para optimizar una

metodología experimental. Para cada una de las siguientes rutas estudiadas, se eligió una o dos condiciones de síntesis, debido a que la optimización del proceso global involucra el estudio de varias variables. Por ejemplo, el orden de agregado de los reactivos, agitación magnética, tiempos de síntesis, separación y lavados del sólido obtenido. Estas variables fueron estudiadas en profundidad para cada una de las rutas de síntesis propuestas y a continuación se resumen los aspectos más importantes.

Las rutas de síntesis planteadas inicialmente se basan en diferentes enfoques. Específicamente, fueron empleadas tres rutas diferentes, dos de ellas basadas en las metodologías de emulsión simple y doble, y una tercera basada en una metodología de emulsión simple modificada. A continuación, se describen las tres rutas con mayor detalle, haciendo énfasis en las ventajas y desventajas de cada una de ellas. Es importante resaltar que el objetivo de estudiar estas rutas de síntesis es comprender como el estado inicial del sistema puede afectar el resultado final, en búsqueda de un proceso estándar que contemple las mejores condiciones de síntesis para luego poder estudiar otras variables tales como la variación del surfactante.



**Esquema 5.1.** Ruta 1 empleada para la obtención de ZBs en micelas reversas.

La ruta 1 presentada en el esquema 5.1, puede clasificarse como una ruta de doble emulsión. En 1 se pretende la formación de dos microemulsiones con características similares. Ambas contienen la misma o similar proporción de surfactante, cosurfactante, fase dispersa y

fase continua. En la tabla 5.1 se resumen las condiciones de síntesis en las cuales se utilizó esta ruta.

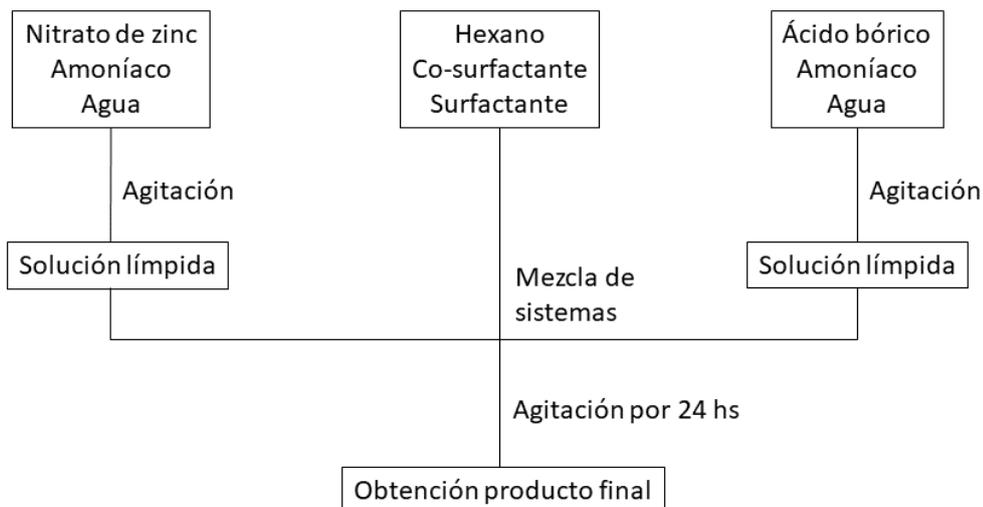
**Tabla 5.1.** Condiciones para las cuales se estudió la ruta 1. Para estas síntesis los valores finales de  $W_0$ ,  $P_0$  y  $N_0$  son 40, 8 y 60 respectivamente. El valor de  $[Zn^{2+}]$  en síntesis 1 vale 0,3 M y en síntesis 2 vale 0,05 M.

Síntesis	$\mu E$	Surfactante	Cosurfactante	Fase continua	Fase dispersa	Reactivos		
		CTAB / g	1-pentanol / mL	Hexano / mL	Agua / mL	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / g (mol)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / g (mol)	NH <sub>3</sub> / mL (mol)
1	1	1,80	4,70	40,00	3,50	0,66 (2,2x10 <sup>-3</sup> )	-	0,60 (8,4x10 <sup>-3</sup> )
	2	1,80	4,70	40,00	3,50	-	0,54 (8,8x10 <sup>-3</sup> )	0,60 (8,4x10 <sup>-3</sup> )
2	1	1,80	4,70	40,00	3,50	0,10 (3,4x10 <sup>-4</sup> )	-	0,30 (4,2x10 <sup>-3</sup> )
	2	1,80	4,70	40,00	3,50	-	0,09 (1,4x10 <sup>-3</sup> )	0,30 (4,2x10 <sup>-3</sup> )

La principal dificultad de esta ruta es que no se obtienen microemulsiones iniciales estables. Luego del agregado de reactivos (nitrato de zinc o ácido bórico), gran parte del CTAB permanece precipitado y al detener la agitación, el sistema tiende a separarse en 2 fases. A pesar de que las concentraciones de reactivos cambian del sistema 1 al 2, disminuyendo por un factor de 10 la fuerza iónica total, esto no genera microemulsiones estables. El producto final obtenido por medio de la mezcla de estas dos suspensiones, se encuentra impurificado con grandes cantidades de CTAB. Para lograr microemulsiones estables son necesarias posteriores variaciones. Una conclusión inmediata de esta ruta es que no se pueden formar micelas estables para soluciones de nitrato de zinc y ácido bórico en las condiciones de basicidad planteadas. Por esta razón, el amoníaco puede ser uno de los factores principales causantes de la inestabilidad termodinámica del sistema de micelas reversas, debido a que puede formar fuertes interacciones a través de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua y cosurfactante, evitando que este último cumpla su función como estabilizador del recubrimiento de la micela (film micelar).

En la ruta 2 se plantea una alternativa partiendo de un estado inicial termodinámicamente diferente. En esta, las micelas se deberían formar a partir de una solución

acuosa que ya contiene todos los reactivos en solución, mientras que en la ruta 1, se pretende formar 2 emulsiones iniciales a partir de parte de los reactivos.



**Esquema 5.2.** Ruta 2 empleada para la obtención de ZBs en micelas reversas.

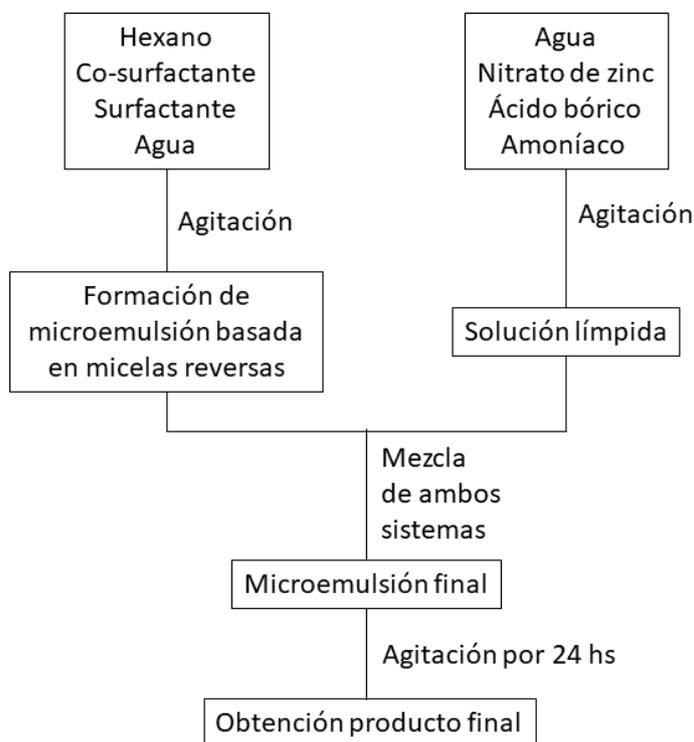
En la ruta 2, la solución de nitrato de zinc contiene la mayor parte del amoníaco, debido a que éste es fundamental para la formación del catión complejo tetraaminozinc(II) y evitar la precipitación del hidróxido de zinc (ver tabla 5.2). Además, de esta forma se reduce la presencia de amoníaco libre en solución que pueda interactuar con las moléculas de cosurfactante. Estas dos soluciones son agregadas a un recipiente adecuado conteniendo la fase dispersa, el surfactante y cosurfactante. De esta forma se pretende obtener una única microemulsión final, por autoensamblado de las micelas. En la tabla 5.2 se resumen las principales condiciones bajo las cuales esta ruta de síntesis fue puesta a prueba, ya que estas son comparables con las presentadas en la tabla 5.1 para la ruta 1.

**Tabla 5.2.** Condiciones para las cuales se ensayó la ruta 2.

	<b>Surfactante</b>	<b>Cosurfactante</b>	<b>Fase continua</b>	<b>Fase dispersa</b>	<b>Reactivos</b>		
	CTAB / g	1-pentanol / mL	Hexano / mL	Agua / mL	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / g (mol)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / g (mol)	NH <sub>3</sub> / mL (mol)
<b>Mezcla inicial</b>	3,64	9,40	80,00	-	-	-	-
<b>Sol. Ac. 1</b>	-	-	-	1,00	0,66 (2,2x10 <sup>-3</sup> )	-	0,60 (8,4x10 <sup>-3</sup> )
<b>Sol. Ac. 2</b>	-	-	-	6,20	-	0,54 (8,8x10 <sup>-3</sup> )	0,60 (8,4x10 <sup>-3</sup> )

La ruta 2 presenta la misma dificultad que la ruta 1, no se logra la obtención de un sistema de micelas reversas estables. Si bien las relaciones fase dispersa, fase continua,

surfactante y cosurfactante respetan las reportadas en bibliografía y planteadas al comienzo de este capítulo, la presencia de los reactivos provoca que el sistema colapse. Provocando efectos como la persistencia de surfactante precipitado y separación en fases del sistema. Adicionalmente, el orden de agregado de los reactivos no afecta el resultado final. Nuevamente se observa la inestabilidad termodinámica del sistema.



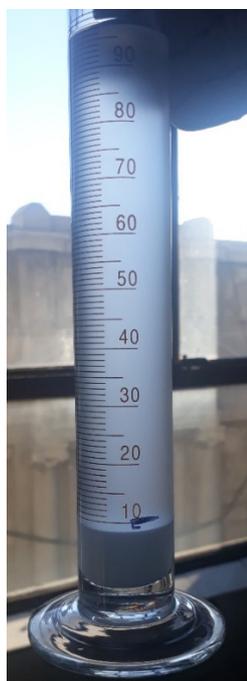
**Esquema 5.3.** Ruta 3 empleada para la obtención de ZBs en micelas reversas.

La ruta 3 presentada en el esquema 5.3 es una variación a la metodología de emulsión simple, para la cual se emplea una fracción del agua total a usar en la síntesis para formar una emulsión inicial. Posteriormente se añade una solución precursora de boratos de zinc conteniendo todos los reactivos disueltos. Esto es posible debido a la cinética lenta de precipitación de los boratos de zinc obtenidos en este tipo de soluciones. De esta forma se pretende obtener una única microemulsión final por difusión de la solución acuosa a través de la fase continua, incorporándose de forma diferencial a las micelas ya formadas previamente. Esto presenta una variación del estado inicial del sistema, respecto a las rutas propuestas anteriormente. En la tabla 5.3 se resumen las principales condiciones en las cuales se empleó esta ruta.

**Tabla 5.3.** Condiciones para las cuales se estudió la ruta 2

	<b>Surfactante</b>	<b>Cosurfactante</b>	<b>Fase continua</b>	<b>Fase dispersa</b>	<b>Reactivos</b>		
	CTAB / g	1-pentanol / mL	Hexano / mL	Agua / mL	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / g (mol)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / g (mol)	NH <sub>3</sub> / mL (mol)
<b>μE</b>	3,60	9,40	80,00	5,00	-	-	-
<b>Sol.</b>	-	-	-	2,00	0,66	0,54	1,00
<b>Ac.</b>					(2,2x10 <sup>-3</sup> )	(8,8x10 <sup>-3</sup> )	(1,4x10 <sup>-2</sup> )

En esta ruta se puede estudiar de mejor forma el efecto del agregado de los reactivos al sistema. Este agregado provoca la precipitación del surfactante y posteriormente, si se detiene la agitación, la separación en fases del sistema. En la figura 5.2 se observa el resultado final para esta ruta de síntesis.



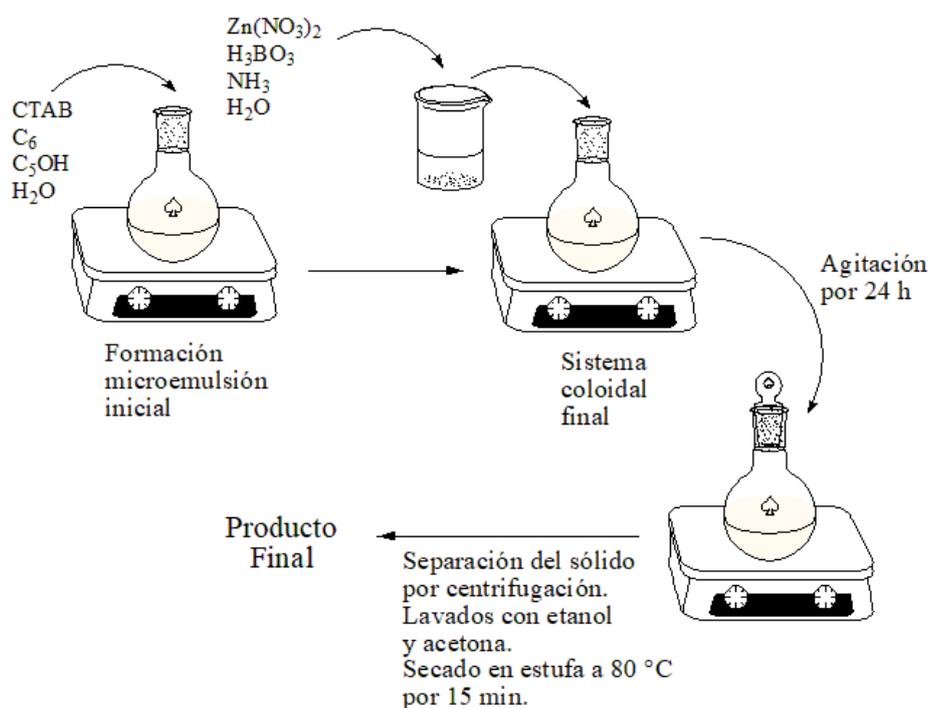
**Figura 5.2.** Síntesis realizada empleando ruta 3 bajo condiciones de la tabla 5.3. El sistema fue trasladado a una probeta de forma de observar mejor la separación de fases que ocurre durante la síntesis. La naturaleza de los sólidos obtenidos se discutirá en las siguientes secciones.

En la figura 5.2 se observa que se forma una fase más densa en la cual precipita una mayor cantidad de sólido, con un volumen total aproximado de 8 mL. Una segunda fase menos densa y con menos partículas en suspensión presenta un volumen de 90 mL aproximadamente. Estos volúmenes son similares a los de agua y a la suma de los volúmenes de hexano y 1-pentanol reportados en la tabla 5.3. A partir de esta observación se puede inferir que la fase inferior

presenta un mayor contenido de agua y la superior un mayor contenido de hexano. Además, este resultado es independiente de la ruta que se emplee.

En conclusión, el sistema final obtenido por cualquiera de las rutas estudiadas es el mismo. El sistema tiende a separarse en dos fases de diferente densidad (figura 5.2), en donde se observa sólido en suspensión para ambas. Sin embargo, la importancia de estudiar las mencionadas rutas de síntesis radica en el proceso inicial a través del cual se forman las micelas. Para este proceso el estado inicial puede afectar el resultado. Por ejemplo, la ruta 1 involucra procesos de disolución de surfactante en la fase acuosa que contiene uno de los reactivos ya disueltos, además de procesos de difusión de esta fase en la fase continua y posterior arreglo de surfactante y cosurfactante para formar el film micelar. Todos estos procesos pueden ser diferentes en la ruta 2, en donde se parte de una solución que contiene todos los reactivos disueltos o de la ruta 3, en donde una solución de todos los reactivos debe difundir a las micelas previamente formadas. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que cualquiera de estas rutas es equivalente para este sistema en particular.

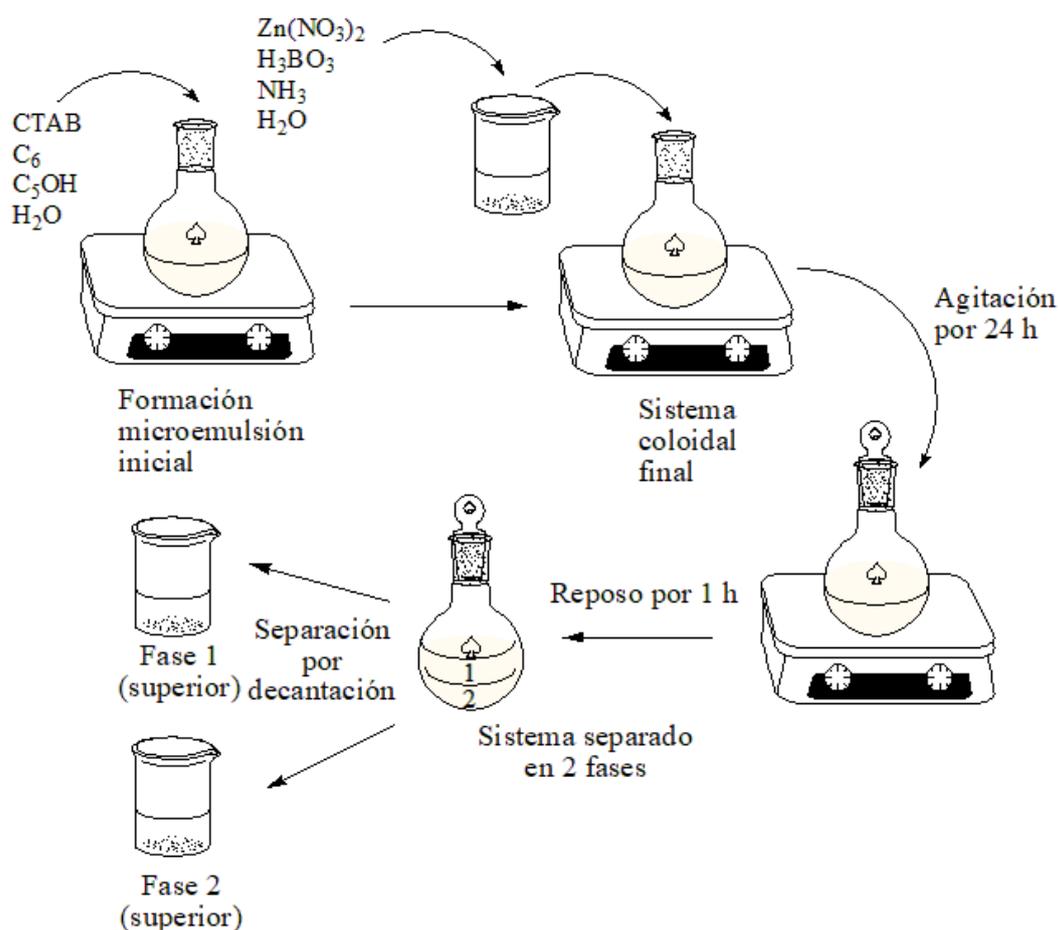
La ruta 3 presenta una ventaja respecto al resto y es que la formación de una microemulsión inicial, previo al agregado de los reactivos, permite una mayor homogeneización del sistema, favoreciendo la disolución total del surfactante y evitando la formación de agregados insolubles que permanecen en el sólido obtenido como impurezas (proceso observado en las rutas 2 y 3). A partir de la ruta 3, se plantea entonces como proceso global de síntesis el que se resumen en el esquema 5.4.



**Esquema 5.4.** Esquema de síntesis optimizado para sistema hexano, agua, CTAB y 1-pentanol.

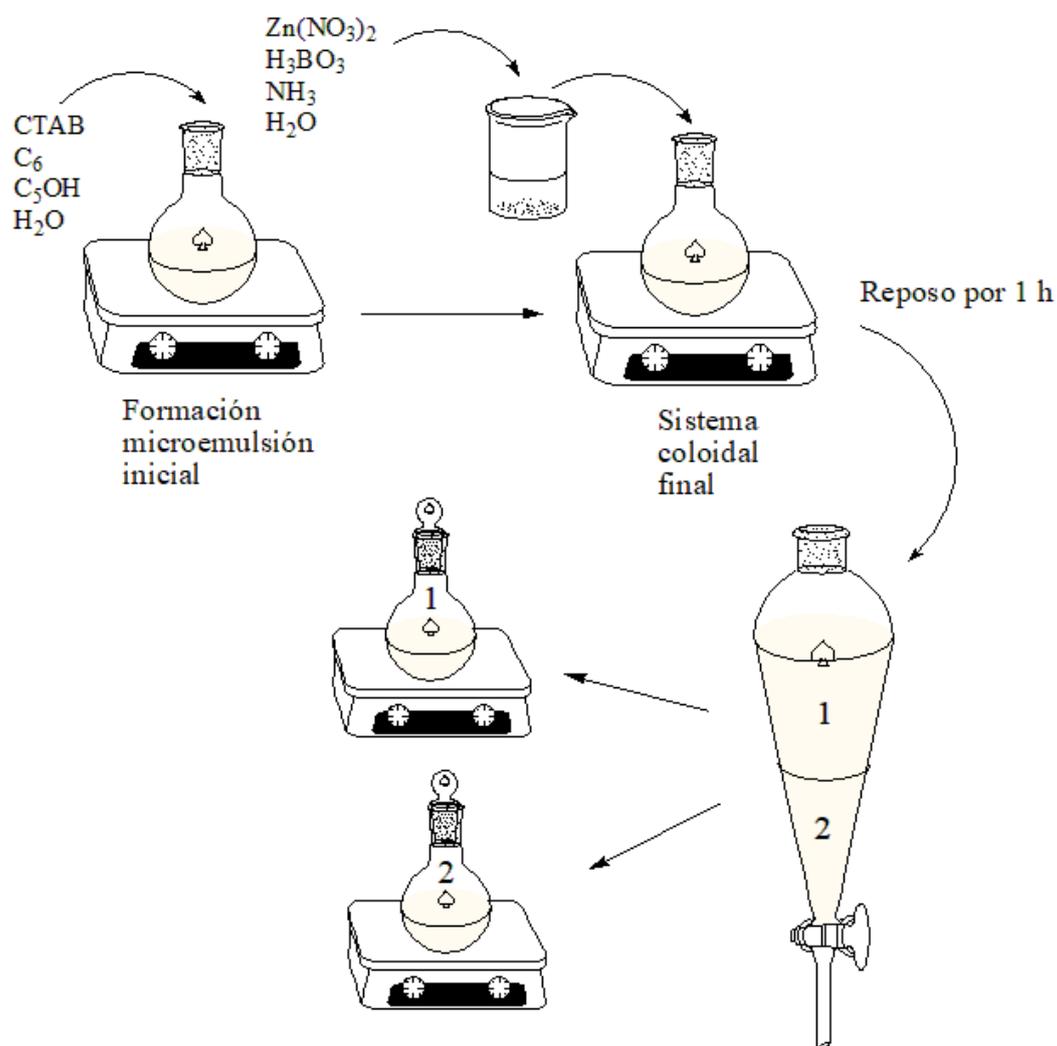
Este esquema final de síntesis plantea la formación de una suspensión coloidal final, mantenida por agitación magnética, en contraposición a la microemulsión planteada en el esquema 5.3. Esto se debe a que estrictamente el sistema se mantiene en ese estado a causa de la agitación constante. El producto final obtenido, es luego separado por centrifugación, independientemente de si se encuentra precipitado en la fase superior o inferior (ver figura 5.2). Esto se debe a que no existe una diferencia significativa en los tamaños de partículas observados para estos sólidos como se discutirá más adelante.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento mencionado en el párrafo anterior, se plantearon dos modificaciones al proceso estándar del esquema 5.4 y se presentan en los esquemas 5.5 y 5.6.



**Esquema 5.5.** Modificación de proceso estándar (esquema 5.4). Posteriormente a la agitación del sistema por 24 h, se deja decantar y se separan las fases 1 y 2, analizando los productos obtenidos en cada una de ellas.

Con el esquema 5.5 se pretende caracterizar los sólidos obtenidos en cada una de las fases que se forman (ver figura 5.2), haciéndose énfasis en el tamaño de partícula observado y la morfología.



**Esquema 5.6.** Modificación de proceso estándar (esquema 5.4). Luego de la formación de la suspensión coloidal, el sistema se separa en fases en bola de decantación. Posteriormente se separan las fases 1 y 2 y se continúa con el proceso estándar para cada una de ellas.

Con la modificación del esquema 5.6 se pretende estudiar los sólidos obtenidos (en caso que sea posible) para las fases 1 y 2 al separarlas. De esta forma se verá la dependencia del sistema con la suspensión coloidal mantenida por agitación.

En la sección 5.3 se presentarán los resultados empleando el proceso estándar del esquema 5.4 para los sistemas hexano, agua, CTAB y cosurfactante (1-pentanol, isopropanol y 1-octanol). En esa sección se hará énfasis en la caracterización completa del producto obtenido y en las características particulares que presente el sistema. Antes de presentar los resultados obtenidos mediante el empleo de esta metodología, es necesario discutir el proceso por el cual

se obtiene un sistema de micelas reversas. Es decir, la microemulsión inicial del esquema 5.4 o estándar, ya que para los cosurfactantes isopropanol y 1-octanol no existen trabajos como los de Giustini y Palazzo para el caso del 1-pentanol.

## 5.2 Metodología para preparación de una microemulsión compuesta por agua, hexano, CTAB y un cosurfactante.

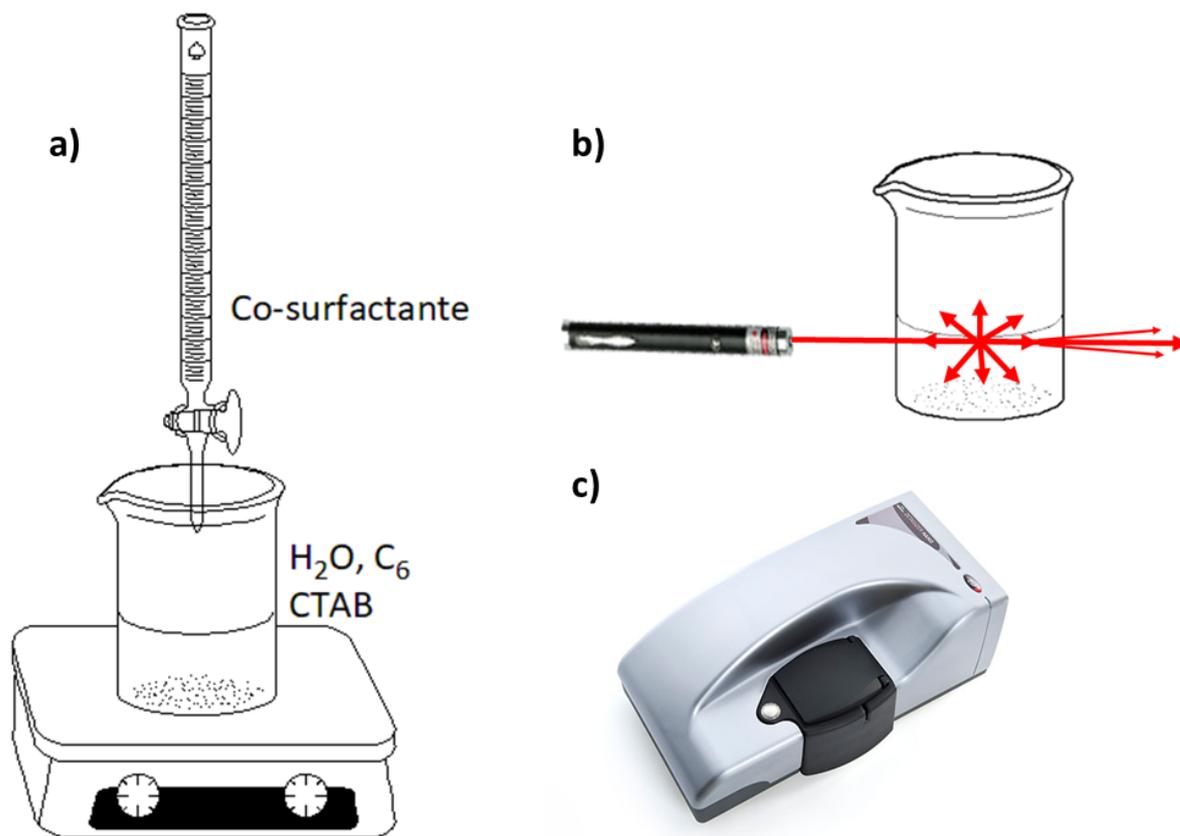
El proceso estándar discutido en la sección anterior requiere de la formación de una microemulsión inicial. Esto implica encontrar las relaciones entre los componentes de la emulsión, de forma que  $W_0$ ,  $P_0$  y  $N_0$  queden definidos. Con este objetivo y al igual que para lo discutido en la sección 5.1 para  $C_5OH$ , se debe definir un valor de  $W_0$  y  $N_0$ , ya que esto marca los posibles volúmenes de fase dispersa y continua a ser empleados, siendo  $P_0$  la única variable a determinar.

Para el sistema  $C_5OH$  se eligió el valor  $W_0=40$  y  $N_0=60$ , lo cual definió la relación volumétrica (hexano/agua) = 11,43. Dado que este valor es cercano a 10, el cual es el valor más frecuentemente encontrado en bibliografía, se decidió emplear los mismo dos valores para los sistemas con  $C_3OH$  y  $C_8OH$ , y determinar la relación molar (cosurfactante/CTAB) =  $X_0$ , en donde  $X_0$  es  $P_0$  para  $C_5OH$ ,  $IP_0$  para  $C_3OH$ ,  $O_0$  para  $C_8OH$ , de forma de establecer una nomenclatura que permita diferenciar cada sistema.

En el esquema 5.7 se presenta el procedimiento por el cual se obtiene un régimen de micelas reversas y como se realiza su verificación. El procedimiento se detalla a continuación y es una modificación del encontrado en bibliografía para el sistema estudiado por Palazzo<sup>142</sup>:

- a) *Se suspende la cantidad establecida de CTAB en los volúmenes predeterminados de agua y hexano, tal que se verifique las relaciones  $W_0$  y  $N_0$  planteadas. En el presente trabajo se emplearon las cantidades correspondientes al escalado 5 veces de los valores: 7 mL de agua, 80 mL de hexano y 3,64 g de CTAB. Posteriormente, se adiciona con agitación constante y gota a gota desde bureta el cosurfactante. El sistema pierde turbidez con el agregado del cosurfactante hasta que se observa una sola fase límpida. En este punto se forma una microemulsión, la cual, al detener la agitación y si el sistema se mantiene tapado, debe permanecer estable durante varios días.*
- b) *Para comprobar que efectivamente se han formado compartimentos acuosos dispersos en una matriz oleosa, se hace pasar un láser a través de la emulsión. Si el camino óptico del láser permanece inamovible y se observa dispersión de luz en la solución, se puede decir que existen agentes dispersores de luz de tamaño pequeño.*

c) Para corroborar el régimen de micelas reversas, se realizan medidas de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) y se verifica que los datos obtenidos ajusten a un modelo de agentes dispersores esféricos correspondientes a gotas de agua en hexano. Las medidas de DLS se llevaron a cabo según el procedimiento estándar para muestras del sistema final sin los reactivos.



**Esquema 5.7.** Pasos seguidos para establecer un régimen de micelas reversas.

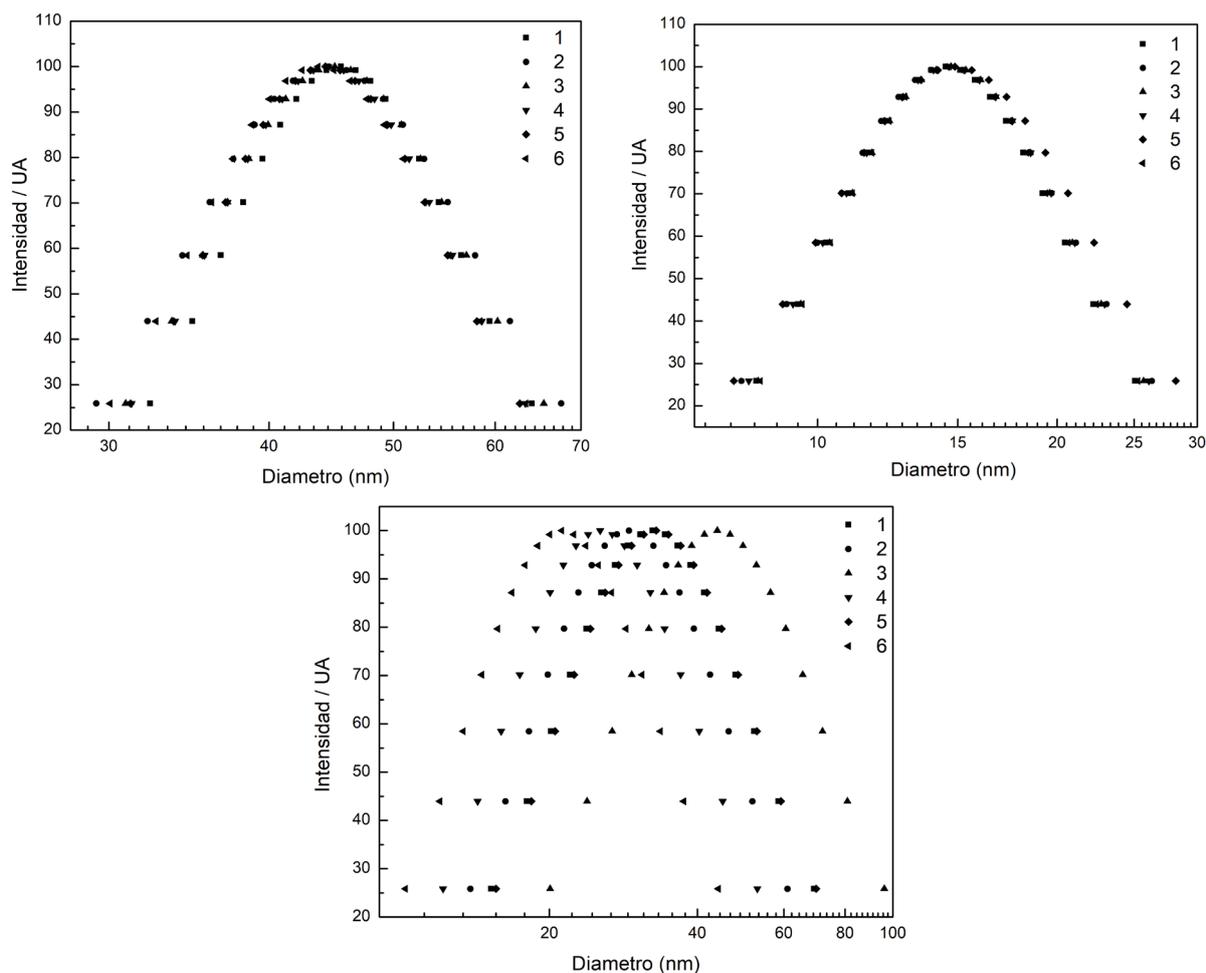
Empleando esta metodología se determinaron los sistemas de micelas reversas conformados por agua, hexano, CTAB y los cosurfactantes de interés,  $C_5OH$ ,  $C_3OH$  y  $C_8OH$ , que posteriormente se emplearon, en síntesis. En el caso del 1-pentanol, se verificó que este régimen se estableciera para las condiciones de trabajo. En la tabla 5.4 se resumen los resultados para los sistemas con diferentes surfactantes, incluidos los diámetros promedio de las micelas obtenidos por DLS. Mientras que en la tabla 5.5 y figura 5.3 se presentan los resultados obtenidos por DLS en mayor detalle.

**Tabla 5.4.** Valores de  $X_0$  ( $P_0$  para  $C_3OH$ ,  $IP_0$  para  $C_3OH$ ,  $O_0$  para  $C_8OH$ ) determinados para los sistemas conformados por los distintos surfactantes ( $C_xOH$ ) mediante esquema 5.7 y el tamaño de micelas promedio obtenido por medidas de DLS. Para todos los sistemas  $W_0=40$  y  $N_0=60$ , así como la masaCTAB = 3,64 g.

Sistema	$X_0$	Volúmenes empleados (mL)			Tamaños de micelas promedio (nm)
		H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub>	C <sub>x</sub> OH	
<b>C<sub>3</sub>OH</b>	53	7,00	80,00	40,00	44,44 ± 0,25
<b>C<sub>5</sub>OH</b>	8	7,00	80,00	9,40	14,64 ± 0,14
<b>C<sub>8</sub>OH</b>	3,6	7,00	80,00	5,60	29 ± 8 nm

**Tabla 5.5.** Diámetros de micelas reversas para los sistemas conformados por los distintos surfactantes ( $C_xOH$ ) mediante esquema 5.7, determinados por DLS (Figura 5.3). Para todos los sistemas  $W_0=40$  y  $N_0=60$ , así como la masaCTAB = 3,64 g.

N° Muestra	Diámetro de micelas para los distintos cosurfactantes (nm)		
	C <sub>3</sub> OH	C <sub>5</sub> OH	C <sub>8</sub> OH
<b>1</b>	43,67	14,64	21,20
<b>2</b>	44,24	14,88	32,95
<b>3</b>	44,49	14,62	25,36
<b>4</b>	44,99	14,71	43,91
<b>5</b>	44,52	14,53	29,03
<b>6</b>	45,51	14,49	32,44
<b>Promedio</b>	44,44	14,64	29,44
<b>Desviación estándar</b>	0,25	0,14	8,00



**Figura 5.3.** Distribución de tamaños determinados por DLS de micelas reversas para los sistemas conformados por agua, hexano, CTAB y C<sub>3</sub>OH (arriba, izquierda), C<sub>5</sub>OH (arriba, derecha) y C<sub>8</sub>OH (abajo, centro). En todos los casos se asumen agentes dispersores esféricos.

En tabla 5.5 y figura 5.3, se observa que la mayor contribución a la intensidad dispersada para el sistema conformado por C<sub>5</sub>OH, viene dado por micelas reversas de tamaños de  $(14,64 \pm 0,14)$  nm. Este valor es cercano al reportado en bibliografía para este sistema (entre 8 y 12 nm, ver figura 5.1). Este dato permite corroborar que el sistema planteado se encuentra en un régimen de micelas reversas y es de utilidad como microemulsión inicial. Para el sistema conformado por 1-octanol como cosurfactante, el promedio de tamaño de micelas es de  $(29 \pm 8)$  nm y la desviación estándar es muy grande, por lo que puede inferirse que la distribución de tamaños de micelas es variada y no homogénea. Además, los tamaños son sistemáticamente mayores que para el caso de 1-pentanol. Finalmente, para el C<sub>3</sub>OH como cosurfactante, el promedio de tamaño de micelas es de  $(44,44 \pm 0,25)$  nm, lo que implica que, para el alcohol de cadenas más corta, se obtienen tamaños de micelas mayores.

Se verificó que, empleando alcoholes de cadena variable del tipo C<sub>x</sub>OH, se obtiene un diámetro mayor de micela para un alcohol con X=5 y este valor decrece para valores de X

menores y/o mayores. Para valores de X mayores a 5, este efecto puede ser entendido por el hecho que, las interacciones entre las colas apolares del cosurfactante y el surfactante aumentan debido a las fuerzas de Van der Waals involucradas. Esto provoca una mayor rigidez en el film micelar.<sup>155</sup> Sin embargo, para valores de X menores a 5, la rigidez del film micelar decrece al incrementar el tamaño de la cadena de carbono.<sup>42, 153</sup> Este fenómeno es así debido a que los alcoholes de cadena pequeña, si bien disminuyen la repulsión entre las cabezas polares de surfactantes y conllevan a la formación de micelas de menor tamaño respecto a cuándo no están presentes, interfieren entre las interacciones entre las colas apolares del surfactante y dan lugar a films menos rígidos, favoreciendo el intercambio intermicelar. Este resultado que verifica las observaciones reportadas previamente, tiene un efecto considerable en el tamaño de partícula de los sólidos formados en estos sistemas y se discutirá en la siguiente sección.

### 5.3 Síntesis de boratos de zinc y el efecto del cosurfactante en la estabilidad del sistema y tamaño de partícula

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos al emplear la metodología planteada en el esquema 5.4 (sección 5.3.1) y también se discutirá cómo las modificaciones planteadas en los esquemas 5.5 y 5.6 permiten llegar a una comprensión más profunda del sistema (sección 5.3.2).

#### 5.3.1 Síntesis mediante procedimiento estándar

Las síntesis de ZBs se llevaron a cabo según el procedimiento estándar (esquema 5.4) para el cual se emplearon 5 mL de agua para formar el sistema de micelas reversas inicial y 2 mL para preparar la solución de ZBs. En la tabla 5.6 se resumen las condiciones de síntesis estudiadas, mientras que en la tabla 5.7 se presentan los resultados para cada una de ellas.

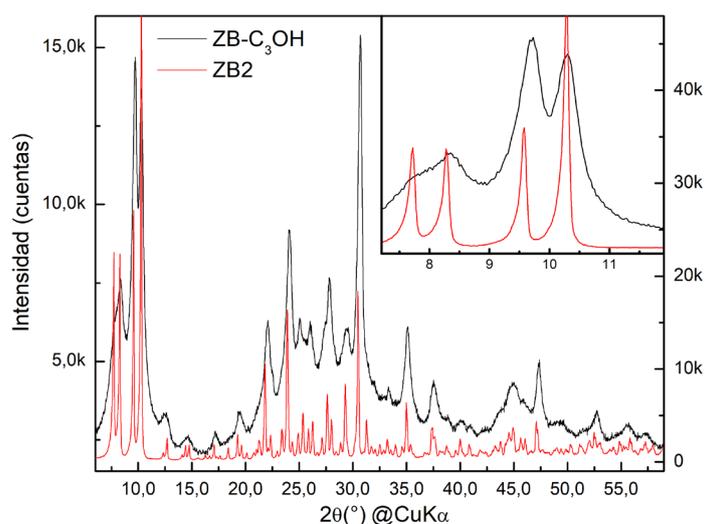
**Tabla 5.6.** Condiciones de síntesis de boratos de zinc según esquema 5.4, para los tres cosurfactantes estudiados. Los volúmenes de cosurfactantes son los determinados en sección 5.2.

Síntesis	Reactivos						
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / g (mol)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / g (mol)	NH <sub>3</sub> / mL (mol)	H <sub>2</sub> O total / mL	CTAB / g	C <sub>6</sub> / mL	C <sub>x</sub> OH / mL
<b>ZB-C<sub>3</sub>OH</b>		0,54	1,2	7,00	3,64	80	40,00
<b>ZB-C<sub>5</sub>OH</b>	0,66 (2,2x10 <sup>-3</sup> )	(8,8x10 <sup>-3</sup> )	(1,7x10 <sup>-2</sup> )	7,00	3,64	80	9,40
<b>ZB-C<sub>8</sub>OH</b>				7,00	3,64	80	5,60

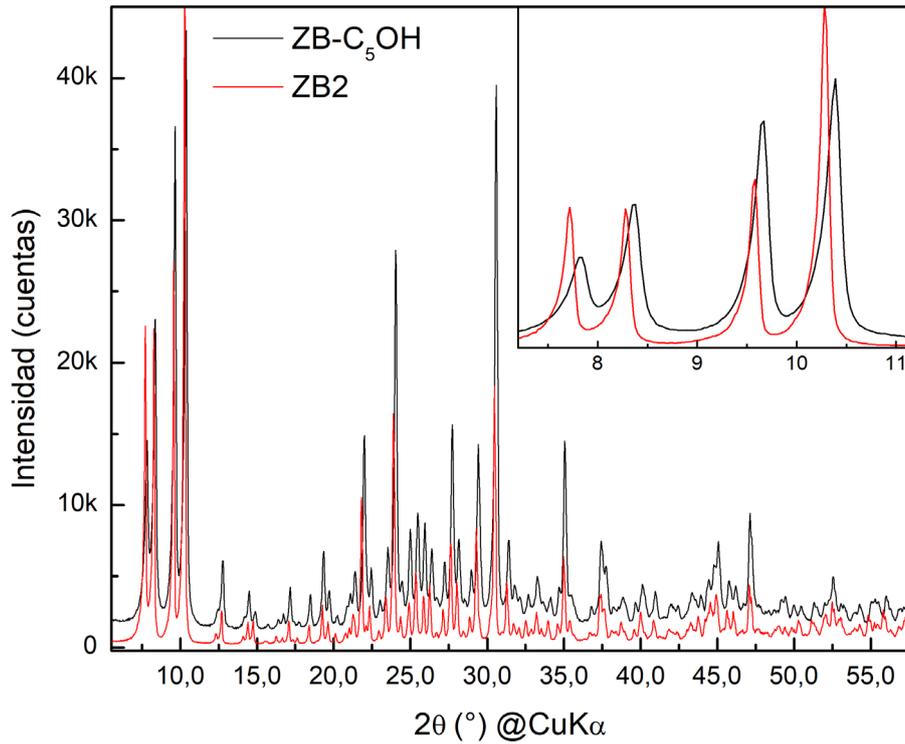
**Tabla 5.7.** Datos para los productos obtenidos según el esquema 5.4 variando el surfactante.

Producto	Masa producto obtenida / g	%Rendimiento	Fase cristalina (DRX)	Análisis elemental
				%C
ZB-C <sub>3</sub> OH	0,20 – 0,30	4 – 5	ZB2	0,68
ZB-C <sub>5</sub> OH	0,11 – 0,22	3 – 4	ZB2	0,25
ZB-C <sub>8</sub> OH	0,15 – 0,16	3 - 4	ZB2	0,27

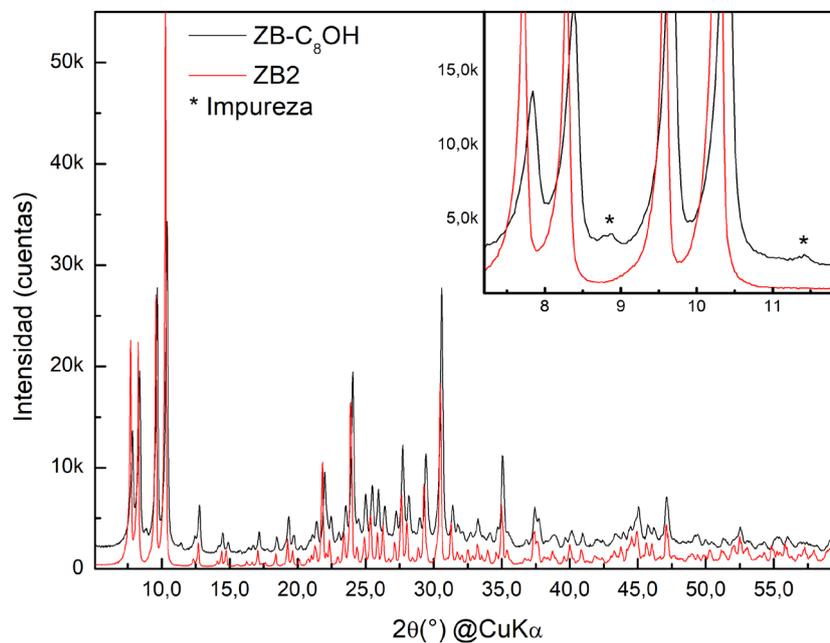
Las figuras 5.4 a 5.6 muestran los diagramas de DRX de polvo para estas muestras y su comparación con la fase cristalina **ZB2**, lo que indica que ésta es la fase cristalina presente. Como se mencionó en la sección 4.3, era esperable la obtención de una de las fases cristalinas de boratos de zinc previamente caracterizadas por nuestro grupo de investigación. A diferencia de lo observado para las síntesis en *bulk* (en donde se obtiene una mezcla de **ZB1** y **ZB2**), para los sólidos formados en este sistema coloidal mantenido por agitación, la fase **ZB2** es la predominante y se puede decir que es la única fase presente. Esto se debe a que las interacciones entre las especies presentes varían respecto a lo observado en una síntesis tradicional en solución acuosa. Otro aspecto destacable de la tabla 5.7 es el rendimiento de síntesis, el cual es inferior a 5% para todas las muestras. Este resultado es esperable, debido a que para una síntesis tradicional el rendimiento se encontraría comprendido en el rango 10 – 15%<sup>14</sup> Para este sistema la disminución no es tan drástica, sin embargo los bajos rendimientos obtenidos empleando esta metodología de síntesis son uno de los principales inconvenientes. Incluso, algunos autores dudan de la factibilidad de procesos industriales empleando esta metodología debido a los altos costos en surfactante.<sup>42, 156</sup>



**Figura 5.4.** Diagramas de DRX de polvo de ZB-C<sub>3</sub>OH (graficado en eje izquierdo) y **ZB2** (graficado en eje derecho).



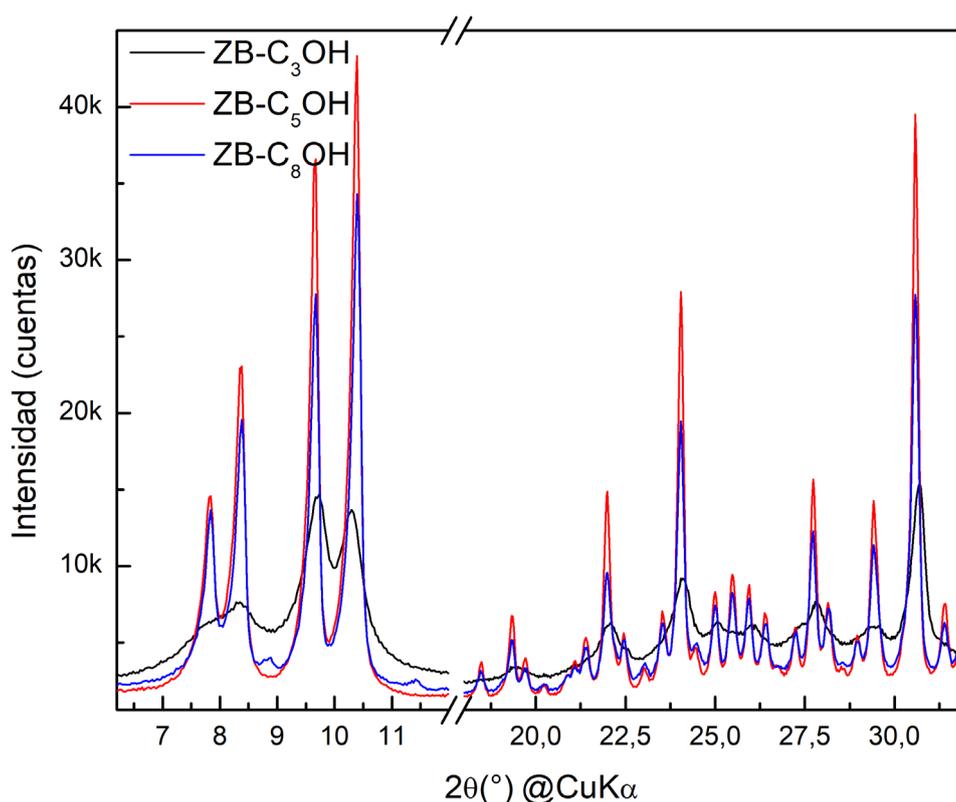
**Figura 5.5.** Diagramas de DRX de polvo de ZB-C<sub>5</sub>OH y ZB2.



**Figura 5.6.** Diagramas de DRX de polvo de ZB-C<sub>8</sub>OH y ZB2. Con \* se indican picos de impureza.

Un aspecto importante a notar en los diagramas de DRX de polvo presentados en las figuras 5.4 a 5.6 es el ensanchamiento de los picos de difracción. Para ZB-C<sub>5</sub>OH y ZB-C<sub>8</sub>OH, este efecto es imperceptible, sin embargo, para ZB-C<sub>3</sub>OH es notorio. Este efecto se debe al tamaño

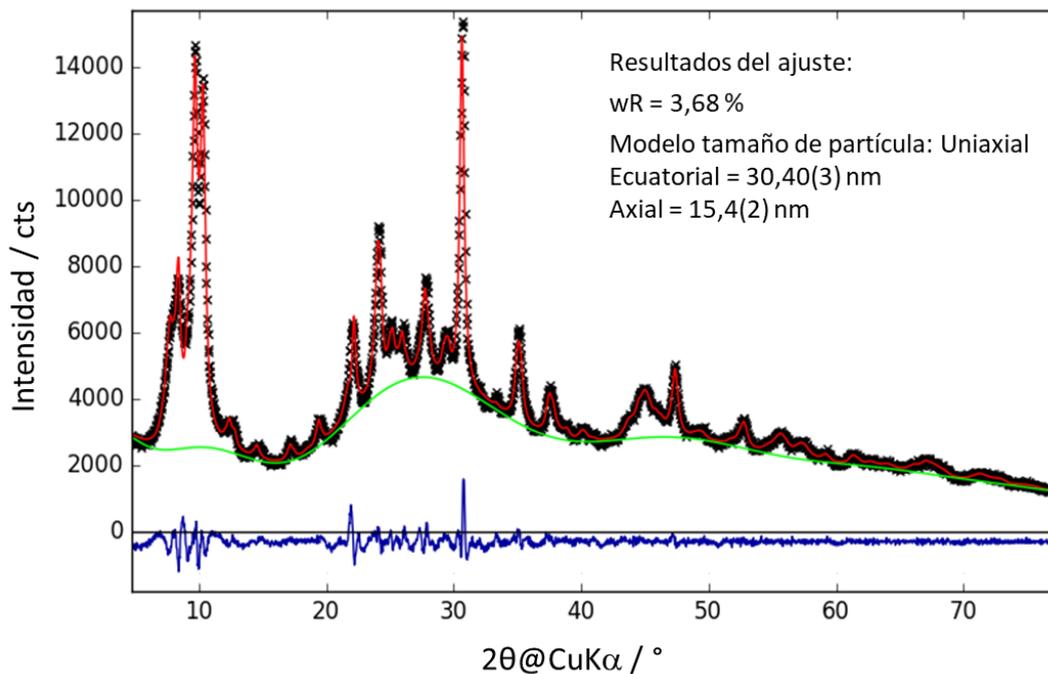
de cristalita que presentan las muestras, pues la muestra obtenida empleando isopropanol como cosurfactante presenta un tamaño nanométrico. Si se observa con detenimiento la figura 5.4 se puede ver que fue necesario graficar el diagrama de DRX de polvo de la fase **ZB2** en un eje adicional, debido a la baja intensidad de los picos de difracción de la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH. Es importante tener en cuenta que la reducción en la intensidad del máximo de difracción se debe a que, si los experimentos fueron realizados en idénticas condiciones, el área de pico se debería conservar, por esta razón, picos más anchos debido a un efecto de tamaño de cristalita, implican menor intensidad en el máximo de difracción. Con el objetivo de mostrar este efecto, en la figura 5.7 se muestran los diagramas de DRX de polvo de las muestras ZB-C<sub>x</sub>OH graficados en el mismo par de ejes. Como se observa en esta figura, los picos de difracción correspondientes a la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH son más ancho que para el resto. Con el objetivo de cuantificar este efecto y dado que no se conoce la estructura cristalina de **ZB2** se realizó un ajuste de LeBail para los diagramas de DRX de polvo de las muestras ZB-C<sub>x</sub>OH a partir del cual se puede cuantificar este efecto.



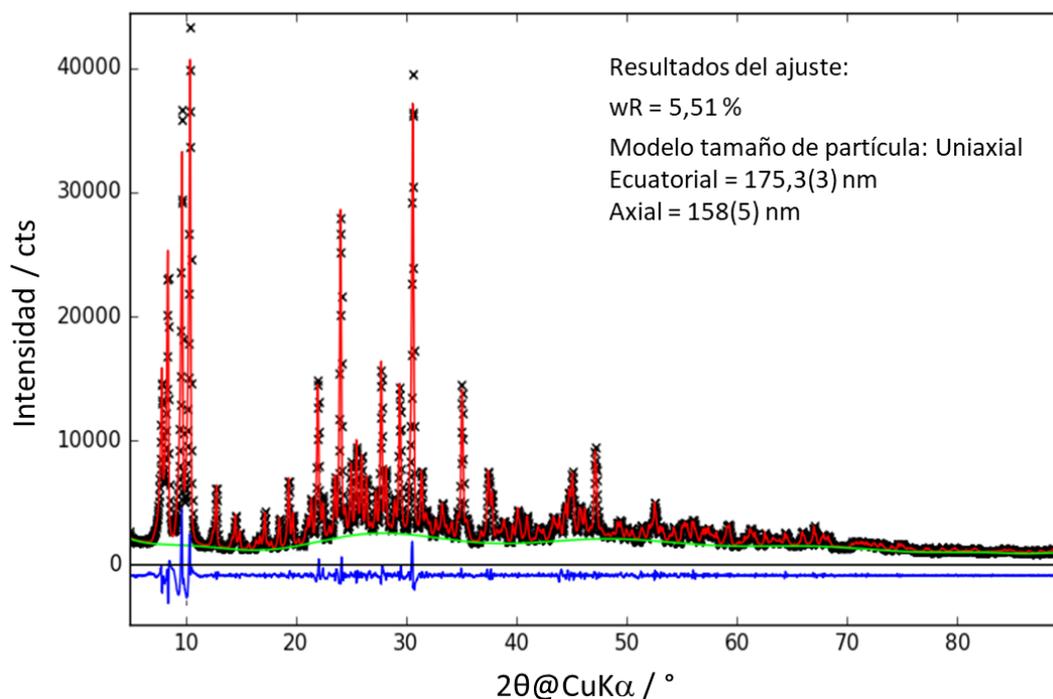
**Figura 5.7.** Diagramas de DRX de polvo para las muestras ZB-C<sub>x</sub>OH.

En las figuras 5.8 a 5.10 se muestran los ajustes de LeBail realizados sobre los diagramas DRXP para las muestras ZB-C<sub>x</sub>OH y se resumen los principales resultados del ajuste. Como se

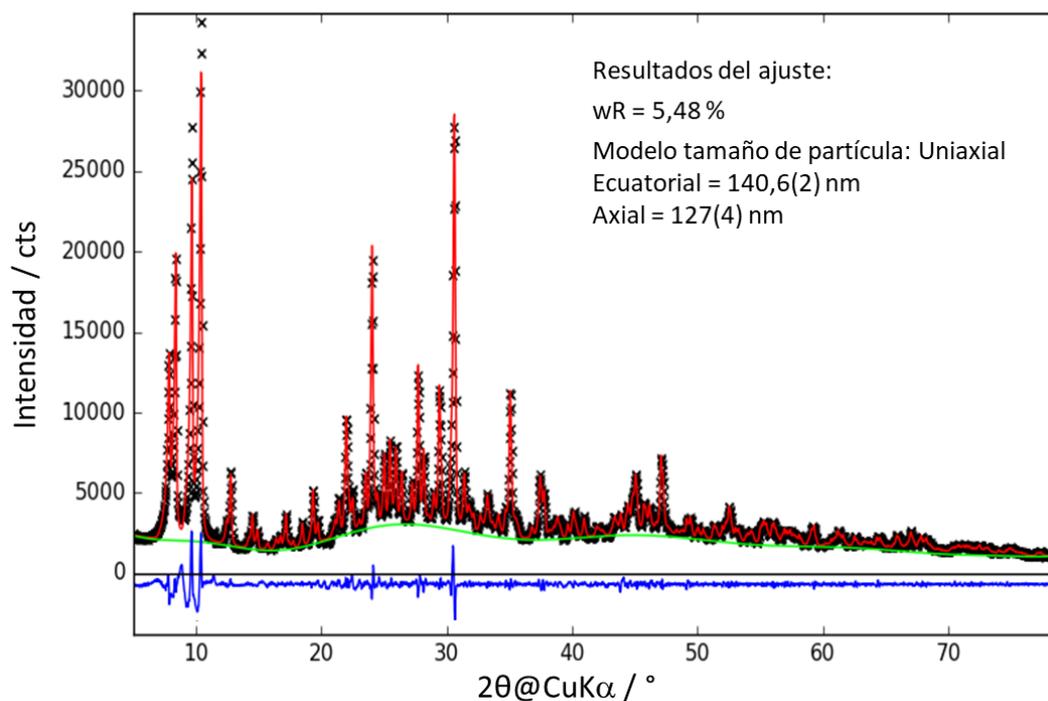
observa, el ajuste presenta un valor de  $wR$  bajo y visualmente los principales picos del diagrama de DRX se encuentran ajustados en buena forma y la curva de diferencia es aceptable.<sup>157</sup>



**Figura 5.8.** Ajuste de LeBail de los datos experimentales de  $C_3OH$  con la fase **ZB2**. En negro: datos experimentales, rojo: calculado, verde: background, azul: curva de diferencia.



**Figura 5.9.** Ajuste de LeBail de los datos experimentales de  $C_5OH$  con la fase **ZB2**. En negro: datos experimentales, rojo: calculado, verde: background, azul: curva de diferencia.



**Figura 5.10.** Ajuste de LeBail de los datos experimentales de  $C_8OH$  con la fase **ZB2**. En negro: datos experimentales, rojo: calculado, verde: background, azul: curva de diferencia.

Dada la simetría presentada por la fase **ZB2** (romboédrica) se eligió un modelo uniaxial para ajustar el ensanchamiento adicional por efecto del tamaño de partícula. Con este modelo el tamaño de cristalita se refina de forma anisotrópica, siendo dos los parámetros a ajustar, las distancias ecuatorial y axial respecto a la dirección cristalográfica [001]. En la tabla 5.8 se resumen los valores determinados para las muestras ZB- $C_xOH$ .

**Tabla 5.8.** Tamaño de cristalita determinado para las muestras ZB- $C_xOH$  empleando modelo uniaxial.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	
	Ecuatorial	Axial
<b>ZB-<math>C_3OH</math></b>	30,40(3)	15,4(2)
<b>ZB-<math>C_5OH</math></b>	175,3(3)	158(5)
<b>ZB-<math>C_8OH</math></b>	140,6(2)	127(4)

Es importante notar que los tamaños informados en la tabla 5.8 refieren al tamaño medio de cristalita. Como se observan en las figuras 5.8 a 5.10, el rango angular empleado para calcular este valor fue de  $4 - 90^\circ$ , el cual que permite total confiabilidad para el resultado obtenido.<sup>158</sup>

Para la muestra ZB- $C_3OH$ , el pronunciado efecto en el ensanchamiento de los picos de difracción, es respaldado por los pequeños tamaños de cristalita calculados (tabla 5.8). Además,

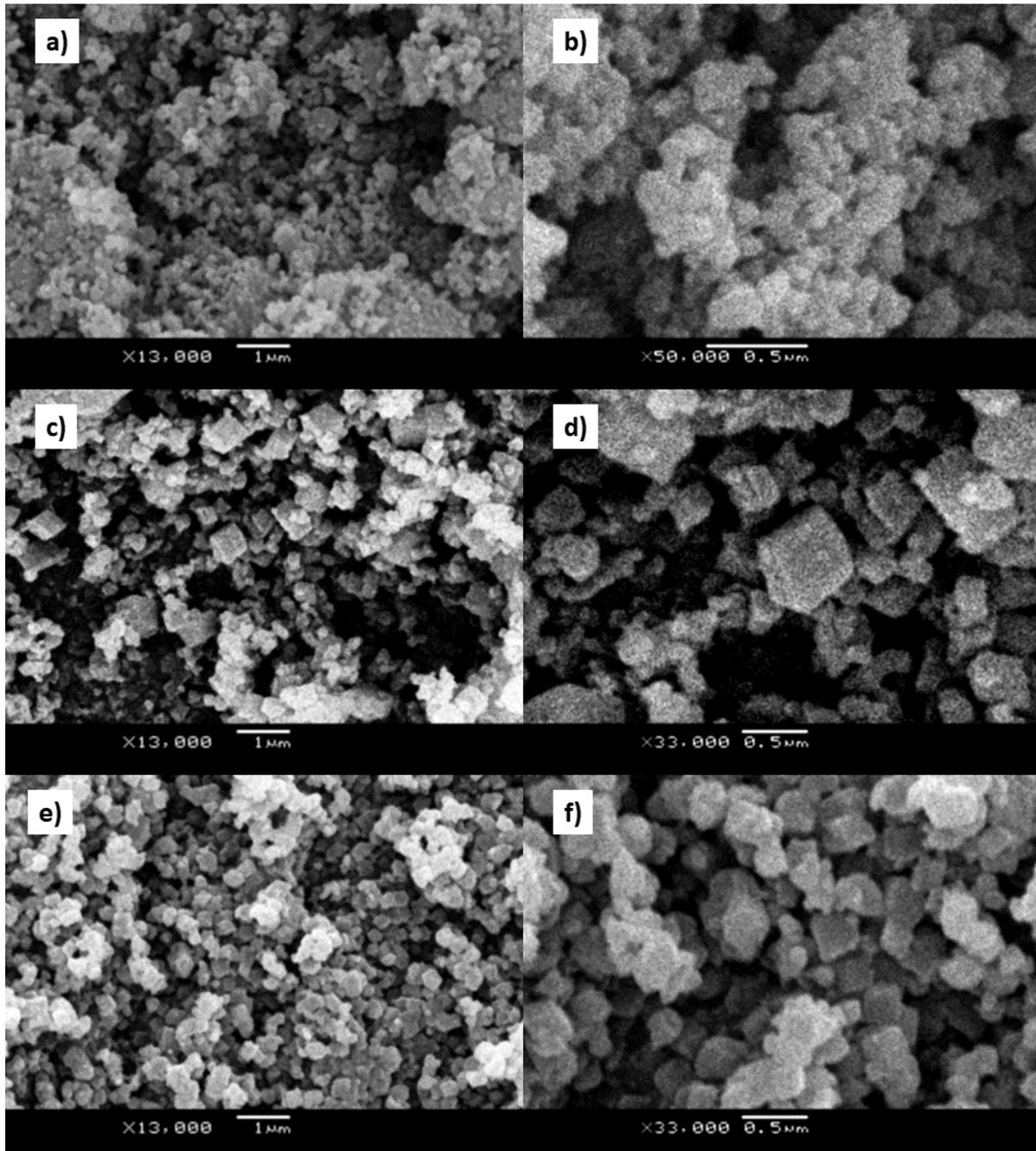
para esta muestra, los tamaños calculados muestran cristalitas más alargadas en la dirección ecuatorial, lo cual puede ser la causa de que esta muestra presente orientación preferencial (figura 5.4 y 5.8). Por otro lado, los tamaños medios de cristalita para los sólidos ZB-C<sub>5</sub>OH y ZB-C<sub>8</sub>OH presentados en la tabla 5.8, muestran que, tanto para la dirección axial, como para la ecuatorial, los valores calculados son mayores a 100 nm. El error en el valor calculado para la dirección axial es del orden de la unidad y en general, ambas determinaciones presentan errores mayores que para el caso de la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH. Este resultado ha sido observado previamente y explicado en los trabajos de V. Uvarov.<sup>158, 159</sup> Allí se concluye que la DRXP convencional sólo permite estimaciones correctas del tamaño de cristalita para valores por debajo de 100 – 120 nm.<sup>159</sup> Valores por encima de éstos, carecen de significado físico, ya que no pueden ser asociados a valores reales de tamaño de cristalita. Esto se debe a que existen factores instrumentales que provocan que el ensanchamiento no sea cuantificable para tamaños tan grandes de cristalita. Las características del difractómetro limitan el ancho medio de pico y éste es solo afectado por tamaños de cristalita inferiores a los límites mencionados. Sin embargo, los valores se incorporan a la tabla 5.8 con el objetivo de mostrar una tendencia, la misma que se observa en los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM).

En tabla 5.9 se resumen las medidas de tamaño de partícula realizadas sobre las imágenes SEM realizadas sobre las muestras ZB-C<sub>x</sub>OH. Mientras que en la figura 5.11 se muestran las imágenes SEM para estas muestras.

**Tabla 5.9.** Distribución de tamaños de partículas para muestras ZB-C<sub>x</sub>OH medidos a partir de imágenes SEM.

<b>Producto</b>	<b>Distribución de tamaños, SEM (nm)</b>
<b>ZB-C<sub>3</sub>OH</b>	100 - 150
<b>ZB-C<sub>5</sub>OH</b>	200 – 1000
<b>ZB-C<sub>8</sub>OH</b>	150 – 500

La distribución de tamaños de partícula determinados por SEM muestra que los menores tamaños se observan para las muestras obtenidas con isopropanol como cosurfactante. Las muestras ZB-C<sub>8</sub>OH presentan tamaños intermedios, mientras que se observa un máximo para las muestras ZB-C<sub>5</sub>OH. Esta tendencia es la misma que se observa para los tamaños de cristalita calculados.



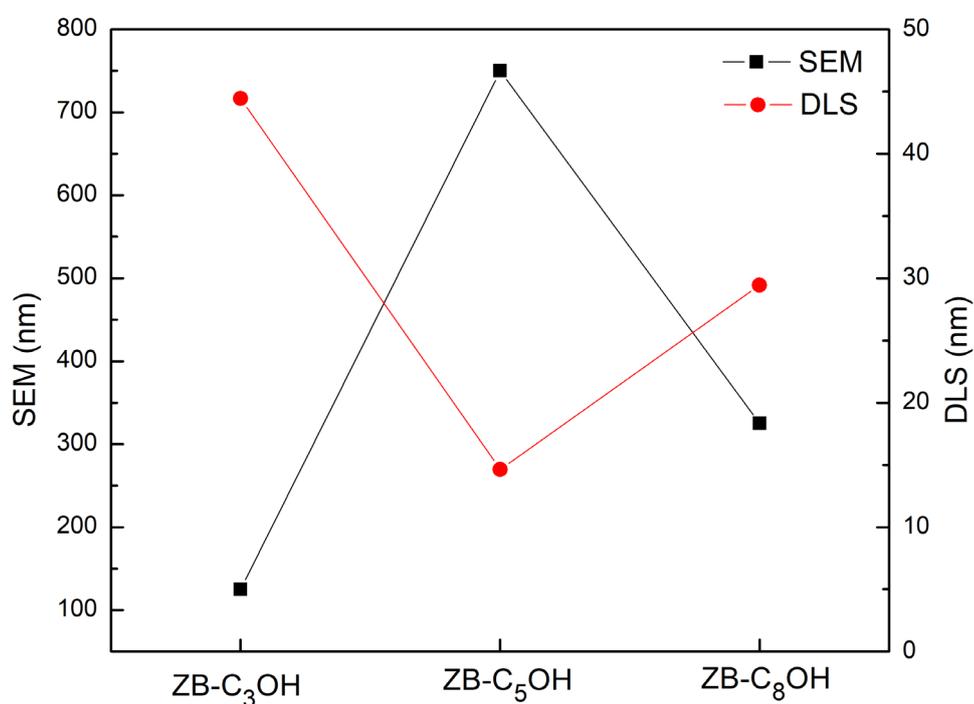
**Figura 5.11.** Imágenes SEM para muestras ZB-C<sub>3</sub>OH (a,b), ZB-C<sub>5</sub>OH (c, d) y ZB-C<sub>8</sub>OH (e, f).

Además de la distribución de tamaños, en la figura 5.11 se observa la morfología presentada por las diferentes muestras. La población de partículas observada para la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH es monodispersa y se podría considerar que se compone por partículas elipsoidales. Para la muestra ZB-C<sub>8</sub>OH, también se observa una dispersión homogénea en cuanto a tamaños y morfología de las partículas. Su mayor tamaño permite observar con mayor definición la morfología. En este caso, se trata de partículas en donde se definen aristas de poliedros. Finalmente, en el caso de la muestra ZB-C<sub>5</sub>OH se observa una población polidispersa en tamaño

de partícula, aunque parecen ser morfológicamente similares. Por ejemplo, se observan poliedros de 500 nm (figura 5.11d).

**Tabla 5.10.** Comparación de los resultados obtenidos por DLS, SEM y DRXP para los tamaños de micelas, partícula y cristalita, respectivamente.

Producto	Distribución de tamaños de micelas, DLS (nm)	Distribución de tamaños, SEM (nm)	Tamaños de cristalita calculados (nm)
			Dirección axial
ZB-C <sub>3</sub> OH	44,44	100 - 150	15,4(2)
ZB-C <sub>5</sub> OH	14,64	500 – 1000	158(5)
ZB-C <sub>8</sub> OH	29,44	150 – 500	127(4)



**Figura 5.12.** Comparación entre los tamaños de partícula observados por SEM y los diámetros de micelas determinados por DLS.

En la tabla 5.10 se resume los resultados obtenidos por DLS, SEM y DRXP para los sistemas ZB-C<sub>x</sub>OH en estudio. Como se mencionó previamente, los tamaños de cristalita calculados siguen la misma tendencia que los tamaños de partícula observados por SEM, y para el caso de ZB-C<sub>3</sub>OH, en donde el tamaño de cristalita calculado tiene significado físico, se observa que las partículas están formadas por 3 o 4 cristalitas. Este resultado no es definitivo, ya que para observar mejor cómo las cristalitas se agrupan para formar partículas, se debería realizar estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Además, en la tabla 5.10 y figura 5.12 se observa que las tendencias en la distribución y tamaños de los

sistemas de micelas reversas formados (datos por DLS, microemulsiones sin presencia de reactivos) son opuestas a las observaciones realizadas por SEM de las partículas formadas. Este hecho reafirma que el agregado de reactivos provoca el colapso del sistema de micelas y la reacción ocurre en un sistema dinámico, únicamente mantenido por agitación. A pesar de esto, los resultados de DLS dan cuenta del volumen de gota que acepta cada sistema, es decir, el volumen de agua que puede dispersarse en forma conjunta en la fase orgánica y por esta razón, estos resultados pueden estar relacionados. Dado que los reactivos son solubles sólo en la fase acuosa, una explicación a estas tendencias opuestas en los tamaños de partícula es que el sistema con  $C_5OH$  que tiende a formar micelas más pequeñas, es el más afectado por la fuerza iónica y la naturaleza de los reactivos. Parte de los solutos pueden estabilizarse en un entorno acuoso pequeño (situación termodinámicamente favorable para este sistema), pero otra parte provocaría que muchas micelas se agrupen, formando gotas de agua de mayor volumen. Por esta razón, las partículas crecen en entornos acuosos de variados tamaños, y debido a la constante colisión de gotas de tamaños variables, el producto cristaliza en un medio heterogéneo. Esto daría lugar a un producto con tamaños de partícula de carácter polidisperso. Sin embargo, el sistema con  $C_3OH$ , presenta un mayor volumen de gota disponible, por lo que sería el menos afectado por el número de especies en solución. Paralelamente, la dinámica del sistema favorece la colisión entre gotas de agua de tamaños similares, lo que provocaría la formación de sólido de tamaños similares. A su vez, el sistema con  $C_8OH$  permanecería en un estado intermedio, pero por su tendencia a formar micelas más grandes respecto al sistema con  $C_5OH$ , daría lugar a sólidos más homogéneos en cuanto a su morfología y poblaciones de tamaño de partícula monodispersas. Esta tendencia en los tamaños de partícula observados para un sistema en donde varía la cadena de carbonos del cosurfactante ya fue observada previamente y puede ser entendida a partir de la rigidez del film micelar.<sup>42, 153, 155</sup> La rigidez en los films micelares sigue una tendencia similar a la observada por los tamaños en DLS (figura 5.12), alcanzando un mínimo para cosurfactantes con una cadena de carbono de 5 átomos. Cuanto más rígido sea el film formado, menor es el intercambio entre gotas.

Hasta el momento, para las síntesis ZB- $C_xOH$  se han presentado y discutido resultados sobre las fases cristalinas presentes en los productos finales, los tamaños de cristalita calculados a partir de los DRXP y su comparación con las observaciones realizadas por SEM. Sin embargo, no se ha mencionado un punto importante en cuanto a la síntesis de partículas empleando micelas reversas y este es la presencia de moléculas de surfactante adheridas a la superficie de los productos obtenidos. Este fenómeno es una de las explicaciones de por qué el tamaño de partícula se ve limitado al emplear micelas reversas. Para muchas síntesis, la presencia de surfactante adherido a las partículas es deseable, mientras que en otros casos no. Este efecto es

común en nanopartículas de metales, en donde los surfactantes empleados presentan afinidad por la superficie del sólido.<sup>42, 145</sup>

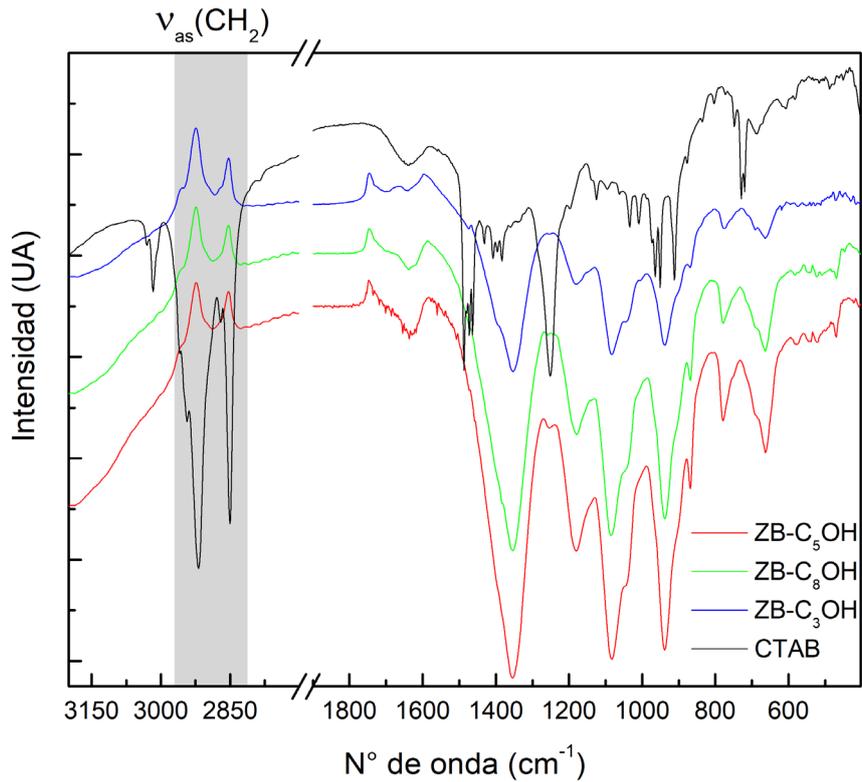
**Tabla 5.11.** Resultado del análisis elemental de elementos livianos para los compuestos ZB-C<sub>x</sub>OH y la fase pura **ZB2**.

Producto	Análisis elemental		
	%C	%N	%H
ZB-C <sub>3</sub> OH	0,68	4,39	3,14
ZB-C <sub>5</sub> OH	0,25	4,41	3,00
ZB-C <sub>8</sub> OH	0,27	3,78	2,71
ZB2	0,00	5,80	2,91

Como se observa en la tabla 5.11, el %C para todas las muestras es menor a 1% y está comprendido en el error de la medida, por lo que se puede asegurar que no existen moléculas de surfactantes adsorbidas en la superficie de las partículas formadas. Este hecho marca una de las principales diferencias respecto a los sólidos obtenidos normalmente en este tipo de síntesis. Como se mencionó, en condiciones normales, se tendería a pensar que la adsorción de surfactante sobre la superficie de las partículas limita su crecimiento, sin embargo, este hecho no se verifica para ninguno de los sistemas en estudio. El mismo resultado es verificable por infrarrojo. Las bandas características a las vibraciones CH<sub>2</sub> del CTAB no son observadas en los espectros de las muestras. En la figura 5.13 se resaltan las bandas más intensas del diagrama del CTAB correspondientes a la frecuencia de vibración antisimétrica de los grupos CH<sub>2</sub> ( $\nu_{as}CH_2$ ). Estas bandas no son observadas en los espectros de los productos ZB-C<sub>x</sub>OH.

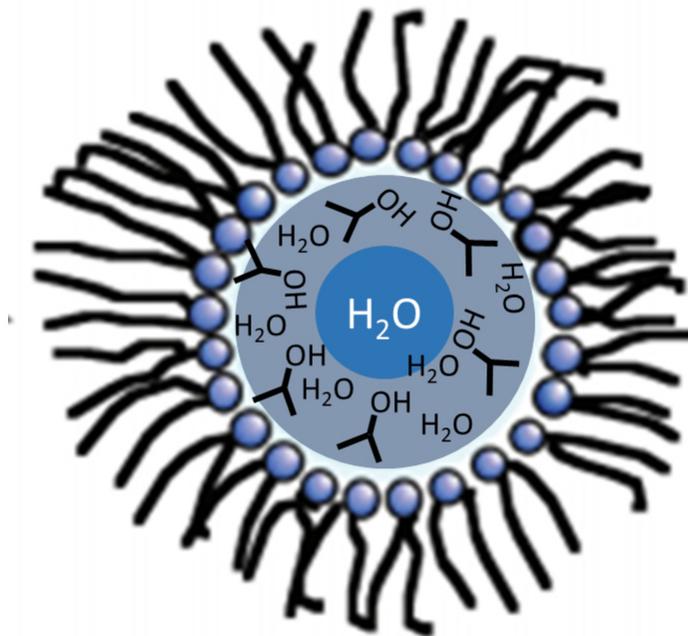
En lo que respecta al resto de los espectros FT-IR presentados en figura 5.13 para las muestras ZB-C<sub>x</sub>OH, cabe destacar que se observa el mismo perfil para las tres muestras. Además, no se observa diferencias respecto al espectro FT-IR de la fase **ZB2**.

En conclusión, la metodología estándar presentada en el esquema 5.4 dio lugar a la fase cristalina **ZB2** con diferentes tamaños de partículas observados por SEM para los distintos cosurfactantes empleados. Siendo para el sistema ZB-C<sub>3</sub>OH, para el cual se obtuvieron nanopartículas de boratos de zinc. Dado que no se detectó presencia de CTAB en los productos obtenidos, este compuesto debió permanecer emulsionado en todos los sistemas de trabajo, por lo que se puede asegurar que está cumpliendo un rol fundamental en la estabilidad del film micelar de las gotas de agua generadas en los sistemas de síntesis. Esto sustenta la hipótesis planteada respecto a la dinámica del sistema coloidal y el intercambio de masa entre micelas, que da lugar a las tendencias opuestas en los resultados de DLS y SEM, ya que estos reactores acuosos limitados por el surfactante deben permanecer aún bajo agitación en el



**Figura 5.13.** Espectros FT-IR para muestras ZB-C<sub>x</sub>OH y CTAB.

sistema coloidal formado. Finalmente, una posible explicación para el por qué las partículas presentan menor tamaño para el caso de isopropanol puede observarse en el esquema de la figura 5.14.



**Figura 5.14.** Esquema del interior de una posible micela formada al emplear isopropanol como cosurfactante.

En la figura 5.14 se plantea un esquema posible de cómo se formarían las micelas en presencia de isopropanol como cosurfactante. Son dos las posibles explicaciones a las observaciones finales:

- 1) Dado que esta molécula de alcohol es muy pequeña y a diferencia de los alcoholes normalmente empleados para cumplir esta función, no es lineal. Puede ocurrir que la mayor parte de este alcohol se reparta entre la fase acuosa presente en el interior de la micela y la fase orgánica en el exterior de la micela (no representado en figura 5.14), pero su presencia en el film intermicelar sea casi nula, debido a que las moléculas de surfactante preferirían interaccionar unas con otras. De esta forma, los iones disueltos en el entorno acuoso verían limitado su crecimiento, debido a la presencia de la mezcla alcohol-agua y precipitarían en un volumen de gota menor. Este efecto no se observaría para los otros cosurfactantes empleados, debido a que estos sí interaccionan con las moléculas de surfactante y se intercalaría de mejor manera con este. Debido a esto, el volumen de agua en las micelas sería mayor y dada la dinámica de la suspensión coloidal, gotas más grandes colisionarían unas con otra, dando lugar a partículas más grandes.
- 2) Sucedería lo mismo que lo planteado en el caso anterior, pero la principal diferencia es que dentro del ambiente micelar, el isopropanol y el agua se encontrarían mezclados íntimamente. Por esta razón, la fase **ZB2** cristalizaría en esa mezcla específica de solventes y a diferencia de lo planteado en el punto 1), no lo haría en un ambiente estrictamente acuoso. Esto es una posibilidad ya que en trabajos previos hemos reportado la cristalización de la fase **ZB1** por difusión vapor-líquido, empleando acetona o etanol como solvente volátil. Teniendo en cuenta que en este caso el sistema se encuentra diluido, sería posible que el producto **ZB2** esté cristalizando de una mezcla agua-isopropanol, en un ambiente limitado por un film micelar compuesto por CTAB.

A pesar de haber cumplido el objetivo principal de este trabajo de tesis, el cual es la obtención de nanopartículas de boratos de zinc, no se puede decir que estos compuestos han sido obtenidos estrictamente en un régimen de micelas reversas, debido a que no se logró formar una microemulsión estable que cuente con agua, hexano, surfactante, cosurfactante y los reactivos necesarios para dar lugar a la obtención de boratos de zinc. Sin embargo, fue posible llegar a este régimen de micelas reversas con todos los componentes antes mencionados. En las siguientes secciones se presentan los resultados más importantes de este trabajo. Estos involucran la descripción completa y la metodología a emplear para formar un sistema de micelas reversas, el cual es, en principio, extrapolable a cualquier sistema de estudio.

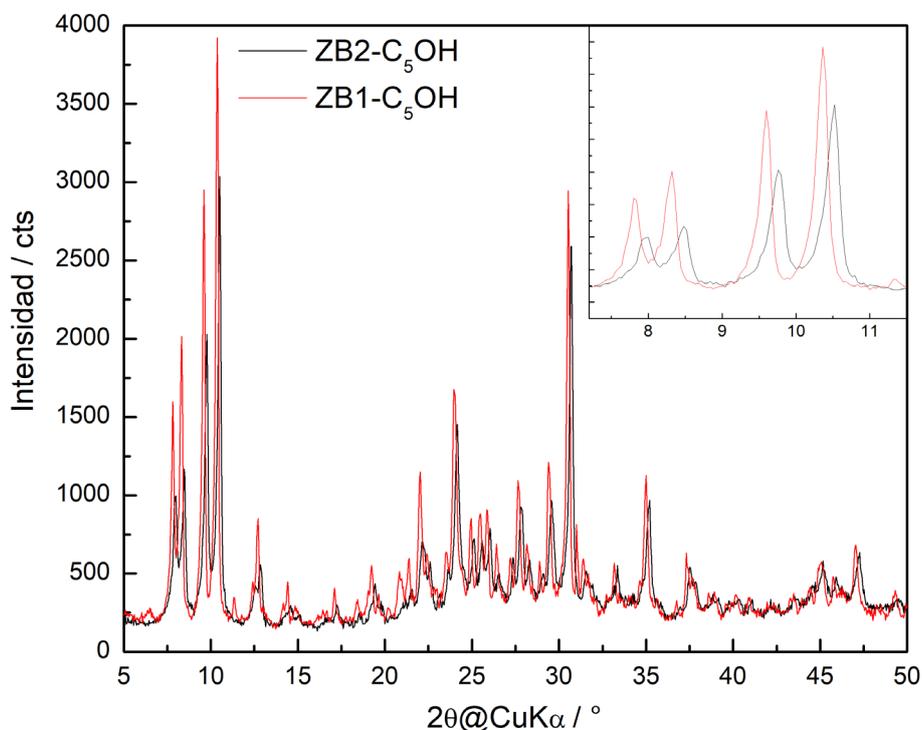
### 5.3.2 Estudio de modificaciones sobre el procedimiento estándar de síntesis

En esta sección se discuten los esquemas de síntesis 5.5 y 5.6, los cuales son modificaciones realizadas sobre el procedimiento estándar. Estas variaciones permitieron una mayor comprensión del sistema de trabajo y cuáles son las causas principales por las cuales no se obtiene un régimen de micelas reversas.

Para las condiciones de síntesis de ZB-C<sub>5</sub>OH se realizó un estudio de los sólidos obtenidos según los esquemas 5.5 y 5.6, los cuales se resumen en la tabla 5.12.

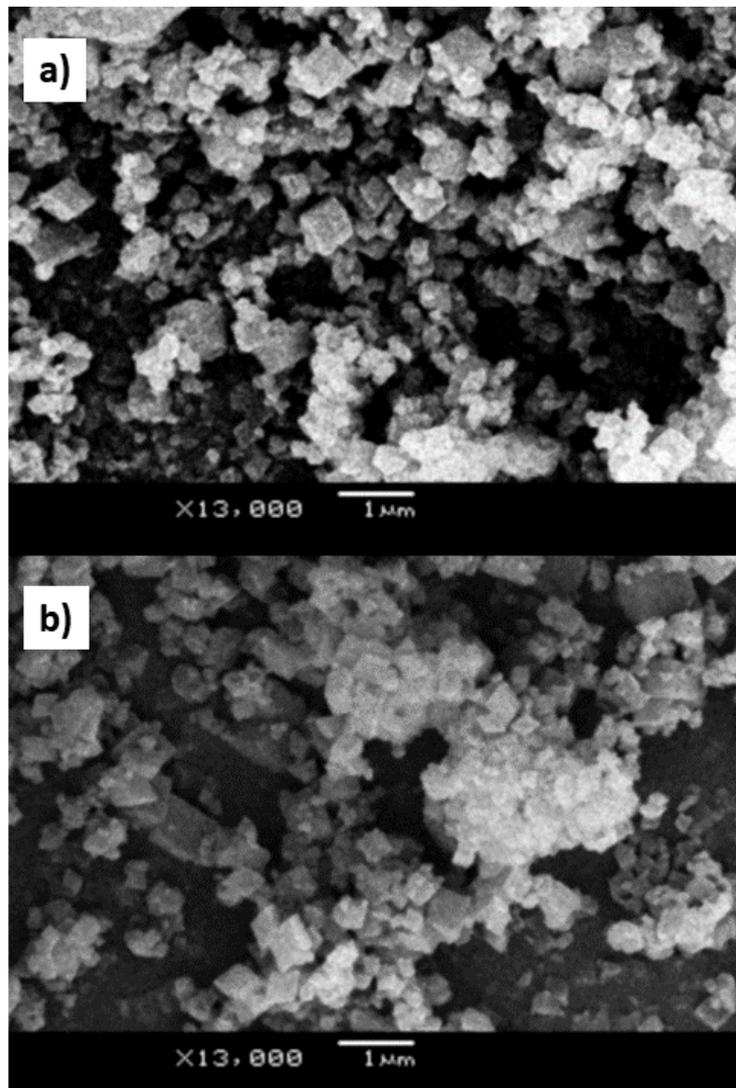
**Tabla 5.12.** Condiciones y resultados de síntesis empleadas para estudiar las modificaciones de los esquemas 5.5 y 5.6. Nomenclatura: Según esquema 5.5, ZB1-C<sub>5</sub>OH y ZB2-C<sub>5</sub>OH son los sólidos que se observan en suspensión en la fase superior e inferior, respectivamente. Según esquema 5.6, ZBF1-C<sub>5</sub>OH es el sólido que precipita en la fase 1 (superior), mientras que ZBF2-C<sub>5</sub>OH es el sólido que precipita de la fase 2 (inferior). En todos los casos la fase cristalina observada fue ZB2.

Síntesis	Reactivos			Sólido obtenido	Masa producto obtenida / g	%R	%C
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / g (mol)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / g (mol)	NH <sub>3</sub> / mL (mol)				
<b>Esquema 5.5</b>	0,66	0,54	1,2	ZB1-C <sub>5</sub> OH ZB2-C <sub>5</sub> OH	0,0010 0,12 – 0,15	> 1 3 - 4	0,48 0,51
<b>Esquema 5.6</b>	(2,2x10 <sup>-3</sup> )	(8,8x10 <sup>-3</sup> )	(1,7x10 <sup>-2</sup> )	ZBF1-C <sub>5</sub> OH ZBF2-C <sub>5</sub> OH	0,04 – 0,05 0,11 – 0,13	1 - 2 2- 3	42,76 0,53



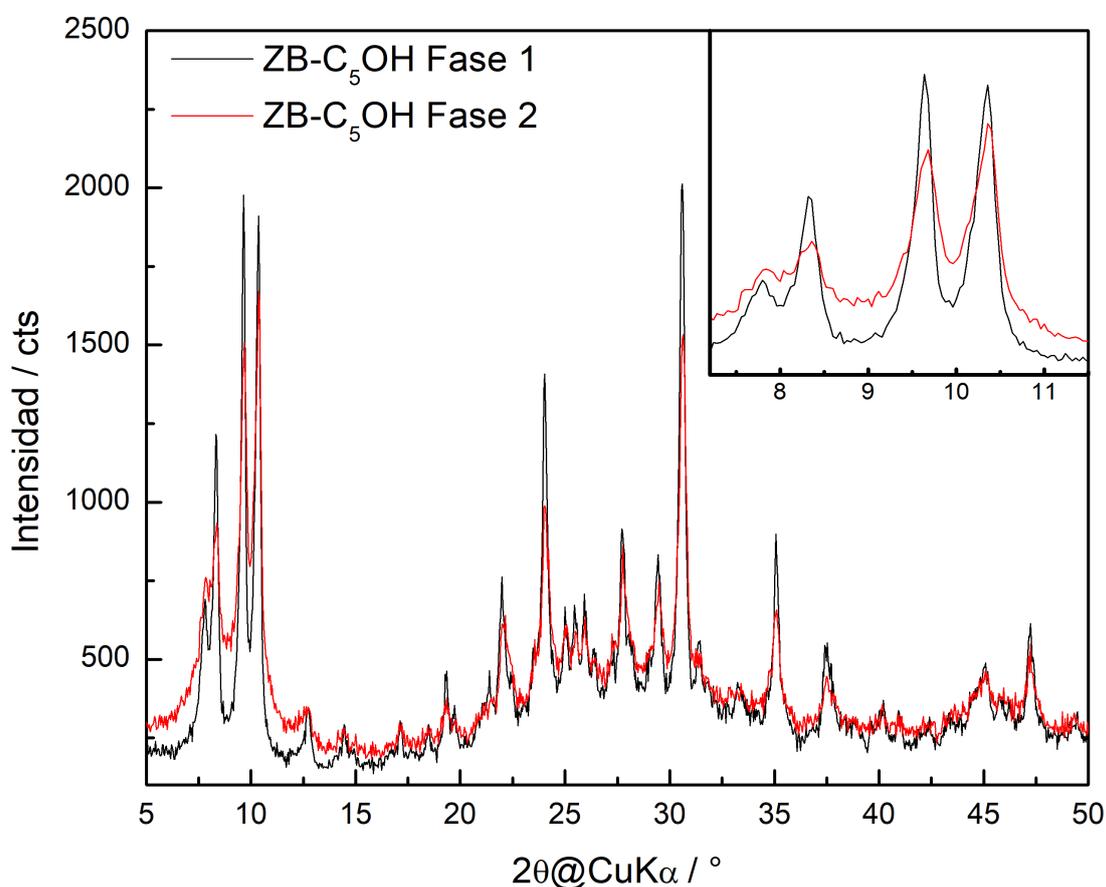
**Figura 5.15.** Diagrama de difracción de polvo para los sólidos ZB1-C<sub>5</sub>OH y ZB2-C<sub>5</sub>OH.

Como se observa en la figura 5.15, desde el punto de vista de las fases cristalinas, no existen diferencias significativas entre los sólidos obtenidos en cada una de las fases. A priori, se podría pensar que el sólido que se mantiene en suspensión en la fase 1 (superior, menos densa) podría tener un tamaño de partícula menor al obtenido en la fase 2, sin embargo, esta situación no es verificada por los estudios de DRX realizados sobre las muestras. En la figura 5.16 se muestran las imágenes realizadas con microscopía SEM para ambos productos. En ambas imágenes se observa una población polidispersa de tamaños y morfología de partícula. Los tamaños medidos a partir de las imágenes realizadas por SEM, revelan tamaños entre 250 y 1000 nm. Estos resultados son análogos a los resultados para el sólido ZB-C<sub>5</sub>OH. En la figura 5.16a se observa poblaciones de partículas más pequeñas, por lo que esta puede ser la razón por la cual permanecen en suspensión. Sin embargo, su tamaño es mucho mayor a los 200 nm y la masa obtenida es más de 100 veces menor a la obtenida en la fase 2, por lo que separar ambas fases no resulta una opción óptima.



**Figura 5.16.** Microscopía SEM para las muestras ZB1-C<sub>5</sub>OH (a) y ZB2-C<sub>5</sub>OH (b).

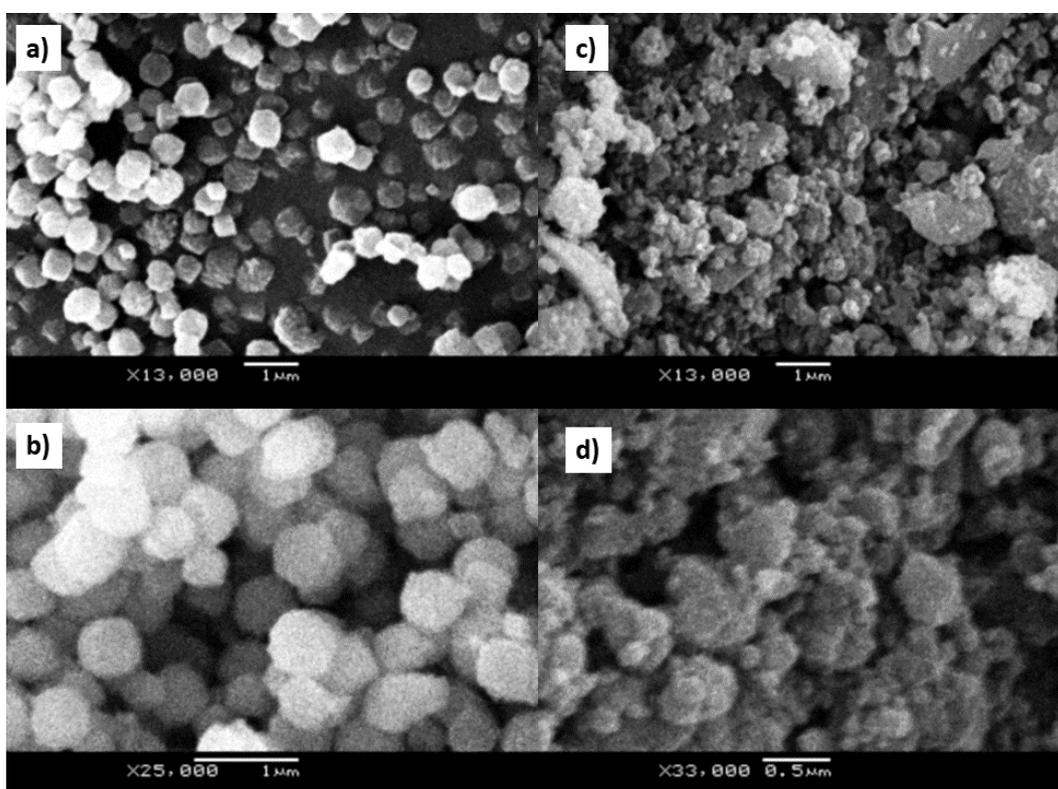
En la figura 5.17 y 5.18 se observa que los sólidos ZBF1-C<sub>5</sub>OH y ZBF2-C<sub>5</sub>OH presentan diferencias notorias en el perfil del diagrama de DRX de polvo y en las imágenes SEM para su morfología y tamaño de partícula. Los resultados observados en figura 5.17 se contraponen a las observaciones esperadas. Es decir, sería esperable que para la fase 1, de menor densidad y, por ende, menor contenido de gotas de agua dispersas, el sólido obtenido fuese de menor tamaño que para la fase 2, la cual presenta una mayor densidad y mayor contenido de agua. Pero a partir de los resultados de DRX de polvo se puede inferir que sólido ZBF2-C<sub>5</sub>OH presenta un mayor ensanchamiento en los picos de difracción correspondientes a **ZB2**, el cual puede ser atribuido a un ensanchamiento por tamaño de partícula. Este fenómeno se observa a nivel microscópico a través de las micrografías SEM realizadas sobre las muestras obtenidas en estas condiciones (figura 5.18).



**Figura 5.17.** Diagrama de difracción de polvo para los sólidos ZBF1-C<sub>5</sub>OH y ZBF2-C<sub>5</sub>OH.

En la figura 5.18 se observa un menor tamaño de partícula para la muestra ZBF2-C<sub>5</sub>OH (figura 5.18 c y d) pero una distribución polidispersa en tamaños y morfología, mismo resultado observado para la fase ZB-C<sub>5</sub>OH y las fases ZB1-C<sub>5</sub>OH y ZB2-C<sub>5</sub>OH. Sin embargo, los sólidos obtenidos en la fase superior (fase 1) presentan una población monodispersa en tamaños y morfología, lo que da lugar a una muestra homogénea, pero con tamaños de partículas

superiores a 500 nm. Además, en este punto es importante analizar el %C para las muestras. En la tabla 5.12 se observa que el %C es despreciable para todas las muestras, menos para ZBF1-C<sub>5</sub>OH, en donde se observa un valor de 42,77 %. Este valor implica que este sólido contiene una cantidad apreciable de CTAB adsorbido en las partículas. Paradójicamente y contrario a los reportes en bibliografía, el sólido obtenido en la fase menos densa, presenta moléculas de CTAB adsorbida y una población monodispersa en tamaños de partícula. Sin embargo, el tamaño es mayor que para cualquier otra de las muestras obtenidas empleando 1-pentanol como cosurfactante.<sup>42</sup> Nuevamente, la modificación 5.6 no presenta ventajas significativas respecto al procedimiento estándar 5.4. Lo que implica que dicho procedimiento es el adecuado para trabajar.



**Figura 5.18.** Microscopía SEM para las muestras ZB-C<sub>5</sub>OH Fase 1 (a, b) y ZB-C<sub>5</sub>OH Fase 2(c, d).

En resumen, para el sistema CTAB, C<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>OH y agua, se corroboró que para un sistema conformado por las condiciones  $W_0=40$ ,  $P_0=8$  y  $N_0=60$ , se obtiene una microemulsión de micelas reversas con tamaños de aproximadamente 14 nm. Además, mediante la metodología estándar se obtiene un producto policristalino identificado como **ZB2**, para el cual no se observa ensanchamiento de picos debido a tamaño de partícula en el patrón de DRX de polvo. Para estas mismas muestras, los estudios realizados por SEM muestran poblaciones polidispersas en cuanto a tamaños y morfología de partículas. Además, los estudios realizados mediante el

esquema 5.5 evidencian que no existen diferencias apreciables entre el sólido en suspensión en la fase 1 y el obtenido en la fase 2. En adición a este resultado, la obtención de sólidos por medio del esquema 5.6 muestra que tampoco existen diferencias significativas en las fases obtenidas si, en lugar de mantener un sistema coloidal por agitación, este se separa por decantación en las fases termodinámicamente estables que lo componen, y se deja precipitar sólido en cada una de ellas.

Las mismas modificaciones fueron estudiadas en los sistemas en donde se emplea 1-octanol e isopropanol como cosurfactantes. Para el primero, los resultados son análogos al caso del 1-pentanol, excepto que mediante el procedimiento 5.6 se obtiene sólido sólo en la fase 2 (ZBF2-C<sub>8</sub>OH) y no en la fase 1. Sin embargo, este sólido no presenta diferencias con el sólido ZB-C<sub>8</sub>OH, lo mismo que se observa para ZB-C<sub>5</sub>OH y ZBF2-C<sub>5</sub>OH. Al emplear isopropanol, mediante la modificación 5.5 se llega a los mismos resultados. Sin embargo, mediante la modificación 5.6 se observa que la separación de fases da lugar a dos sistemas límpidos que permanecen estables durante semanas y no precipita sólido. En este caso la interface no es tan evidente como para el caso de los otros dos surfactantes. Este resultado permite llegar a la siguiente hipótesis:

Una vez formado el sistema coloidal final (esquema 5.4), si este permanece sin agitación, los componentes se distribuyen de forma diferencial dando lugar a dos fases, para el caso de los cosurfactantes C<sub>5</sub>OH y C<sub>8</sub>OH, los reactivos necesarios para la obtención de **ZB2** tienden a permanecer en la fase más densa. Esto explica que las muestras ZBF2-C<sub>x</sub>OH sean las que presentan más del 99% de la masa total obtenida y presenten características similares a las muestras ZB-C<sub>x</sub>OH. Mientras que al emplear isopropanol, los reactivos se reparten de forma diferencial, por lo que, al separar las fases, nunca se supera el límite establecido por la solubilidad de **ZB2** (valor menor a 1 mg/L)<sup>14</sup> en ninguna de ellas y esta fase no precipita. Esta distribución de reactivos puede ser la causa que al mantener el sistema bajo agitación y ambas fases se vean obligadas a mezclarse, de lugar a la precipitación de un sólido de pequeño tamaño de partícula (ZB-C<sub>3</sub>OH). Esta puede ser la clave de por qué el esquema 5.4 resulta exitoso para el caso de isopropanol. Esto sustenta las hipótesis establecidas a continuación de la figura 5.14, en donde se planteó que la distribución del isopropanol entre las fases acuosa y oleosa, es la clave para la obtención de nanopartículas. La distribución de este alcohol y de los reactivos en el sistema es la clave para la formación de nanopartículas. Seguramente, dada su miscibilidad

con agua, el ambiente dentro de las micelas sea la clave por la que precipita la fase **ZB2** con pequeño tamaño de partícula.

## 5.4 Formación de microemulsiones estables de boratos de zinc empleando sistemas de micelas reversas: metodología y formación de nanopartículas

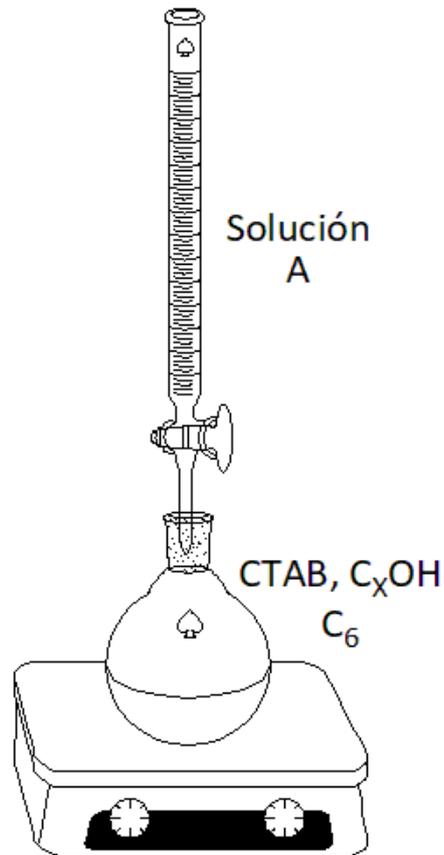
Uno de los objetivos más ambiciosos que se pueden plantear en la síntesis de compuestos inorgánicos en micelas reversas, es lograr obtener una microemulsión estable con todos los componentes necesarios para sintetizar el producto final. Sin embargo, cuando los sistemas se vuelven más complejos, como es el presente caso de aminoboratos de zinc, en donde se requiere la presencia de una base como amoníaco, pH de reacción cercano a 10, dos reactivos, la cantidad de iones en solución eleva la fuerza iónica y las múltiples interacciones entre moléculas provoca el colapso de los sistemas micelares.

Nuestro mayor aporte a la síntesis de compuestos de inorgánicos complejos en microemulsiones se describe a continuación. Hemos logrado estabilizar una solución precursora de boratos de zinc en un sistema de micelas conformado por CTAB, hexano y 1-pentanol, obteniendo nanopartículas de boratos de zinc.

### 5.4.1 Metodología para la formación de una microemulsión estable de boratos de zinc.

Teniendo en cuenta que los sistemas con CTAB como surfactante no soportan fuerzas iónicas grandes y normalmente aceptan valores de concentraciones de sales no mayores a 0,4 M, se decidió emplear una solución acuosa de boratos de zinc (solución A) con las siguientes características,  $[Zn^{2+}] = 0,1$  M,  $[H_3BO_3] = 0,4$  M y  $[NH_3] = 0,8$  M. Estas concentraciones son 3 veces menores a las de la fase acuosa de las síntesis de la tabla 5.6, pero mantienen la relación molar para la cual se reportaron los mejores rendimientos de síntesis (tabla 5.7). Para esta solución, se determinaron los límites de tolerancia de solución A para sistemas conformados por CTAB,  $C_6$  y  $C_xOH$  similares a los empleados anteriormente, en los cuales se mantuvo fija la relación  $C_6/C_xOH$  en valores de 6,77 para  $X=5$  y 1,14 para  $X=3$  (estos valores son los mismos que en los sistemas empleados en la sección 5.3). Los límites de tolerancia se definen como los volúmenes (o masas) de solución A bajo los cuales el sistema permanece formando una microemulsión.

Para determinar los límites de tolerancia del sistema Solución A / CTAB /  $C_xOH$  / hexano, se empleó un sistema como el del esquema 5.8.



**Esquema 5.8.** Sistema empleado para determinar la tolerancia de solución A por parte de un sistema CTAB/C<sub>6</sub>/agua.

El procedimiento se detalla a continuación:

- a) *En un valor de fondo redondo agregar la cantidad preestablecida de CTAB, luego hexano y finalmente cosurfactante, en ese orden. Es importante comenzar la agitación magnética luego del agregado de hexano, para evitar la formación de agregados insolubles de CTAB.*
- b) *Una vez establecida la suspensión en el balón, agregar solución A gota a gota desde una bureta. Es importante esperar a que el sistema se estabilice entre cada agregado de solución A. Este tiempo no puede ser menor de una gota cada 10 o 20 segundos, debido a la cinética de autoensamblado de las micelas.*
- c) *El volumen inicial de formación de régimen de micelas reversas se detecta por la formación de una emulsión límpida, que puede ser atravesada por la luz de un láser.*
- d) *Luego de detectar el punto en el cual se forma una microemulsión estable, se continúa con el agregado de solución A hasta que el sistema se enturbia. Este punto, es el punto final de tolerancia a solución A. De esta forma se define un rango de tolerancia.*

Para el sistema Solución A / CTAB / Hexano / 1-pentanol se determinaron los límites que se muestran en tabla 5.13.

**Tabla 5.13.** Sistemas CTAB/hexano/1-pentanol, para los cuales se estudió su tolerancia a Solución A. La masa de CTAB y volúmenes de hexano y 1-pentanol del sistema 4 corresponde a un escalado 5 veces del sistema empleado para síntesis en la sección 5.3.

Sistema	Componentes presentes en balón (esquema 5.8)			Volumen de solución A tolerada por el sistema (mL)	
	CTAB (g)	Hexano (mL)	1-pentanol (mL)	Punto inicial	Punto final
1	0,0988	16,00	1,90	0,05	0,10
2	0,1752	16,00	1,90	0,10	0,20
3	0,3651	16,00	1,90	0,20	0,25
4	0,7143	16,00	1,90	0,10	0,35
5	1,3471	16,00	1,90	0,25	2,00
6	1,4509	16,00	1,90	0,30	2,00
7	1,8540	16,00	1,90	0,40	0,60
8	2,8800	16,00	1,90	-	-

En la tabla 5.13 se observa que a medida que aumenta la masa de CTAB empleada, para una relación constante  $C_6/C_5OH$ , el rango de masas de solución A tolerada sin que la microemulsión colapse, tiende a aumentar hasta un máximo para los sistemas 5 y 6. Mientras que luego vuelve a disminuir para el sistema 7, y para el 8 no se observa formación de una microemulsión estable en ningún rango.

En la tabla 5.13 se presentan los resultados obtenidos siguiendo la metodología del esquema 5.8 para el sistema solución A / CTAB / hexano / isopropanol. Para estos sistemas se observa que la tolerancia a la solución A es menor que para el caso de  $C_5OH$ .

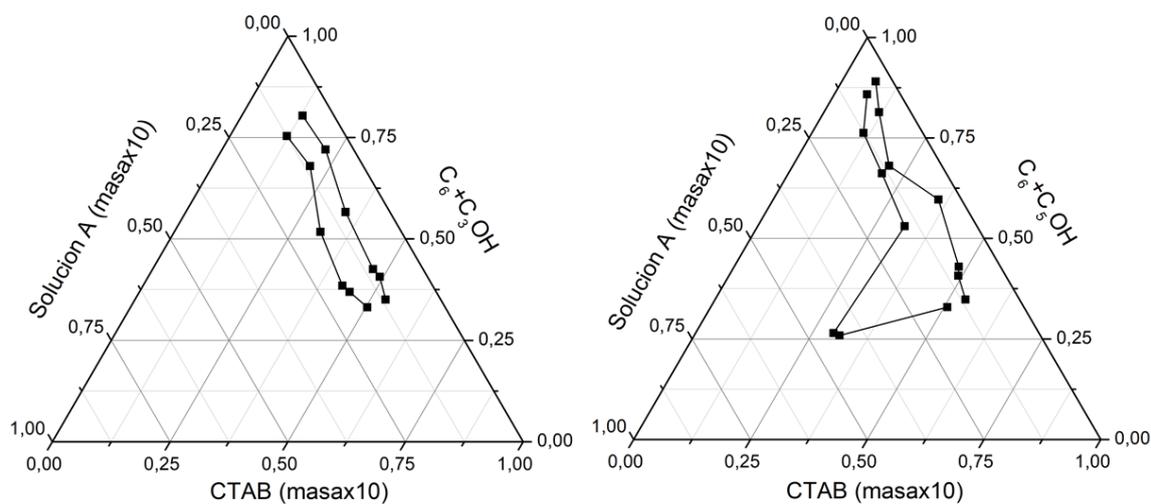
**Tabla 5.13.** Sistemas CTAB/hexano/isopropanol, para los cuales se estudió su tolerancia a Solución A. La masa de CTAB y volúmenes de hexano e isopropanol del sistema 4 corresponde a un escalado 5 veces del sistema empleado para síntesis en la sección 5.3.

Sistema	Componentes presentes en balón (esquema 5.8)			Volumen de solución A tolerada por el sistema (mL)	
	CTAB (g)	Hexano (mL)	Isopropanol (mL)	Punto inicial	Punto final
1	0,1066	16,00	8,00	-	-
2	0,1933	16,00	8,00	0,10	0,20
3	0,3677	16,00	8,00	0,10	0,20
4	0,7221	16,00	8,00	0,20	0,40
5	1,3247	16,00	8,00	0,30	0,60
6	1,4556	16,00	8,00	0,30	0,60
7	1,8270	16,00	8,00	0,40	0,60
8	2,9248	16,00	8,00	-	-

En conclusión, la metodología planteada en el esquema 5.8 permitió determinar los rangos de tolerancia por parte de una mezcla CTAB, hexano, cosurfactante, para una solución de boratos de zinc de concentración preestablecida. Se puede afirmar también que, en principio y dada la metodología este procedimiento podría aplicarse a cualquier sistema de estudio. Esta metodología podría extrapolarse no solo a estabilidad microemulsiones para dar lugar a la síntesis de compuestos químicos, si no que para lograr estabilizar moléculas complejas en ambientes en los cuales son insolubles. Por ejemplo, mantener moléculas de interés en microambientes acuosos que deben estar sujetos a fases oleosas.

#### 5.4.2 Síntesis de boratos de zinc a partir de una microemulsión estable.

A partir de los resultados presentados en la sección 5.4.1, se construyeron los diagramas trifásicos de la figura 5.19 con el objetivo de visualizar las zonas de estabilidad para las microemulsiones de boratos de zinc.



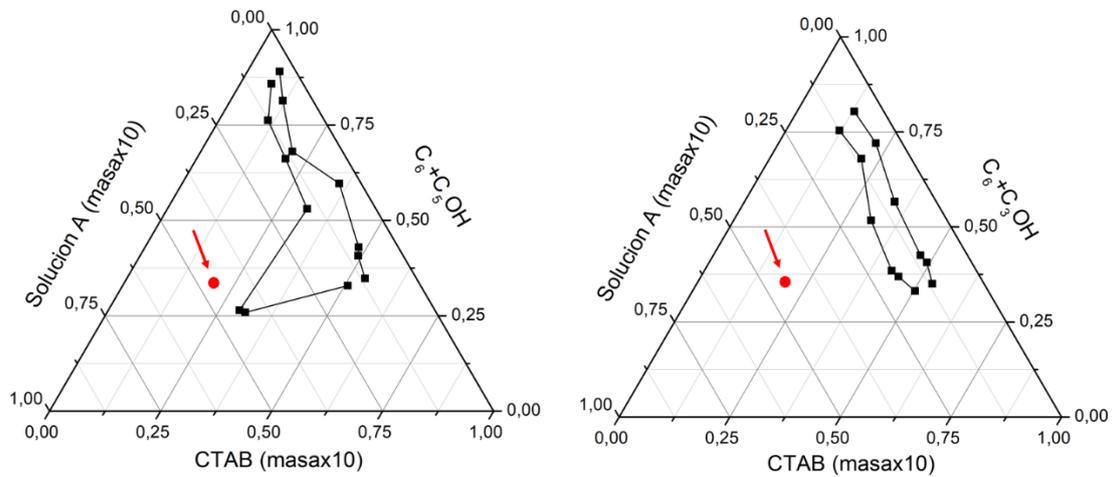
**Figura 5.19.** Diagramas trifásicos expresados en fracción másica para sistemas SoluciónA/C<sub>6</sub>:C<sub>x</sub>OH/CTAB.

Para construir el diagrama se escalaron las masas de CTAB y solución A 10 veces. La densidad de la solución A se estandarizó como 1 g/mL. El resto de densidades se extrajeron de datos tabulados.<sup>160</sup>

En la figura 5.19 se observa que las líneas que unen los puntos del diagrama delimitan una zona de tolerancia para la solución A. Para todos los puntos comprendidos en esta zona, la mezcla final obtenida se compone por una única fase límpida, para la cual se puede asegurar un régimen de micelas reversas. Estos sistemas son estables por un periodo de horas, hasta que comienza a precipitar borato de zinc en ellos. La zona de estabilidad para el caso del sistema que emplea C<sub>3</sub>OH como cosurfactante es menor en extensión a la que emplea C<sub>5</sub>OH. Esto se explica a través de la interacción entre las colas apolar del surfactante y la del alcohol, que para el caso de C<sub>5</sub>OH es mayor y lineal, por ende, esta interacción es más favorable.<sup>153</sup> Otro aspecto importante de estos diagramas es el área total que ocupan. Si en la construcción del gráfico no se hubiesen escalado las masas de solución A y CTAB 10 veces, sería imposible visualizar con claridad la zona de tolerancia, ya que es muy poca la cantidad de solución A que aceptan.

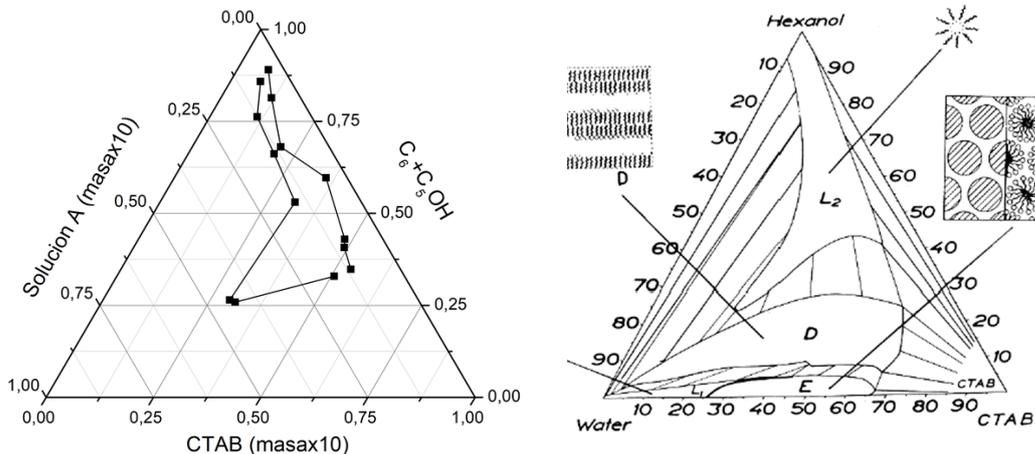
Los problemas para lograr una microemulsión estable para las síntesis planteadas en la sección 5.3 pueden ser ahora entendidos gracias a la construcción de estos diagramas. Puede asumirse que la densidad de las soluciones amoniacales de boratos de zinc no cambia apreciablemente con pequeñas variaciones en la concentración. Esto es, la densidad de la solución A ([Zn<sup>2+</sup>]=0,1 M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]=0,4 M y [NH<sub>3</sub>]=0,8 M) es igual a la de la solución formada para las síntesis planteadas en tabla 5.6 ([Zn<sup>2+</sup>]=0,3 M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]=1,2 M y [NH<sub>3</sub>]=2,4 M) y a ambas se le otorga el valor de 1 g/mL (condición para la cual se construyeron los diagramas de la figura 5.19): Así se puede ubicar el punto correspondiente a este último sistema en el correspondiente diagrama trifásico. Si se tiene en cuenta que, con el aumento de concentraciones, la densidad sería mayor para el sistema de la sección 5.3, esto implicaría que la masa de solución sería mayor

y, por lo tanto, la fracción máscica de solución acuosa sería mayor, disminuyendo la fracción de CTAB y  $C_6+C_5OH$ , eso se traduce en un movimiento hacia el vértice inferior izquierdo del diagrama. Esto implica que el punto se aleja aún más de la zona de estabilidad.



**Figura 5.20.** Diagramas trifásicos expresados en fracción máscica para sistemas soluciónA/ $C_6:C_5OH$ /CTAB. En rojo se indica el punto correspondiente a las síntesis de la sección 5.3.

Como se observa en figura 5.20, los sistemas discutidos en la sección 5.3 se encuentran fuera del rango de estabilidad de microemulsiones. En adición a esto y respecto a la forma de los diagramas, en la figura 5.21 se muestra una comparación entre en diagrama trifásico para el sistema que emplea  $C_5OH$  como cosurfactante y un diagrama extraído de bibliografía para el sistema CTAB, agua, hexanol (presentado en sección 4.1).



**Figura 5.21.** Comparación entre el diagrama trifásico obtenido para el sistema soluciónA/ $C_6+C_5OH$ /CTAB y un diagrama extraído de bibliografía para sistema agua/hexanol/agua.

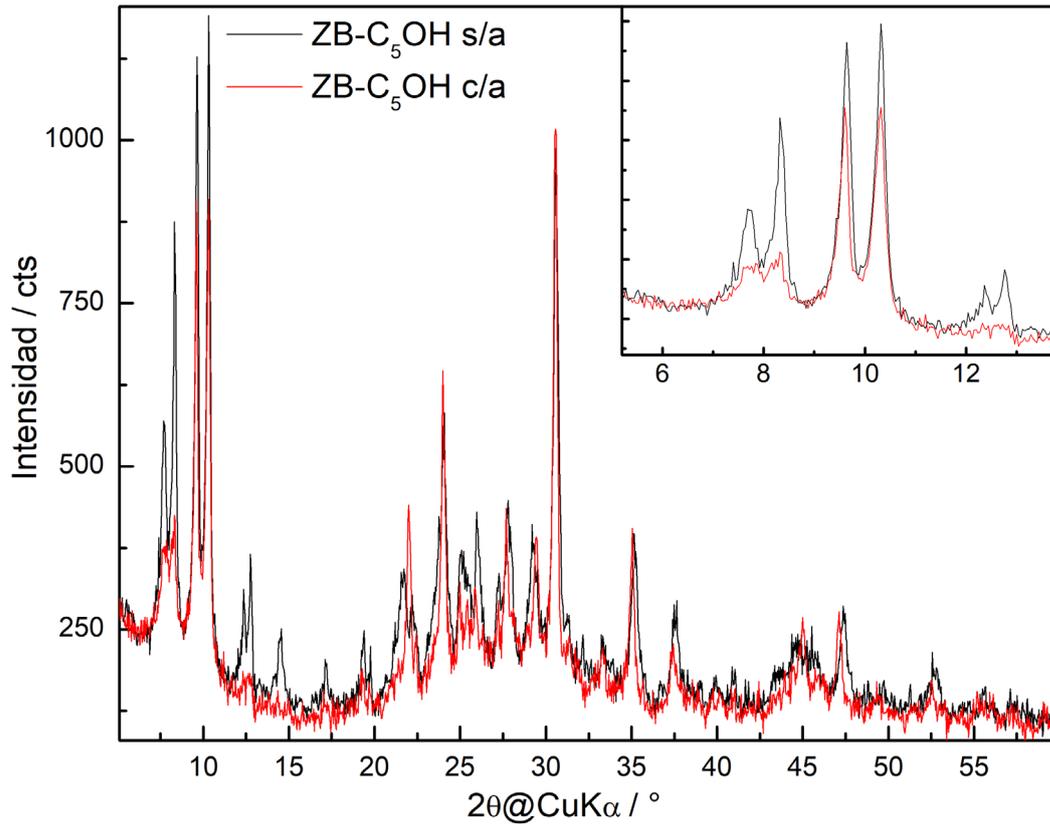
En la figura 5.21 se observa como la forma de la zona de estabilidad en el diagrama de la izquierda es igual a la zona de formación del régimen de micelas reversas ( $L_2$ ) en el diagrama de la derecha. En ambos diagramas se observa que para los mayores contenidos de CTAB, se toleran los mayores contenidos de solución acuosa.

A partir de estos diagramas fue posible plantear la síntesis de boratos de zinc según el esquema 5.4, en donde la única modificación fue el agregado de la solución A sobre la mezcla pre-establecida de CTAB, hexano y cosurfactante, luego se procedió de la misma forma. Para esto se emplearon las condiciones de la tabla 5.14. En este punto se estudió como la agitación afecta la morfología y tamaño de las partículas formadas.

**Tabla 5.14.** Datos de síntesis empleando los diagramas trifásicos de la figura 5.19. Las condiciones corresponden a puntos comprendidos en las zonas de tolerancia del diagrama.

Síntesis	Reactivos				Masa obtenida / mg	%R	Variable adicional
	Solución A / mL	CTAB / g	C <sub>6</sub> / mL	Cosurfactante / mL			
ZB-C <sub>5</sub> OH s/a	6,00	7,06	80,00	9,40 (C <sub>5</sub> OH)	40,40	3 - 4	Sin agitación
ZB-C <sub>5</sub> OH c/a	6,00	7,06	80,00	9,40 (C <sub>5</sub> OH)	19,10	1 - 2	Con agitación

En la figura 5.22 se observan los diagramas de DRX de polvo para los sólidos ZB-C<sub>5</sub>OH s/a y ZB-C<sub>5</sub>OH c/a. Nuevamente, al igual que en las secciones anteriores, la fase cristalina identificada es **ZB2**. Se puede observar que ambas muestras presentan un ensanchamiento en los picos de difracción debido al tamaño de partícula. Sin embargo, este efecto es más pronunciado en ZB-C<sub>5</sub>OH c/a, observándose el mismo efecto que para el sólido ZB-C<sub>3</sub>OH discutido anteriormente, en donde no se logran observar las intensidades de los picos comprendidos entre 12 y 20 °. La poca intensidad de los picos de difracción característicos de la fase **ZB2** en esta zona es un buen indicio de un efecto pronunciado del tamaño de cristalita. En el cuadro de la figura 5.22 se observa que a 8° es difícil diferenciar las dos reflexiones que se encuentran en esa región.

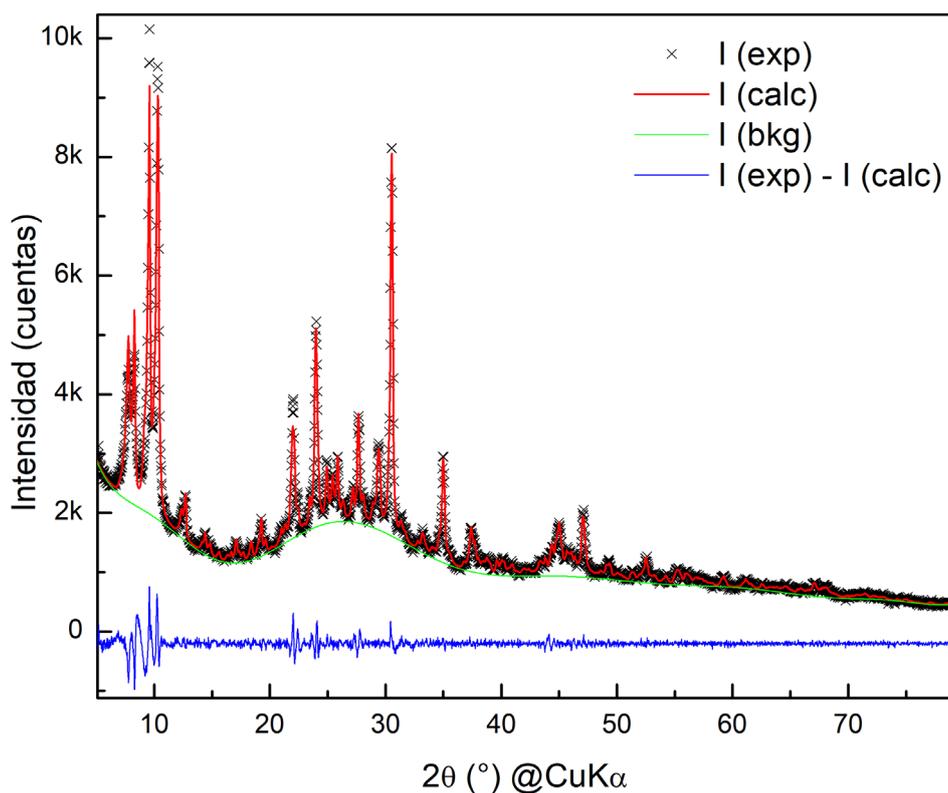


**Figura 5.22.** Diagramas de DRXP para las muestras ZB-C<sub>5</sub>OH s/a y ZB-C<sub>5</sub>OH c/a.

El sólido obtenido bajo agitación es el que presenta menor tamaño de cristalita. Este resultado podría explicarse teniendo en cuenta que en un sistema caótico, sin bien los núcleos de cristalización que se forman tienen una mayor probabilidad de choque con otros núcleos, la velocidad a la cual se mueven evita que puedan formar una partícula más grande. En la figura 5.23 se muestra el ajuste de LeBail para el diagrama de DRX de polvo de ZB-C<sub>5</sub>OH c/a. A partir de este diagrama se extrajeron los siguientes datos para el tamaño de cristalita según el modelo uniaxial:

*Dirección ecuatorial: 103,1(2) nm*

*Dirección axial: 50,0(9) nm*



**Figura 5.23.** Ajuste de LeBail de los datos experimentales de ZB-C<sub>5</sub>OH c/a con la fase **ZB2**. En negro: datos experimentales, rojo: calculado, verde: background, azul: curva de diferencia.

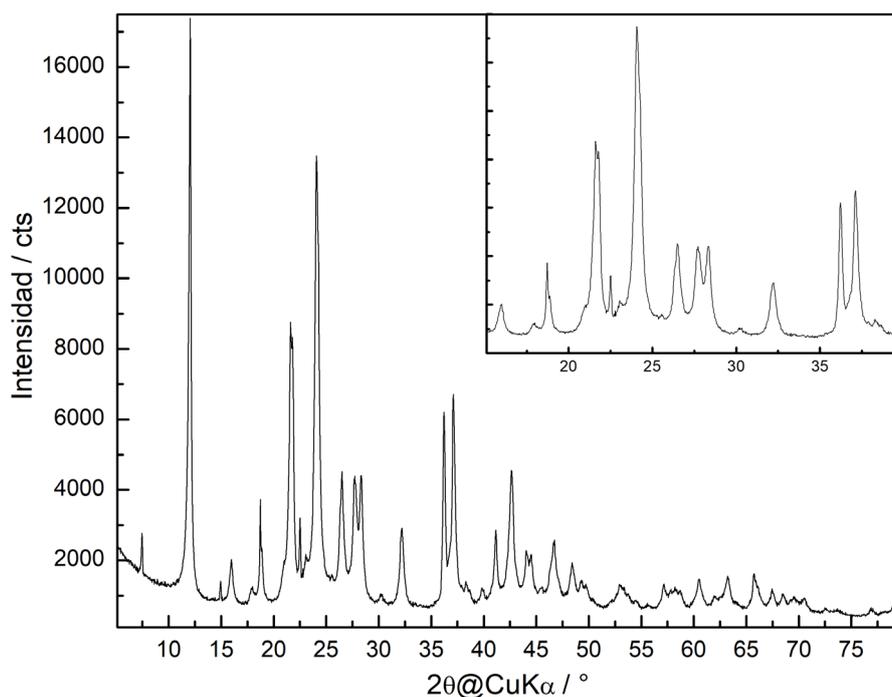
El ajuste mostrado en la figura 5.23 presenta similares características a los ajustes realizados previamente para los diagramas de las muestras ZB-C<sub>x</sub>OH. En este caso los valores calculados para el tamaño de cristallita promedio se encuentran en el límite de lo aceptable.<sup>158, 159</sup> Sin embargo, ambos valores presentan un bajo error en ambas direcciones y se puede atribuir un significado físico a estas magnitudes calculadas.

Finalmente, se realizaron experimentos empleando isopropanol como surfactante y condiciones contempladas dentro de la zona de estabilidad presentada en figura 5.19. Una de las condiciones de síntesis se presentan en la tabla 5.15.

**Tabla 5.15.** Datos de síntesis empleando los diagramas trifásicos de la figura 5.15. Las condiciones corresponden a puntos comprendidos en las zonas de tolerancia del diagrama.

Síntesis	Reactivos					
	Solución A / mL	CTAB / g	C <sub>6</sub> / mL	Cosurfactante / mL	Masa obtenida / mg	Variable adicional
ZB-C <sub>3</sub> OH c/a	2,50	7,00	80,00	40,00 (C <sub>3</sub> OH)	16,4	Con agitación

En la figura 5.24 se muestra el diagrama de DRX de polvo para la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH c/a de tabla 5.15. Contrariamente a lo observado en los sistemas estudiados en la sección 5.3, en este caso la síntesis que emplea isopropanol como cosurfactante dio lugar a resultados inesperados. Apareció al menos una nueva fase cristalina y, además, no presenta un ensanchamiento en los picos de difracción debidos al tamaño de partícula. La búsqueda de fases cristalinas presentes en el diagrama en la base de datos cristalográfica implica que la o las fases obtenidas son desconocidas (ICDD-PDF-2 2013).



**Figura 5.24.** Diagramas de DRX de polvo para la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH c/a.

No fue posible realizar el indizado de la fase cristalina ZB-C<sub>3</sub>OH c/a empleando los softwares DICVOL04 o N-treor asumiendo que es una fase única o permitiendo asignar picos a fases secundarias. Si se observa con detenimiento el diagrama de la figura 5.24, se observan picos con un perfil diferente a otros, por ejemplo, entre 35 y 37 °C se observan dos picos que parecen pertenecer a fases diferentes. Incluso, entre 20 y 25° se ven dos picos de baja intensidad entre dos con un alto número de cuentas, estos picos también podrían pertenecer a otra fase cristalina.

A comienzos del capítulo se discutió sobre la variabilidad que pueden presentar los sistemas de micelas reversas y la posibilidad que abren en cuanto a la síntesis inorgánica, ya que el entorno micelar puede favorecer reacciones que no son posibles en medios acuosos tradicionales. Como se observa en la figura 5.24, el sólido obtenido para el sistema conformado por CTAB, hexano, agua e isopropanol, en las condiciones de la tabla 5.15, se comporta de una forma completamente diferente a lo visto previamente en la sección 5.3. En este caso, puede

ser que exista una diferencia respecto a la morfología de las micelas formadas en la zona de tolerancia de la figura 5.19. Ya se discutió en la sección 5.1 que estas no tienen por qué ser esféricas y quizás una morfología distinta de lugar a la obtención de un producto con características diferentes. Más estudios son necesarios para comprender las razones de estos resultados.

En resumen, esta metodología de trabajo abrió puertas hacia un futuro prometedor en la síntesis de boratos de zinc en régimen de micelas reversas empleando 1-pentanol como cosurfactante. A su vez, los sistemas con isopropanol dieron lugar a una o más fases de nuevos compuestos para este sistema, con los cuales se debe continuar trabajando para conocer su naturaleza química.

## 5.5 Conclusiones parciales

Se logró obtener nanopartículas del aminoborato de zinc **ZB2** empleando un sistema coloidal mantenido por agitación. Los rendimientos de obtención mediante esta metodología no superan el 5%, lo cual era esperable debido a reportes previos en bibliografía y a que se trabajó con sistemas muy diluidos.

Se consiguió estabilizar un sistema de micelas reversas a partir de CTAB,  $C_6$ ,  $C_xOH$  y una solución de boratos de zinc. Para este sistema se construyó un diagrama de fase trifásico, el cual permite conocer las mejores condiciones para llevar a cabo una síntesis en régimen de micelas reversas. En este régimen fue posible obtener un producto con un tamaño de partícula pequeño identificado como **ZB2**. El rendimiento para las síntesis llevadas a cabo bajo este régimen fue aún más bajo que para el sistema coloidal mantenido por agitación. En este caso, el rendimiento para la síntesis ZB- $C_5OH$  c/a se encontró entre 1 y 2 %. Además, la metodología empleada en la construcción del diagrama no tiene precedentes para un sistema complejo de estas características. Este trabajo abre puertas a una nueva forma de comprensión y racionalización de los sistemas de micelas reversas. Dadas las condiciones bajo las que se optimizó esta forma de trabajo, se cree que la metodología es extrapolable a cualquier sistema de obtención de compuestos químicos a partir de una solución acuosa. Estos podrían ser inorgánicos, orgánicos o macromoléculas, pero la posibilidad de estabilizar estas especies en un sistema de micelas reversas existe y puede ser explorada de forma lógica y sistemática.

---

---

# CAPÍTULO 6

---

---

## Actividad antifúngica y antibacteriana de aminoboratos de zinc

### 6.1 Introducción y objetivos

El único artículo científico en donde se reporta un estudio sistemático y cuantitativo sobre la actividad fungicida y bactericida de boratos de zinc con diferente morfología y tamaños de partícula fue publicado en 2008 por XiXi Shi.<sup>12</sup> En este trabajo, los autores estudiaron la actividad de la fase cristalina  $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  obtenida con diferentes morfologías y tamaños de partícula, frente a *Escherichia coli* y distintos hongos como *Fusarium oxysporium*, *Rizoctonia solani*, *Giberella zeae*, y *Botritis cinerea*. Los estudios fueron realizados para una concentración en medio de cultivo de 1 mg/mL. De esta forma se calculó el porcentaje de inhibición para cada hongo, reportándose valores no superiores al 40% para esta concentración, mientras que para *E. coli* no se constató respuesta frente a este borato de zinc. Existen otros reportes de sistemas similares, pero en donde los boratos empleados son derivados de otros metales y el efecto del Zn no se evidencia.<sup>161, 162</sup>

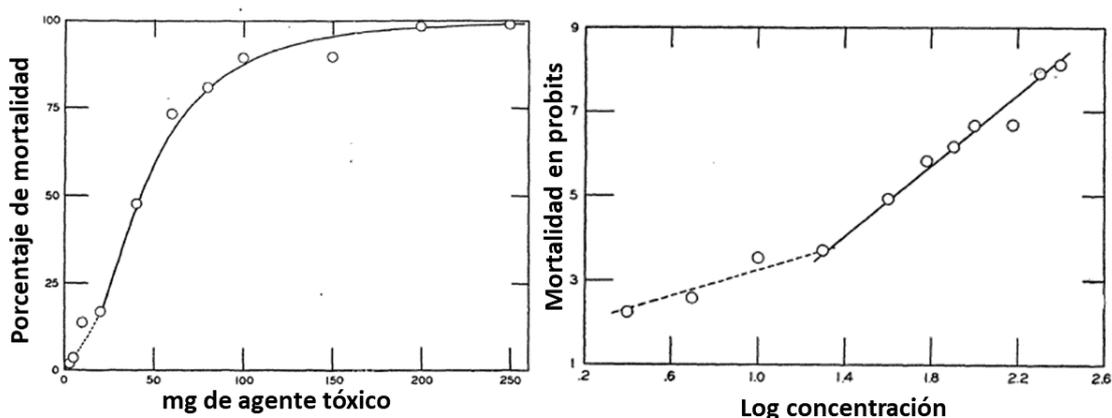
Estos estudios son el punto de partida para nuestra investigación. Para realizar estos estudios son dos los enfoques que se pueden emplear, dependiendo de las características de los organismos estudiados. Estos son la determinación de la concentración inhibitoria mínima (CIM) y la concentración efectiva 50 ( $\text{EC}_{50}$ ).

En el capítulo 1 se mencionó la importancia de los boratos de zinc en la industria maderera. Por esta razón, en este trabajo se pretende estudiar la respuesta de hongos que típicamente atacan la madera, como los causantes de la podredumbre blanca, *Trametes versicolor* y *Abortiporus biennis* y uno causante de la podredumbre marrón, *Laetiporus sulphureus*. Los primeros, causan la degradación de celulosa y hemicelulosa, al mismo tiempo que la de la lignina. El último de ellos causa la degradación de hemicelulosa y celulosa.<sup>163-165</sup> Como estos hongos son filamentosos y en general no esporulan, una forma de determinar si un agente presenta actividad antifúngica contra ellos es mediante la determinación de la concentración efectiva que inhibe el 50% del crecimiento del micelio del hongo,  $\text{EC}_{50}$ . Este

estudio se realiza mediante el estudio de la respuesta del hongo ante diferentes concentraciones de fungicida en el medio de cultivo, y su análisis se realiza según el método de probit.

La idea del análisis de probit fue originalmente publicada por Chester Ittner Bliss en 1934.<sup>166</sup> Él trabajaba como entomólogo para la estación experimental agrícola de Connecticut, en una investigación dedicada a la obtención de pesticidas efectivos para el control de insectos. Realizando los gráficos de respuesta de los insectos a diferentes pesticidas, pudo visualizar que cada uno afectaba a los insectos en diferente medida, pero la forma de la curva era la misma.

Como Bliss menciona, los resultados de las investigaciones de un agente tóxico contra un organismo, usualmente presenta una curva en forma de S al graficar porcentaje de mortalidad en función de la concentración de agente tóxico. Rara vez se logra un porcentaje de mortalidad del 100% y las mayores variaciones de este porcentaje con el aumento de la concentración de agente tóxico se da entre el 25 y 75 %. La curva de mortalidad presenta esta forma debido a que, el agente tóxico es capaz de eliminar no solo a los organismos intolerantes a baja concentración de este agente, sino que también a aquellos susceptibles a concentraciones más bajas de las necesarias para eliminarlos.



**Figura 6.1.** Curvas estudiadas por Bliss en 1934. A la izquierda se muestra el gráfico de la respuesta directa del organismo objetivo ante el agente tóxico (curva en forma de S) y a la derecha la linealización de esta curva mediante probit.

En figura 6.1 se observa la curva en forma de S y su linealización mediante el empleo de probit. El término “probit” refiere a una unidad de probabilidad arbitraria, extraída de tablas de probabilidad integral de Pearson y adaptadas para cubrir el rango de porcentaje de mortalidad desde 0,01 hasta 99,99 %. En 1952, David Finney, un profesor de estadística de la Universidad de Edinburgo, tomó la idea de Bliss y escribió un libro llamado Análisis de probit.<sup>167</sup> Hoy en día, este análisis es uno de los análisis estadísticos más empleados en el entendimiento de la relación dosis-mortalidad para agentes toxicológicos en organismos vivos.

En el área agrícola a pesar de las mejoras en la capacidad de diagnóstico y en la disponibilidad de tecnologías para el control de estas enfermedades, ellas aún son capaces de causar enormes pérdidas de cosechas, con un importante impacto económico y social.<sup>168</sup> La contaminación de forrajes y cereales ocurre frecuentemente por infección con un hongo particular. Durante el procesado y almacenamiento de los productos cosechados, la contaminación ocurre como resultado de las condiciones ambientales, las cuales pueden ser apropiadas para el crecimiento de hongos. Entre los microorganismos que perjudican los cultivos se encuentran aquellos pertenecientes al género *Rhizopus*.<sup>169</sup> Los boratos de metales son ampliamente empleados en esta área debido a su alto porcentaje de boro, para servir como fuente de este micronutriente. Si además se suma la posibilidad de ser nocivos para este tipo de hongos, sería un efecto sinérgico interesante de estudiar.<sup>1</sup>

En el área de salud humana, existen bacterias causantes de enfermedades con alta resistencia a drogas, las que requieren de nuevas estrategias para su tratamiento.<sup>170</sup> En un informe de la OMS (2014) se presentan datos recopilados por diferentes países con respecto a resistencia bacteriana, destacándose la bacteria gram negativa *Escherichia coli*, y la bacteria gram positiva *Staphylococcus aureus*, asimismo la bacteria *Pseudomonas aeruginosa* pertenece al grupo de patógenos frecuentemente asociados con infecciones nosocomiales y que representan nuevos paradigmas en patogénesis, transmisión y resistencia, resultando en una seria amenaza para la salud pública.<sup>171, 172</sup>

Todos estos datos refuerzan la necesidad de continuar con la búsqueda de compuestos con actividad antimicrobiana con nuevas estructuras y mecanismos de acción novedosos.

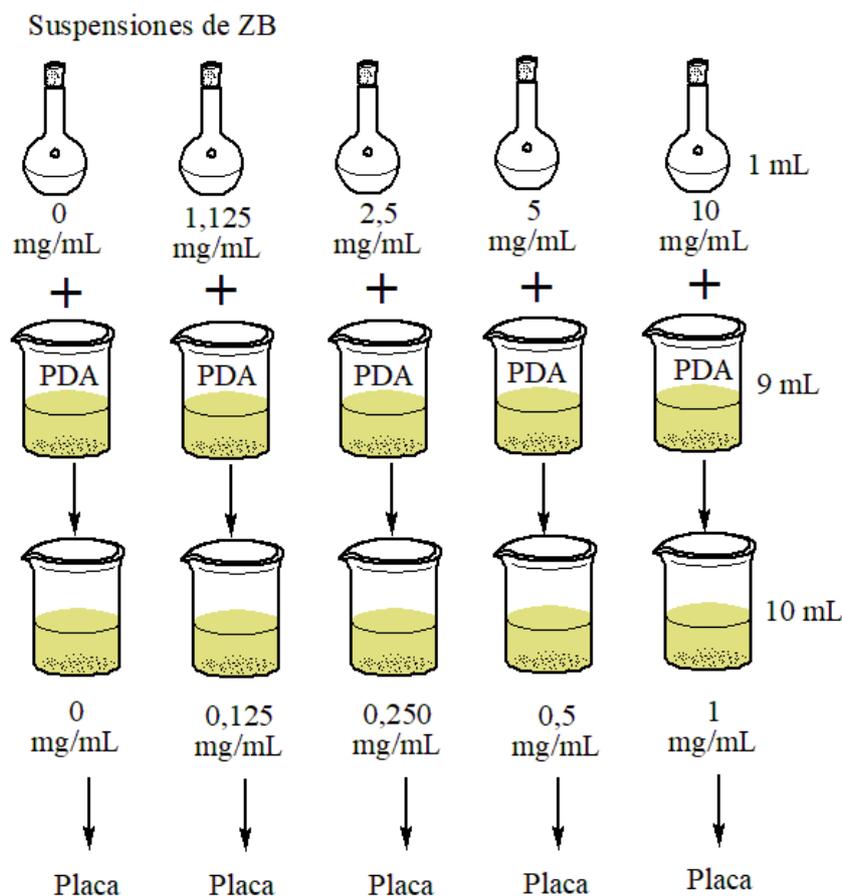
Los objetivos planteados involucran la optimización de un método que permita probar la actividad antimicrobiana de boratos de zinc. Además, con el método optimizado, estudiar si la fase cristalina **ZB2** sintetizada mediante la metodología de micelas reversas y en solución acuosa, presenta actividad antifúngica. Este estudio permitirá no solo estudiar esta actividad, sino que también comprender la relación tamaño de partícula-actividad para este compuesto. El foco ha sido puesto en la fase **ZB2** debido a que puede ser preparada con tamaños de partícula en distintos rangos de tamaño, desde 100 nm hasta 2 micras. Ello permitiría un estudio preliminar que sienta las bases hacia el estudio de nuevos boratos de zinc. Finalmente, el estudio de la actividad bactericida de la fase **ZB2** resulta de interés, debido a posibles aplicaciones farmacéuticas de este compuesto. Dado que esta fase cristalina, en conjunto con otras obtenidas por nuestro grupo de investigación, fueron sintetizadas a baja temperatura y presentan temperaturas de descomposición por debajo de los 200 °C, puede ser empleadas en tratamiento de baja temperatura, por ejemplo, formulaciones farmacéuticas.

## 6.2 Metodología

En esta sección se describe la metodología empleada y su optimización, para estudiar la actividad antifúngica y antibacteriana de boratos de zinc.

### 6.2.1 Determinación del EC<sub>50</sub> mediante método de probit

La determinación del EC<sub>50</sub> se realizó mediante la determinación del porcentaje de inhibición del crecimiento del micelio de un hongo en un medio de cultivo conteniendo boratos de zinc.



**Esquema 6.1.** Procedimiento para la preparación del medio de cultivo conteniendo boratos de zinc. Cada ensayo se realiza por duplicado (2 placas con 5 ml de medio conteniendo las distintas concentraciones de ZB).

Procedimiento general para la preparación de un medio de cultivo conteniendo ZB y determinación del % de inhibición:

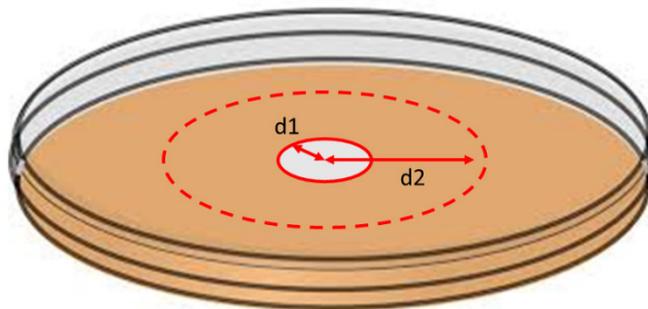
- a) Se prepara una suspensión madre de boratos de zinc de concentración aproximadamente 10 mg/mL. El valor de concentración se refiere a partículas suspendidas, ya que el producto es insoluble en los medios de trabajo.
- b) A partir de la suspensión madre se prepara 1 mL de 5 diluciones de concentraciones: 10 mg/mL, 5 mg/mL, 2,5 mg/mL, 1,125 mg/mL y 0 mg/mL (control). Ver esquema 6.1.

- c) Se agrega la totalidad de las diluciones preparadas (1 mL) en un vaso conteniendo 9 mL de medio PDA fundido y estéril.
- d) El contenido del vaso (10 mL) se reparte en dos placas de Petri estériles (aprox. 5 mL c/u) y se homogeniza
- e) Se deja solidificar el medio de cultivo
- f) Una vez solidificado, se inocula un disco de 8 mm del micelio de un hongo previamente crecido en un medio de PDA. Se incuba a 25 °C.
- g) Se realiza un seguimiento del diámetro del disco cada 24 h durante 3 días.
- h) A partir de los datos obtenidos se calcula el porcentaje de inhibición para cada placa.

En la figura 6.1 se muestra esquemáticamente como se realiza el seguimiento del crecimiento del micelio del hongo durante el experimento. La medida inicial del tamaño de micelio (d1) y la medida luego de 1, 2 y 3 días corresponde a los distintos valores que toma d2. Una vez determinado el valor d2 para las distintas placas se realiza el cálculo de porcentaje de inhibición según:

$$I = \frac{d2(\text{control}) - d2}{d2(\text{control})} \times 100 \quad (6.1)$$

en donde I es el porcentaje de inhibición, d2 (control) corresponde al diámetro del micelio en la placa de concentración 0 mg/mL y d2 corresponde al valor del diámetro del micelio en la placa en la cual se pretende determinar el valor de I.



**Figura 6.1.** Seguimiento del crecimiento para el micelio de un hongo cultivado en un medio PDA. El disco inicial se muestra en blanco y el tamaño que alcanza luego de un período de tiempo se muestra en rojo (línea punteada).

Una vez determinado el valor de %I para cada concentración, se realiza en análisis de probit para calcular el valor de EC<sub>50</sub>.<sup>167</sup>

Este análisis se realiza asignando un valor de probit para cada porcentaje de inhibición (tabla 6.1). Posteriormente se realiza el gráfico de probit vs log(concentración). Por medio de un ajuste lineal se obtiene la ecuación de la recta y a partir de esto se determina el valor de concentración para el valor de probit 5 (50 % de inhibición). Este dato es el EC<sub>50</sub> para la muestra en estudio.

**Tabla 6.1.** Valores para la conversión de % en probit (extraída de D. J. Finney<sup>167</sup>)

%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	2.07	2.95	3.12	3.25	3.30	3.45	3.52	3.59	3.60
10	3.72	3.77	3.82	3.87	3.92	3.96	4.01	4.05	4.08	4.12
20	4.16	4.19	4.23	4.26	4.29	4.33	4.36	4.39	4.42	4.45
30	4.48	4.50	4.53	4.56	4.59	4.61	4.64	4.67	4.69	4.72
40	4.75	4.77	4.80	4.82	4.85	4.87	4.90	4.92	4.95	4.97
50	5.00	5.03	5.05	5.08	5.10	5.13	5.15	5.18	5.20	5.23
60	5.25	5.28	5.31	5.33	5.36	5.39	5.41	5.44	5.47	5.50
70	5.52	5.55	5.58	5.61	5.64	5.67	5.71	5.74	5.77	5.81
80	5.84	5.88	5.92	5.95	5.99	6.04	6.08	6.13	6.18	6.23
90	6.28	6.34	6.41	6.48	6.55	6.64	6.75	6.88	7.05	7.33
—	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
99	7.33	7.37	7.41	7.46	7.51	7.58	7.65	7.75	7.88	8.09

### 6.2.2 Determinación de concentración inhibitoria mínima (CIM)

Se determinó la mínima concentración que causa inhibición del crecimiento de los microorganismos mediante la técnica de microdilución descrito por Eloff (1998) en microplacas de titulación de fondo plano (NUNC-Thermo Scientific®).<sup>173</sup> Se realizaron diluciones seriadas de las muestras de boratos de zinc en agua estéril. En los pocillos de la microplaca se sembraron además suspensiones de los microorganismos a evaluar. Para ello se preparó la suspensión de los microorganismos a evaluar a una concentración estimada según escala Mac Farland N°1 ( $3 \times 10^8$  células/mL para bacterias,  $3 \times 10^6$  células/mL para levaduras) o por recuento de esporas de hongos filamentosos en cámara de Neubauer. Se empleó Mueller-Hinton Broth – MHB (HIMEDIA®) como caldo de cultivo. Como controles se sembraron el caldo de cultivo, agua estéril (igual volumen que la muestra) con y sin la suspensión del microorganismo. Luego de la incubación a temperatura y tiempo adecuados para cada microorganismo se determinó la mínima concentración que causó inhibición visible del crecimiento microbiano.

### 6.3 Actividad antifúngica y antibacteriana de aminoboratos de zinc

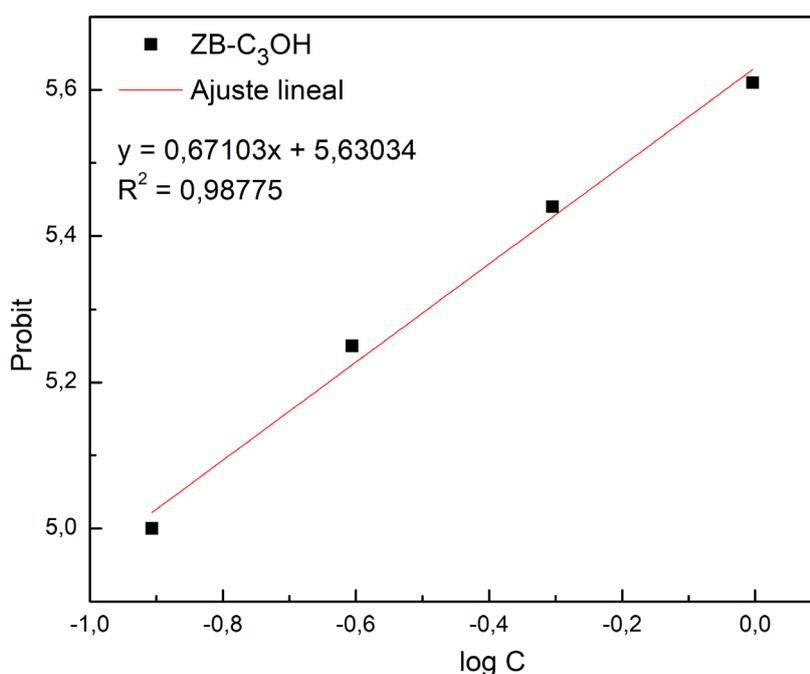
En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de las pruebas microbiológicas realizadas para los boratos de zinc obtenidos por síntesis asistida por micelas reversas. Se presentan tanto los resultados de las determinaciones de  $EC_{50}$  para hongos filamentosos, como los valores de CIM para bacterias y un hongo filamentosos gran productor de esporas.

### 6.3.1. Determinación de EC50 para hongos causantes de la podredumbre blanca y marrón de la madera: *Abortirporus biennis*, *Trametes versicolor* y *Laetiporus sulphureus*.

En la tabla 6.2 se muestra la respuesta del hongo *Abortirporus biennis* a distintas concentraciones de la fase cristalina **ZB2** en tamaños nanométricos (ZB-C<sub>3</sub>OH). En la tabla se observa una rápida respuesta del porcentaje de inhibición (%) a la concentración de boratos de zinc en placa. En la figura 6.2 se muestra el ajuste lineal mediante el análisis de probit, a través del cual se interpola el valor de EC<sub>50</sub>. Este valor es de 0,115 mg/mL para esta muestra, siendo la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH más efectiva que los reportes previos en bibliografía, en donde se indica un %I no mayor a 40% para concentraciones de 1 mg/mL para la fase 4ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.<sup>12</sup>

**Tabla 6.2.** Determinación de EC<sub>50</sub> para un hongo mediante análisis de probit.

<b>Hongo: <i>Abortirporus biennis</i></b>				
<b>Muestra: ZB-C<sub>3</sub>OH</b>				
<b>N° Placa</b>	<b>Concentración de ZB en placa (mg/mL)</b>	<b>Diámetro promedio (cm)</b>	<b>I (%)</b>	<b>Probit</b>
1	0	3	0	-
2	0,124	1,5	50	5
3	0,248	1,2	60	5,25
4	0,496	1	67	5,44
5	0,992	0,8	73	5,61
<b>EC<sub>50</sub> = 0,115</b>				



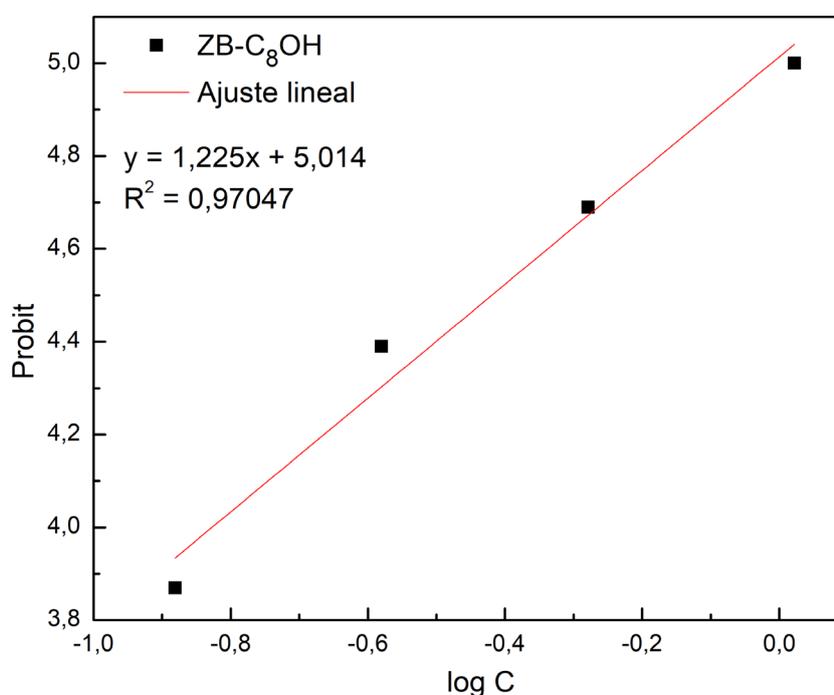
**Figura 6.2.** Gráfico de probit vs log de la concentración de partículas.

En tabla 6.3 y figura 6.3 se muestran los resultados para los análisis antifúngicos de la muestra ZB-C<sub>8</sub>OH. Como se observa, el ajuste lineal presenta un R<sup>2</sup> adecuado y el valor de EC<sub>50</sub> extraído es de 0,974 mg/mL. Este dato es mayor que para la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH, lo que se condice con un aumento del tamaño de partícula promedio.

**Tabla 6.3.** Determinación de EC<sub>50</sub> para un hongo mediante análisis de probit.

<b>Hongo: <i>Abortiporus biennis</i></b>				
<b>Muestra: ZB-C<sub>8</sub>OH</b>				
N° Placa	Concentración de ZB en placa (mg/mL)	Diámetro promedio (cm)	I (%)	Probit
1	0	2,4	0	-
2	0,1315	2,1	13	3,87
3	0,263	1,75	27	4,39
4	0,526	1,5	38	4,69
5	1,052	1,2	50	5

**EC<sub>50</sub> = 0,974**



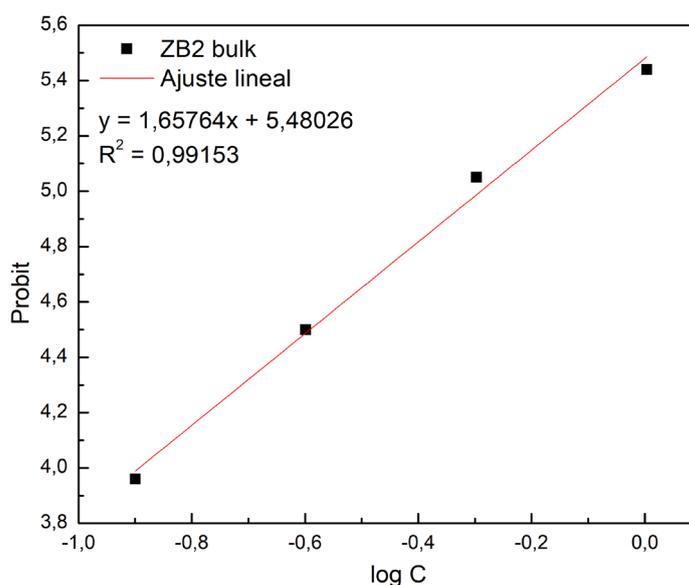
**Figura 6.3.** Gráfico de probit vs log de la concentración de partículas.

En tabla 6.4 y figura 6.4 se muestran los resultados para la muestra ZB2 *bulk*. Nuevamente el ajuste lineal de los datos presenta un R<sup>2</sup> adecuado y el valor de EC<sub>50</sub> en este caso es de 0,513 mg/mL. Este valor se encuentra entre el valor obtenido para ZB-C<sub>3</sub>OH y ZB-C<sub>8</sub>OH. Si se asumen que para mayores tamaños de partícula la actividad es menor, sería esperable un aumento en el valor de EC<sub>50</sub> para ZB2 *bulk* respecto a ZB-C<sub>8</sub>OH. Este efecto no se observa, sin embargo, se nota una tendencia general en donde la actividad para las partículas de tamaño nanométrico es al menos 5 veces mayor que para las partículas más grandes.

**Tabla 6.4.** Determinación de EC<sub>50</sub> para un hongo mediante análisis de probit.

<b>Hongo: <i>Abortiporus biennis</i></b>				
<b>Muestra: ZB2 bulk</b>				
N° Placa	Concentración de ZB en placa (mg/mL)	Diámetro promedio (cm)	I (%)	Probit
1	0	2,6	0	-
2	0,126	2,2	15	3,96
3	0,252	1,8	31	4,5
4	0,504	1,25	52	5,05
5	1,008	0,85	67	5,44

**EC<sub>50</sub> = 0,513**



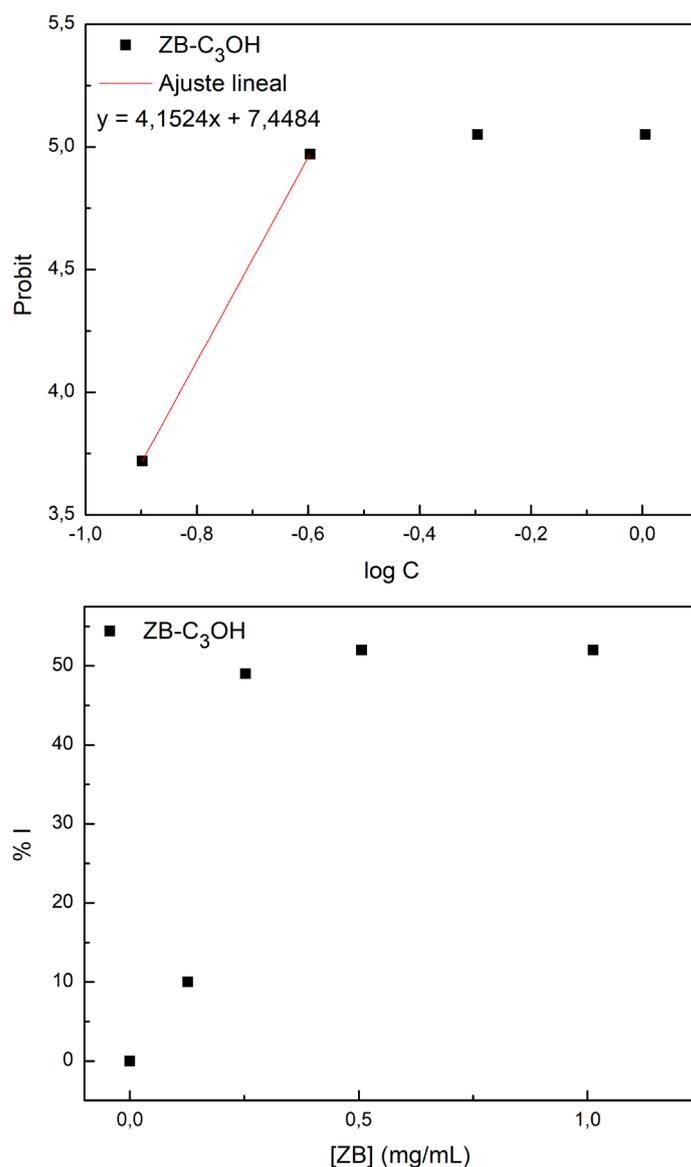
**Figura 6.4.** Gráfico de probit vs log de la concentración de partículas.

Como se observa en las figuras 6.2 a 6.4 el rango de concentraciones elegidos para estudiar la respuesta de *Abortiporus biennis* a las muestras de **ZB2** con diferentes tamaños de partícula, fue adecuado. Siempre se pudo ajustar la gráfica de probit vs logC a una recta. En el caso de *Trametes versicolor*, la respuesta fue levemente diferente y los resultados se discuten a continuación.

**Tabla 6.5.** Determinación de EC<sub>50</sub> para un hongo mediante análisis de probit.

<b>Hongo: <i>T. versicolor</i></b>				
<b>Muestra: ZB-C<sub>3</sub>OH</b>				
N° Placa	Concentración de ZB en placa (mg/mL)	Diámetro promedio (cm)	I (%)	Probit
1	0	1,675	0	-
2	0,1265	1,5	10	3,72
3	0,253	0,85	49	4,97
4	0,506	0,8	52	5,05
5	1,012	0,8	52	5,05

**EC<sub>50</sub> = 0,257**



**Figura 6.5.** Gráfico de probit vs log de la concentración de partículas (arriba) y gráfico de %inhibición vs concentración de borato de zinc (abajo).

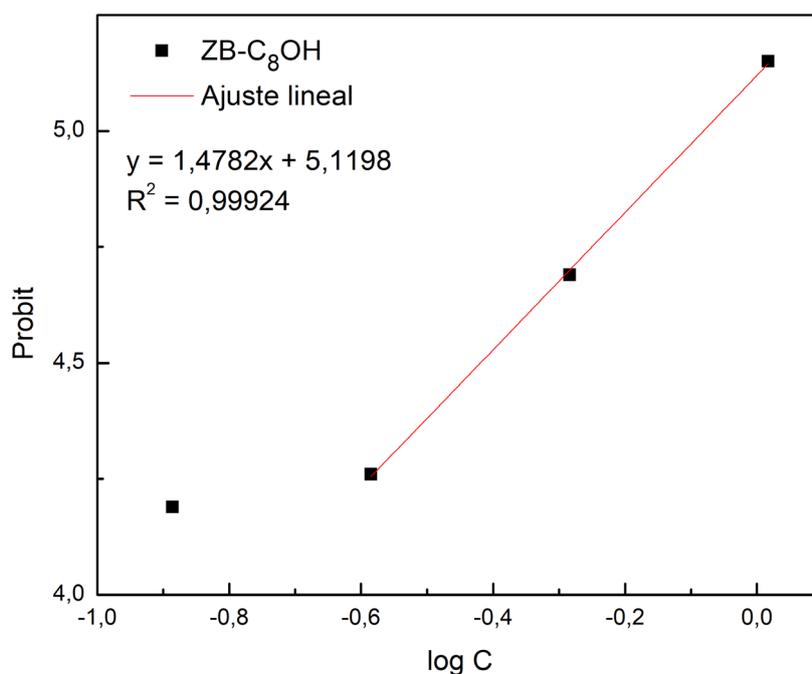
Para *T. versicolor* la respuesta frente a la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH fue diferente que con *A. biennis*. En la figura 6.5 se muestra que solo se eligieron dos puntos para hacer el ajuste lineal. Esto es debido a que si se observa la gráfica de %inhibición vs concentración de ZB, en este caso las concentraciones del experimento cubren casi completamente la curva en forma de S que se discutió en la sección 6.1 (ver figura 6.1). Si se observa esa curva con detenimiento, los únicos dos puntos que forman parte del rango en el cual se observa el punto de inflexión, son los correspondientes a los %I de 10 y 49 % (probit 3,75 y 4,97). El resto de puntos pertenece al *plateau* de la respuesta frente al agente tóxico. Esto último marca además que el %I máximo que alcanza esta muestra frente a *T. versicolor* es menor a 52%. Para poder realizar un ajuste

lineal con más puntos, se podría realizar el experimento tomando puntos entre las concentraciones 0,125 y 0,250 mg/mL. Sin embargo, esto no mostraría grandes diferencias al resultado obtenido para el valor de EC<sub>50</sub>.

**Tabla 6.6.** Determinación de EC<sub>50</sub> para un hongo mediante análisis de probit.

<b>Hongo: <i>T. versicolor</i></b>				
<b>Muestra: ZB-C<sub>8</sub>OH</b>				
<b>N° Placa</b>	<b>Concentración de ZB en placa (mg/mL)</b>	<b>Diámetro promedio (cm)</b>	<b>I (%)</b>	<b>Probit</b>
<b>1</b>	0	1,95	0	4,19
<b>2</b>	0,13	1,55	21	4,26
<b>3</b>	0,26	1,5	23	4,69
<b>4</b>	0,52	1,2	38	5,15
<b>5</b>	1,04	0,85	56	4,19

**EC<sub>50</sub> = 0,830 mg/mL**



**Figura 6.6.** Gráfico de probit vs log de la concentración de partículas.

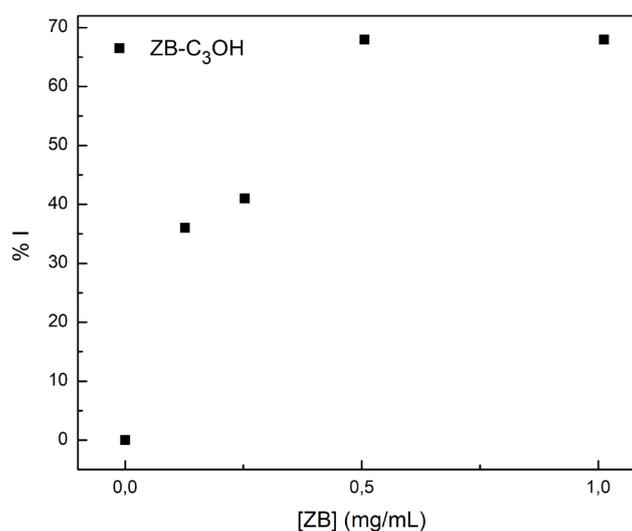
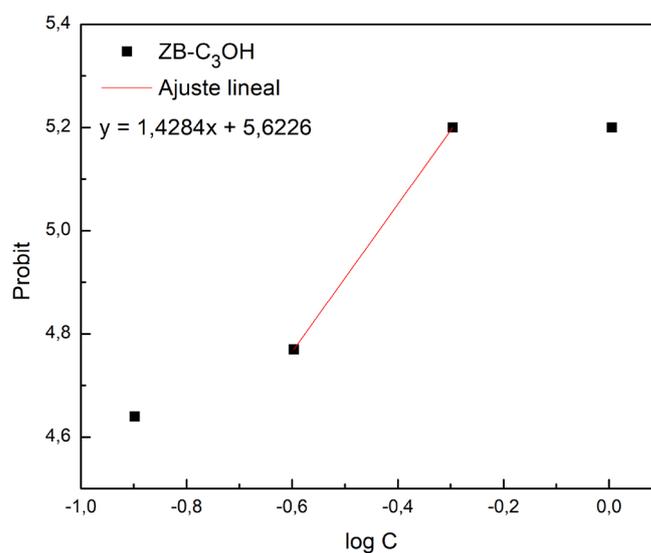
En la figura 6.6 se muestra el ajuste lineal para los resultados obtenidos empleando ZB-C<sub>8</sub>OH como agente tóxico frente a *T. versicolor*. Se puede ver que, en este caso, el primer punto se encuentra antes del rango lineal y por esta razón no se tuvo en cuenta y se realizó el ajuste con los puntos correspondientes a las concentraciones 0,250, 0,500 y 1,0 mg/mL. El valor de EC<sub>50</sub> para esta muestra es mayor que para el caso de ZB-C<sub>3</sub>OH. De esta forma se corrobora que al aumentar el tamaño de partícula, disminuye la actividad para la fase **ZB2**.

Finalmente se realizó un estudio preliminar para el hongo *L. sulphureus* con vistas a estudiar si la fase **ZB2** presenta actividad frente a este hongo causante de una podredumbre diferente en la madera.

**Tabla 6.7.** Determinación de EC<sub>50</sub> para un hongo mediante análisis de probit.

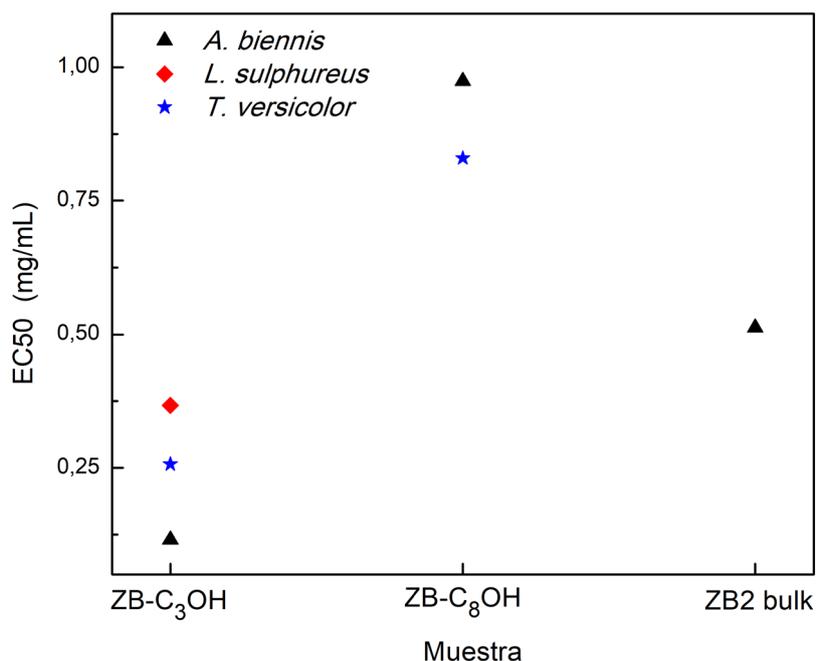
<b>Hongo: <i>Laetiporus sulphureus</i></b>				
<b>Muestra: ZB-C<sub>3</sub>OH</b>				
<b>N° Placa</b>	<b>Concentración de ZB en placa (mg/mL)</b>	<b>Diámetro promedio (cm)</b>	<b>I (%)</b>	<b>Probit</b>
<b>1</b>	0	2,5	0	-
<b>2</b>	0,1265	1,6	36	4,64
<b>3</b>	0,253	1,475	41	4,77
<b>4</b>	0,506	0,8	68	5,2
<b>5</b>	1,012	0,8	68	5,2

**EC<sub>50</sub> = 0,367 mg/mL**



**Figura 6.7.** Gráfico de probit vs log de la concentración de partículas (arriba) y gráfico de %inhibición vs concentración de borato de zinc (abajo).

Como se observa en la figura 6.7, para este hongo en particular, las concentraciones en las que se realizó el ensayo, cubren todo el rango de respuesta para la curva %I vs concentración de borato de zinc. En este caso, el ajuste se realizó entre el primer punto que conforma el *plateau* de actividad, y uno de los puntos del centro, debido a la variabilidad mostrada en los puntos del centro. Nuevamente, si se pretende mejorar la curva de ajuste, se pueden estudiar concentraciones intermedias entre 0,125 y 0,500 mg/mL.



**Figura 6.8.** Valores de EC<sub>50</sub> para la respuesta de diferentes hongos frente a muestras con diferente tamaño de partícula de la fase cristalina **ZB2**.

En la figura 6.8 se muestra de forma condensada los valores determinados de EC<sub>50</sub> para los tres hongos estudiados. Esta gráfica cuenta con los puntos suficientes como para asegurar que existe una dependencia de la actividad con el tamaño de partícula. Este efecto ha sido reportado en múltiples ocasiones para diversos sistemas.<sup>12, 174-179</sup>

Los valores de EC<sub>50</sub> determinados para **ZB2** son del orden de mg/mL, los cuales son muy superiores comparado a las concentraciones de fungicidas actualmente empleados. Por ejemplo, el fungicida Epoxiconazol, empleado en la protección de cultivos, presenta un valor de EC<sub>50</sub> de 0,05 mg/L contra el patógeno *Sclerotinia sclerotiorum*.<sup>180</sup> Estudios realizados sobre fungicidas empleados en Uruguay contra *Botrytis cinérea*<sup>j</sup> han evidenciado los siguientes datos de CIM: Carbendazim 128 mg/L, Iprodione CIM 16 mg/L y Pyrimetanil 8 mg/L.<sup>181</sup> Si bien los valores de CIM no pueden ser directamente comparados contra los valores de EC<sub>50</sub>, se pueden

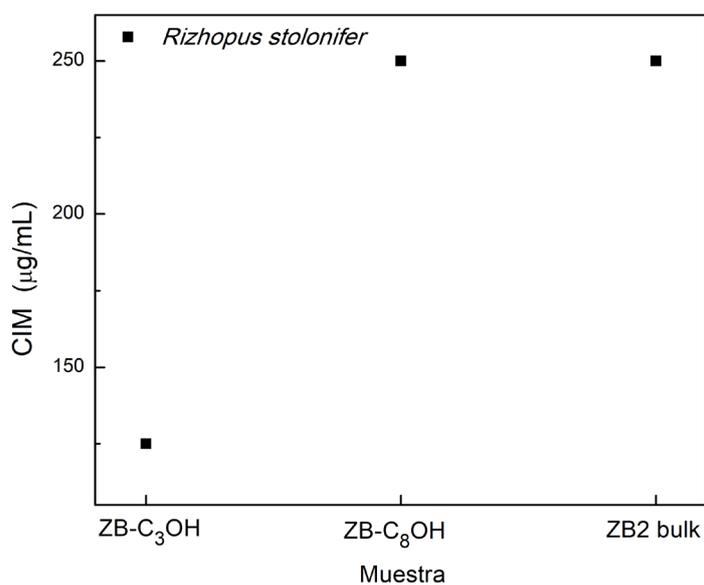
<sup>j</sup> *Botrytis cinérea* es un hongo patógeno polífago que afecta la producción de numerosos cultivos. En el Uruguay provoca pérdidas importantes debido a la pudrición que produce en frutos y otros órganos de cultivos como frutilla, tomate, morrón, viña y arándano, y en plantines de ornamentales y forestales.

emplear para una comparación primaria. Por ejemplo, se observa que los valores para **ZB2** son al menos 1000 veces más grandes que los reportados para fungicidas de uso común. A pesar de esto, el rápido desarrollo de resistencia de los fungicidas actualmente utilizados, vuelven imprescindible la búsqueda de nuevos compuestos y el desarrollo de nuevas estrategias para el control del crecimiento fúngico.

Existen tres mecanismos principales de acción para los antifúngicos más ampliamente utilizados frente a un hongo: 1) los que afectan los esteroides fúngicos<sup>182, 183</sup>, 2) los que atacan la pared celular llevando a cabo la ruptura de membrana<sup>184, 185</sup> y 3) los inhibidores de ácido nucleicos.<sup>183</sup> Sin embargo, en la actualidad no es completamente entendido el mecanismo de acción de nanopartículas contra microorganismos y este depende del microorganismo y de las características físicoquímicas de las nanopartículas.<sup>39, 186</sup>

### 6.3.2. Determinación de la CIM para bacterias y hongos frente a boratos de zinc.

En el área agrícola, resulta de gran importancia controlar la contaminación por microorganismos pertenecientes al género *Rhizopus*.<sup>169</sup> Por esta razón se determinaron los valores de CIM para muestras de **ZB2** con diferente tamaño de partícula.

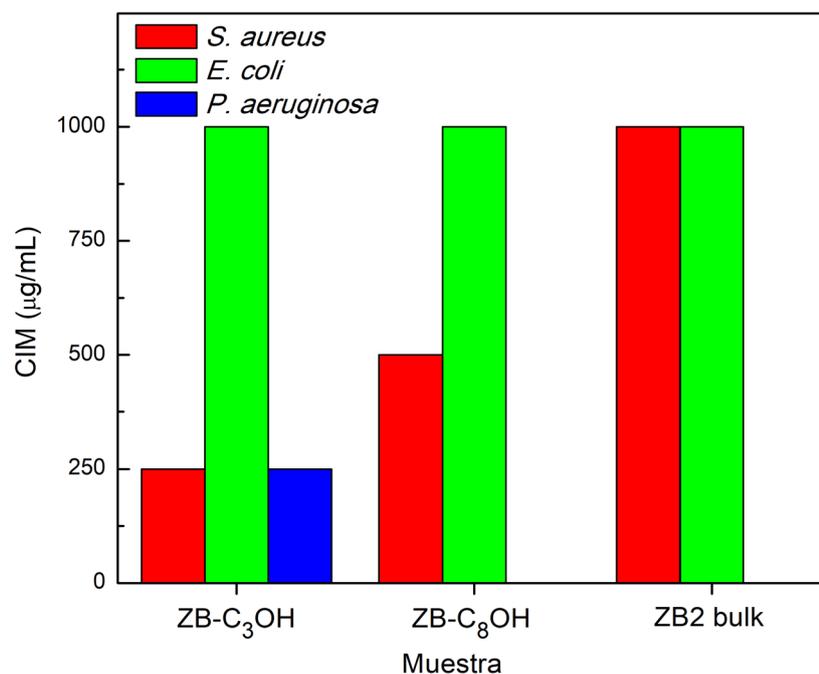


**Figura 6.9.** Variación de los valores de CIM para *Rhizopus stolonifer* frente a muestras **ZB2** con distintos tamaños de partículas.

En la figura 6.9 se observa un comportamiento análogo al observado en la figura 6.8 para los hongos filamentosos causantes de la podredumbre blanca y marrón. A medida que aumenta el tamaño de partícula, la toxicidad disminuye. Además, la principal diferencia se

observa entre la fase que presenta tamaño de partícula nanométrico (ZB-C<sub>3</sub>OH) y las fases con tamaños mayores (ZB-C<sub>8</sub>OH y ZB2 *bulk*).

Hasta el momento se ha demostrado y cuantificado el efecto antifúngico para un aminoborato de zinc. Siendo este un resultado aplicable a diversos campos de interés, como la agricultura y la industria maderera o de plásticos. Continuando con los estudios propuestos, a continuación, se presentan los resultados para la respuesta para cepas de bacterias de interés farmacéutico frente al mismo borato de zinc.



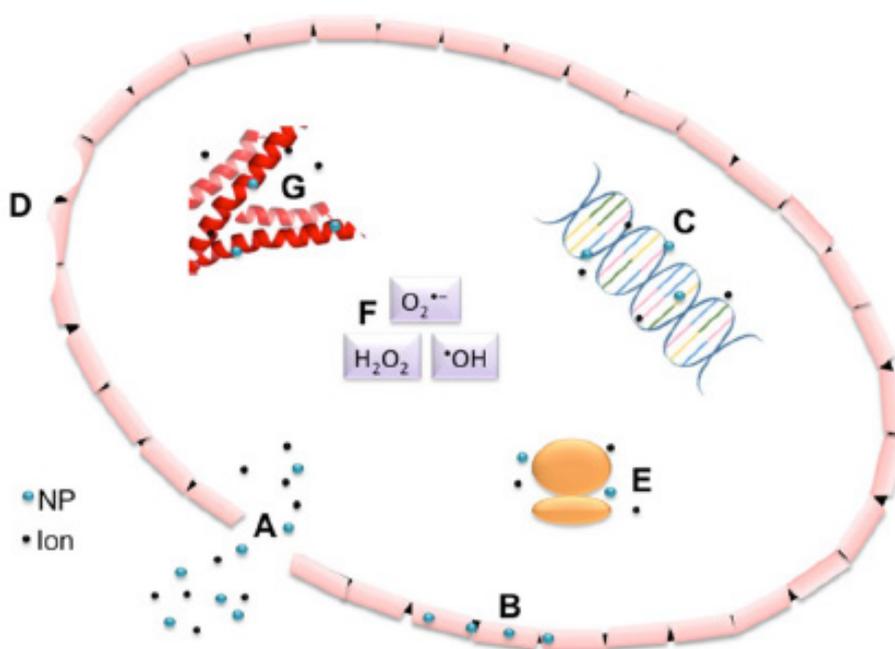
**Figura 6.10.** Valores de CIM para 3 cepas de bacterias frente al compuesto **ZB2** con distintos tamaños de partícula.

En la figura 6.10 se observa que la bacteria *E. coli* presenta una gran resistencia frente a **ZB2** y la respuesta no varía concomitantemente con el tamaño de partícula. Este efecto ya fue observado en los trabajos de Shi para el borato de zinc  $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , en donde ni siquiera para concentraciones de 2,4 mg/mL se inhibió el crecimiento de esta bacteria.<sup>12</sup> En este caso, sí se observa inhibición para una concentración de 1 mg/mL, la cual no depende del tamaño de partícula. Un excelente agente antibacteriano empleado es la plata, por ejemplo, los valores de EC<sub>50</sub> para nanopartículas de plata (10 nm) y para la sal AgNO<sub>3</sub> son 0,27 mg/L y 0,01 mg/L contra *E. coli*, respectivamente.<sup>174</sup> Al igual que se discutió en la sección anterior, estos valores son órdenes de magnitud menores a los reportados para **ZB2**.

Para *S. aureus* se observa como al aumentar el tamaño de partícula, la toxicidad disminuye. Presentando un valor de 0,25 mg/mL para las nanopartículas de **ZB2** y 1 mg/mL para la fase en *bulk*, lo que implica una reducción en 4 veces la toxicidad. En adición a este resultado,

se observa un efecto más marcado en el caso de *P. aeruginosa*, en donde la fase **ZB2** sólo presenta actividad para las nanopartículas. Es claro que para comprender los mecanismos de acción se requieren estudios posteriores, pero se podría inferir que en el caso de *S. aureus* son varios factores los que influyen en su toxicidad.

En la literatura se ha reportado que las nanopartículas metálicas, tales como las de plata, pueden presentar una mayor actividad antibacteriana que en *bulk*, y que este efecto antimicrobiano puede variar dependiendo por ejemplo si se trata de una bacteria Gram-negativa (como *E. coli*), o Gram-positiva (como *S. aureus*).<sup>187</sup> El mecanismo exacto para explicar esto no es conocido y por ahora sólo se han realizado hipótesis, las cuales requieren de estudios posteriores. Dentro de estas hipótesis cabe mencionar la formación de especies reactivas del oxígeno, penetración de pared celular, cambios en la regulación de genes y cambios en las interacciones típicas de metabolitos (Figura 6.11). Según los reportes hasta la fecha, parece ser un efecto sinérgico de todos estos los causantes de la gran toxicidad de las nanopartículas. Todo se resume al pequeño tamaño que presentan, lo que favorece la mayor penetración e interacciones que serían imposibles o más difíciles para partículas de un tamaño mayor.<sup>39</sup>



**Figura 6.11.** Modelos propuestos para mecanismo de acción de nanopartículas de plata frente a una célula bacteriana Gram-negativa. **(A)** ruptura de la pared celular, **(B)** ingreso al espacio periplásmico, separando el citosol de la membrana, **(C)** interacción con ADN, **(D)** depresiones celulares formadas después de la exposición, **(E)** interacción con ribosomas, interrupción en la codificación de proteínas, **(F)** producción de especies reactivas del oxígeno, **(G)** interacción con proteínas.

En la figura 6.11 se resumen los mecanismos hipotetizados de acción. Además, las partículas micrométricas, también presentan acción, por lo que la toxicidad no viene dada solamente por un efecto del tamaño nanométrico, aunque sí se ve incrementado por el descenso de este. La toxicidad tiene que deberse a la naturaleza química de las especies. En el caso de las nanopartículas, estas podrían ingresar al espacio periplásmico o al citosol, desencadenando una serie de reacciones letales para las células del microorganismo objetivo.<sup>12,</sup>

188

## 6.4 Conclusiones parciales

En este capítulo se reportan nuevos resultados respecto a la actividad antifúngica y antibacteriana para el aminoborato de zinc **ZB2**. Se demostró que este compuesto químico es capaz de inhibir el crecimiento de hongos filamentosos como *A. biennis*, *T. versicolor* y *L. sulphureus* en concentraciones entre 0,1 y 1,0 mg/mL. Además, se reportó que el valor de EC<sub>50</sub> para **ZB2** depende del tamaño de partícula promedio de la muestra empleada, observándose los valores más pequeños (mayor actividad inhibitoria) para las muestras de tamaño nanométrico. Los valores determinados son órdenes de magnitud mayores que para los fungicidas empleados comúnmente en la protección de cultivos, los cuales presentan valores de CIM y/o EC<sub>50</sub> del orden de mg/L. Sin embargo, la alta toxicidad no es el único factor importante en el desarrollo de nuevos antifúngicos, sino también la capacidad de generar resistencia por parte de los microorganismos objetivos. Muchos de los antifúngicos empleados generan alta resistencia con su continuo uso y nuevos antifúngicos son necesarios.<sup>181</sup> Además, alternativas sin un impacto ambiental negativo son necesarias. Esta es una de las razones por las cuales los boratos de zinc son estudiados. También fue posible observar que la actividad para las muestras de **ZB2** presenta una tendencia general a disminuir al aumentar el tamaño de partícula. A su vez, para la muestra ZB-C<sub>3</sub>OH se observó que los valores de EC<sub>50</sub> son menores frente a *A. biennis* y *T. versicolor*, lo que implica una mayor actividad frente a los hongos causantes de la podredumbre blanca. Esto tiene consecuencias directas en las posibles aplicaciones de estas muestras, debido a que la podredumbre blanca es una de las más nocivas para la madera, ya que causa la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina.

Resultados similares fueron obtenidos para uno de los hongos perteneciente al género *Rizhopus* causante de enfermedades en cultivos. Se observó la misma dependencia con el tamaño de partícula de la fase **ZB2** frente a la inhibición del crecimiento de este hongo. Esto hace de este aminoborato de zinc, un potencial antifúngico en el almacenamiento y procesamiento de cultivos sensibles a estos microorganismos.

Finalmente, fue obtenido un resultado alentador en cuanto a salud humana y potenciales agentes antibacterianos. Se reportó la actividad de **ZB2** frente a bacterias como *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*. Para la primera no se observó dependencia de la CIM respecto a la variación del tamaño de partícula, mientras que para las dos últimas sí fue posible. Este efecto es más marcado en el caso de *P. aeruginosa*, en donde no se reportó inhibición hasta 1 mg/mL para partículas de tamaños mayores a 100 nm, y se determinó un valor de 0,25 mg/mL para muestras con tamaños de partículas menores. Esto presenta un importante avance para futuras aplicaciones de estos compuestos, tal como en la formulación de nuevos productos antibacterianos.

---

---

# CAPÍTULO 7

---

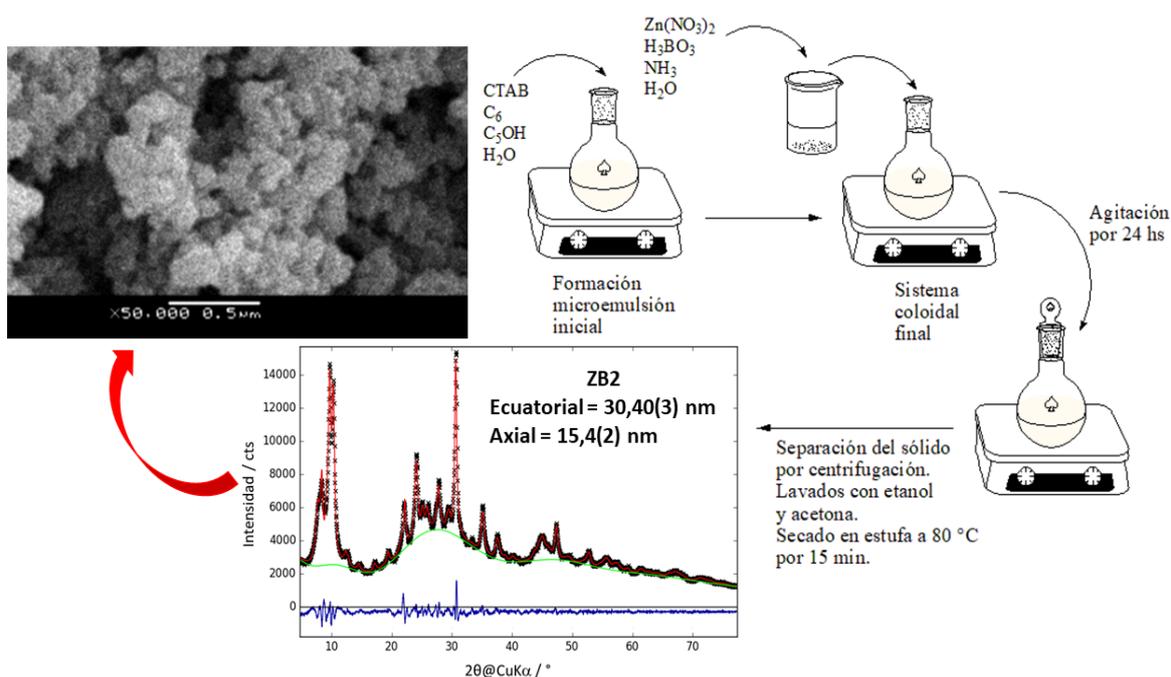
---

## Conclusiones generales y perspectivas

En este trabajo de tesis se han explorado dos metodologías en la búsqueda del principal objetivo, la obtención de nanopartículas de boratos de zinc. Estas metodologías fueron planteadas para lograr sintetizar fases de boratos de zinc en distintos rangos de temperaturas, lo que brinda grandes posibilidades en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas. Empleando la síntesis por combustión de gel asistida se pretendió sintetizar boratos de zinc a temperatura mayores a 250 °C, para los cuales se esperaba obtener nanopartículas que fueran importantes en el desarrollo de nuevos aditivos de materiales que se preparan a altas temperaturas, por ejemplo, plásticos. A partir de las síntesis asistidas por micelas reversas, se pretendió obtener boratos de zinc a baja temperatura, por ejemplo, los aminoboratos de zinc **ZB1** y **ZB2** reportados previamente durante mi trabajo de Licenciatura en Química. Los resultados presentados en este trabajo han mostrado que la segunda metodología ha sido exitosa, lográndose sintetizar la fase **ZB2** con distintos tamaños de partícula.

Mediante la metodología de combustión de gel asistida se logró sintetizar la fase  $ZnB_4O_7$ , la cual es la principal obtenida a 600 °C y es estable hasta los 710 °C, en donde sufre una reacción química para dar lugar a la fase  $Zn_4O(BO_2)_6$ . Los resultados presentados para estas síntesis fueron contundentes respecto a los procesos químicos que tienen lugar en el sistema estudiado. Mediante espectroscopía infrarroja, análisis elemental de elementos livianos, DRXP y análisis térmicos (TGA-DSC), se demostró que los agentes orgánicos empleados en la síntesis no sufren combustión completa y el carbono total permanece en el sistema bajo forma de carbono amorfo y/o grafito. Esto le brinda una coloración negra a las muestras, lo que limita sus aplicaciones tecnológicas. A su vez, la fase  $ZnB_4O_7$  se forma en el recocido realizado a partir de 600 °C de muestras que contienen ácido bórico e hidróxido de zinc (cuando se emplea CA como agente orgánico), ZnO (cuando se emplea CA) y ZnO y  $ZnC_2O_4$  (cuando se emplea OX), proceso que no se diferencia de las síntesis realizadas al estado sólido por métodos tradicionales. Por lo tanto, la metodología planteada no resultó exitosa, ya que el agregado de un combustible orgánico sólo dejó residuos carbonosos en las muestras finales, no pudiéndose eliminar el carbono. Este resultado pudo justificarse en la alta concentración de amonio en el gel que se quema, brindando un medio excesivamente reductor.

En la metodología de síntesis asistida por micelas reversas se logró sintetizar la fase cristalina **ZB2**, aminoborato de zinc de fórmula química  $Zn_3(H_2B_3O_7)_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$ . Este fue posible mediante dos sistemas diferentes, por un lado, se logró obtener esta fase con un rendimiento de 5% mediante un sistema coloidal mantenido por agitación y, por otro lado, se logró obtener la misma fase en un sistema de micelas reversas, en donde el rendimiento de síntesis no fue superior al 2%. La figura 7.1 resume lo logrado para el sistema coloidal mantenido por agitación.



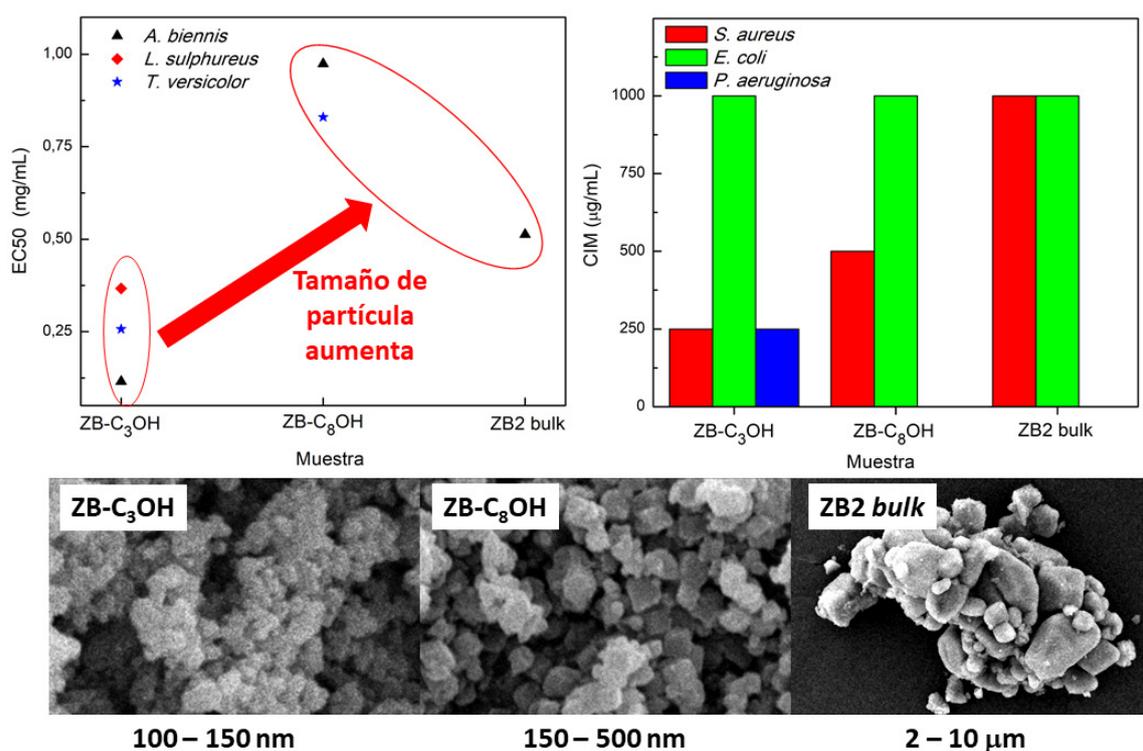
**Figura 7.1.** Síntesis de ZB-C<sub>3</sub>OH (**ZB2**) mediante sistema coloidal mantenido por agitación.

La metodología optimizada para el sistema coloidal mantenido por agitación, da lugar a sólidos de variado tamaño de partícula y morfología dependiendo del cosurfactante empleado. Cuando éste es isopropanol (ZB-C<sub>3</sub>OH) se obtienen los menores tamaños de partículas, entre 100 - 150 nm (según resultados de SEM), y para los cuales el tamaño medio de cristalita calculado a partir de los diagramas de DRXP es de aproximadamente 30 nm para la dirección ecuatorial y 15 nm para la dirección axial. Esto indica que las partículas están formadas por muchas cristalitas unidas fuertemente. Por otro lado, mediante las síntesis empleando 1-octanol como cosurfactante (ZB-C<sub>8</sub>OH) se obtuvieron sólidos de tamaño de partícula de entre 150 y 500 nm. Esto permitió contar con muestras en donde la fase cristalina **ZB2** fue obtenida con tamaños de partícula en un rango desde 100 hasta 500 nm. A esto se suma que muestras con tamaños promedio de 2 micras fueron obtenidas anteriormente a partir de la síntesis tradicional en

solución acuosa. Los resultados para el estudio de la actividad antifúngica y antibacteriana y su dependencia con el tamaño de partícula se resumen en la figura 7.3.

El rendimiento para estas nuevas síntesis no fue superior al 5%. Para un volumen de síntesis de aproximadamente 100 mL se obtienen 200 mg de producto, empleando 3,60 g de surfactante (representa el mayor costo de síntesis). Teniendo en cuenta este dato, se puede decir que por cada kg de CTAB empleado en la síntesis, se obtendrían 56 g de producto. Actualmente el CTAB de uso técnico está valuado en USD 100/ kg<sup>k</sup>, lo que da como resultado un costo aproximado de USD 1,8/g de producto obtenido. Si se emplea CTAB de uso farmacéutico este costo se eleva a USD 30/g de producto.

A modo de comparación, es posible conseguir fungicidas y pesticidas en el mercado por entre 4 y 6 dólares por libra. Por ejemplo, los fungicidas de uso agrícola Captan 80 WDG y Penncozeb 75 DF, tienen un costo de 6,5 y 4,5 USD/lb, respectivamente (University of Nebraska-Lincoln, *Survey Price estimates for field crops*, Set 2016).

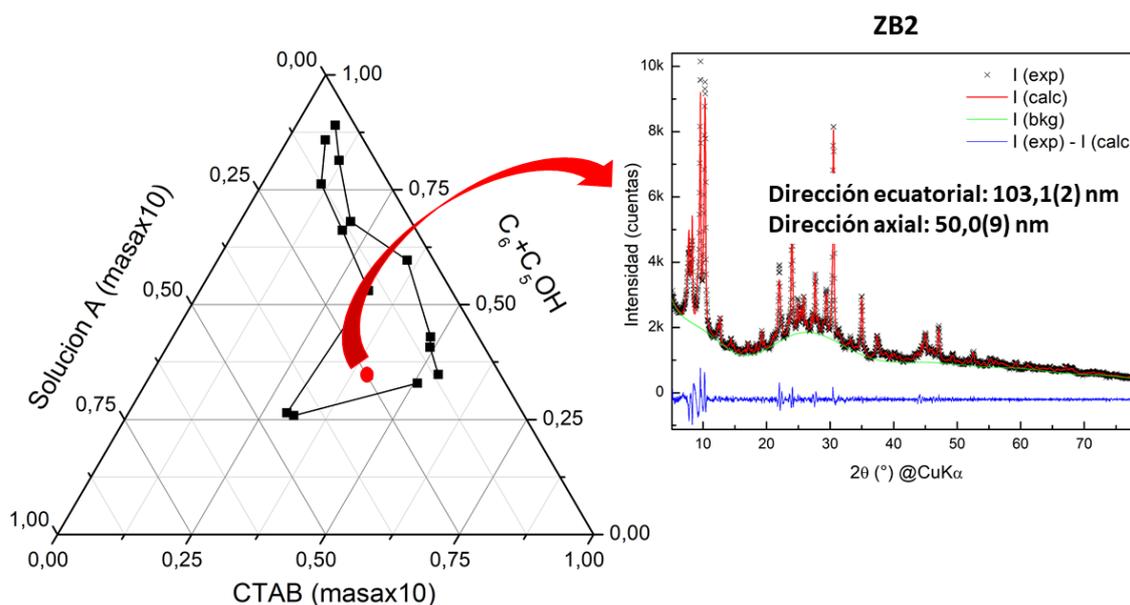


**Figura 7.3.** Variación de la actividad antifúngica y antibacteriana de **ZB2** con el tamaño de partícula.

La obtención de **ZB2** en un medio de micelas reversas es uno de los logros más importantes de este trabajo, ya que se consiguió estabilizar un sistema de micelas reversas y obtener un producto con un tamaño de partícula dentro de lo esperable. Este trabajo es un

<sup>k</sup> Dato obtenido del catálogo web de Sigma-Aldrich.

aporte importante en la química básica de estos sistemas, abriendo puertas a futuros estudios de síntesis en sistemas de micelas reversas. Hasta el momento no existen reportes similares en el tema. La metodología utilizada para determinar las condiciones de formación de micelas reversas es extrapolable a cualquier sistema de obtención de compuestos químicos a partir de una solución acuosa con parámetros de concentración y fuerza iónica adecuados. Estos podrían ser inorgánicos, orgánicos o macromoléculas, pero la posibilidad de estabilizar estas especies en un sistema de micelas reversas existe y puede ser explorada de forma lógica y sistemática. En la figura 7.2 se resumen los logros obtenidos en el área.



**Figura 7.2.** Resumen de resultado obtenidos en síntesis de boratos de zinc asistidas por micelas reversas.

Para esta metodología de síntesis, la cual se puede categorizar como síntesis asistidas por micelas reversas, se obtuvieron rendimientos que no superaron el 2%. Además, en este caso se emplearon mayores cantidades de surfactante, lo que encarece el proceso global. Por ejemplo, para las mismas cantidades de hexano y cosurfactante empleados en este sistema y en el sistema coloidal mantenido por agitación, la cantidad de CTAB fue duplicada para el primero. Teniendo en cuenta solo el precio del surfactante, el costo de estas síntesis se elevaría a 17,5 USD/g de producto, lo que significa casi 10 veces más que para el sistema coloidal mantenido por agitación.

Con el objetivo de analizar las ventajas o desventajas económicas que significaría producir boratos de zinc con diferentes tamaños de partículas, se realizó una valoración de las síntesis. Según los costos actuales del mercado para los reactivos se obtiene el siguiente resultado:

- ❖ Síntesis tradicional en solución acuosa: 1,8 USD/g de producto.
- ❖ Síntesis en sistema coloidal mantenido por agitación: 68 USD/g producto
- ❖ Síntesis en sistema de micelas reversas: 554 USD/g de producto.

Los altos costos asociados a las síntesis en micelas reversas se deben al gran volumen y masa de hexano y CTAB empleados, respectivamente. Si bien la síntesis de boratos de zinc en régimen de micelas reversas representa un avance importante en el área de la química básica de estos sistemas, el alto costo que presenta es un impedimento en futuras aplicaciones. Por ejemplo, la síntesis en sistemas coloidales da lugar a sólidos de tamaños de partícula nanométricos, con mayor rendimiento y el costo por gramo de producto obtenido es 8 veces menor. Por lo tanto, las síntesis en sistemas coloidales presentan una ventaja tecnológica importante y en la búsqueda de una futura aplicación industrial, esta opción sería potencialmente aplicable. Además, el isopropanol es un reactivo más barato que el 1-propanol, lo cual es otro argumento a favor del empleo de síntesis en sistemas coloidales mantenidos por agitación.

Finalmente, si se tiene en cuenta los valores de  $EC_{50}$  para las muestras **ZB2** obtenidas en sistemas coloidales y las obtenidas por síntesis tradicionales, menores y mayores tamaños de partícula, respectivamente. El valor de  $EC_{50}$  para los hongos *T. versicolor*, *A. biennis* y *L. sulphureus* cae aproximadamente 5 veces al aumentar el tamaño de partícula, mientras que el costo de síntesis lo hace en un factor de 32. Por lo tanto, en la aplicación industrial de estos compuestos, dependiendo del objetivo, el empleo de la síntesis tradicional es la mejor alternativa económica. El mismo análisis puede ser realizado en la búsqueda de inhibir el crecimiento bacteriano de *E. coli* y *S. aureus*. Sin embargo, para inhibir a la bacteria *P. aeruginosa* sólo es posible emplear nanopartículas y, por lo tanto, solo es posible emplear la síntesis en sistemas coloidales.

En conclusión, la síntesis de la fase **ZB2** con distintos tamaños de partícula mediante sistemas coloidales y por métodos tradicionales, abre puertas en futuras aplicaciones industriales. Dependiendo del objetivo y de los procesos que se quieran llevar a cabo, puede emplearse una u otra metodología de síntesis, lo cual puede reducir o encarecer el costo de síntesis, dependiendo del escalado que se realice para la obtención, pero asegurando que la actividad antifúngica no se verá comprometida en un alto grado.

---

---

# Referencias

---

---

1. D. M. Schubert, in *Group 13 Chemistry III: Industrial Applications*, eds. H. W. Roesky and D. A. Atwood, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003, DOI: 10.1007/3-540-46110-8\_1, pp. 1-40.
2. D. Schubert, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000, DOI: 10.1002/0471238961.0215181519130920.a01.pub3.
3. D. M. Schubert, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, DOI: 10.1002/14356007.a04\_263.pub2.
4. M. H. Freeman, *Proceedings of the American Wood Protection Assoc.*, 2009.
5. D. N. Obanda, T. F. Shupe and H. M. Barnes, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 7312-7322.
6. D. M. Schubert, F. Alam, M. Z. Visi and C. B. Knobler, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 866-871.
7. A. Mergen, Y. İpek, H. Bölek and M. Öksüz, *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**, 2001-2005.
8. P. D. Evans, V. Lube, H. Averdunk, A. Limaye, M. Turner, A. Kingston and T. J. Senden, *Journal of Composites*, 2015, **2015**, 9.
9. D. M. Schubert, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2015, DOI: 10.1002/14356007.a04\_263.pub2.
10. N. P. Nies, *US Patent No 3.649.172*, 1972.
11. Z. Wu, W. Shu and Y. Hu, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **103**, 3667-3674.
12. X. Shi, Y. Xiao, M. Li, L. Yuan and J. Sun, *Powder Technology*, 2008, **186**, 263-266.
13. M. R. Imer, *Tesis de licenciatura*, 2017.
14. M. R. Imer, M. Gonzalez, N. Veiga, C. Kremer, L. Suescun and L. Arizaga, *Dalton Transactions*, 2017, **46**, 15736-15745.
15. Y. Tang, W. Gao, X. Wang, S. Ding, T. An, W. Xiao, M. H. Wong and C. Zhang, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, **187**, 4214.
16. T. Furuno, L. Lin and S. Katoh, *Journal of Wood Science*, 2003, **49**, 344-348.
17. T. Furuno, F. Wada and S. Yusuf, *Journal*, 2006, **60**, 104.
18. Y. Zhou, C. Fang, Y. Fang and F. Zhu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, **83**, 82-87.
19. M. Maeda, Y. Sunaoka and H. Kakihana, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1978, **40**, 509-514.
20. J. Schott, J. Kretzschmar, M. Acker, S. Eidner, M. U. Kumke, B. Drobot, A. Barkleit, S. Taut, V. Brendler and T. Stumpf, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 11516-11528.
21. N. Ingri, *Acta Chemica Scandinavica*, 1963, **17**, 581 - 589.
22. N. Ingri, *Acta Chemica Scandinavica*, 1957, **11**, 1034 - 1058.
23. A. M. Duffin, A. H. England, C. P. Schwartz, J. S. Uejio, G. C. Dallinger, O. Shih, D. Prendergast and R. J. Saykally, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 17077-17083.
24. L. Maya, *Inorganic Chemistry*, 1976, **15**, 2179-2184.
25. J. E. Spessard, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970, **32**, 2607-2613.
26. M. A. Beckett, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **323**, 2-14.
27. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallographica Section B*, 2016, **72**, 171-179.
28. M. Hellenbrandt, *Crystallography Reviews*, 2004, **10**, 17-22.

29. Y. Zhao, S. Pan, F. Li, Y. Wang, X. Fan, X. Dong, D. Jia, J. Guo and Z. Zhou, *Solid State Sciences*, 2011, **13**, 82-87.
30. A. K. Paul, K. Sachidananda and S. Natarajan, *Crystal Growth & Design*, 2010, **10**, 456-464.
31. P. Zhao, L. Cheng and G.-Y. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, **20**, 138-141.
32. Y. He, W. Chen, J. Yang, C.-y. Xi and J.-s. Chen, *Chemical Research in Chinese Universities*, 2006, **22**, 271-273.
33. S.-L. Wu, H.-X. Liu, X. Jiang, Z.-D. Shao and Y.-X. Liang, *Acta Crystallographica Section C*, 2009, **65**, m308-m310.
34. G.-M. Wang, Y.-Q. Sun and G.-Y. Yang, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 729-735.
35. C. Ting, D. Jian-Cheng, W. Long-Shuo, Y. Fan and F. Gang, *Materials Letters*, 2008, **62**, 2057-2059.
36. B. Baltacı, G. Ö. Çakal, G. Bayram, I. Eroglu and S. Özkar, *Powder Technology*, 2013, **244**, 38-44.
37. Y. Ning and S. Guo, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**, 3119-3127.
38. J. Gao, H. Yin, A. Wang and T. Jiang, *Powder Technology*, 2013, **237**, 537-542.
39. Y. N. Slavin, J. Asnis, U. O. Häfeli and H. Bach, *Journal of Nanobiotechnology*, 2017, **15**, 65.
40. M. P. Pileni, *Journal of Experimental Nanoscience*, 2006, **1**, 13-27.
41. A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf, *Materials Horizons*, 2016, **3**, 91-112.
42. V. USKOKOVIĆ and M. DROFENIK, *Surface Review and Letters*, 2005, **12**, 239-277.
43. *US Pat.*, 1967.
44. M. Kılınc, G. Ö. Çakal, S. Yeşil, G. Bayram, İ. Eroğlu and S. Özkar, *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**, 3361-3366.
45. D. Gürhan, G. Ö. Çakal, İ. Eroğlu and S. Özkar, *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**, 1545-1552.
46. J. B. Chang, P. X. Yan and Q. Yang, *Journal of Crystal Growth*, 2006, **286**, 184-187.
47. Y. Tian, Y. He, L. Yu, Y. Deng, Y. Zheng, F. Sun, Z. Liu and Z. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **312**, 99-103.
48. T. Chen, J.-C. Deng, L.-S. Wang and G. Feng, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**, 4076-4079.
49. F. Sevim, A. Kara, O. Aksakal, F. Demir and H. Eroglu, *Applied Mechanics and Materials*, 2015, **749**, 169-173.
50. C. Zhao, Y. K. Chen, Y. Jiao, A. Loya and G. G. Ren, *Tribology International*, 2014, **70**, 155-164.
51. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Journal*, 2009.
52. B. H. Toby and R. B. Von Dreele, *Journal of Applied Crystallography*, 2013, **46**, 544-549.
53. B. H. Toby and R. B. Von Dreele, *Powder Diffraction*, 2014, **29**, S2-S6.
54. R. Von, *Journal of Applied Crystallography*, 2014, **47**, 1784-1789.

55. A. Le Bail, *Powder Diffraction*, 2005, **20**, 316-326.
56. A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Materials Research Bulletin*, 1988, **23**, 447-452.
57. J. Rodriguez-Carvajal, *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference*, 2000, 118-123.
58. A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi and P.-E. Werner, *Journal of Applied Crystallography*, 2009, **42**, 768-775.
59. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero and A. Falcicchio, *Journal of Applied Crystallography*, 2013, **46**, 1231-1235.
60. A. Boultif and D. Louer, *Journal of Applied Crystallography*, 2004, **37**, 724-731.
61. A. Boultif and D. Louer, *Journal of Applied Crystallography*, 1991, **24**, 987-993.
62. A. Altomare, C. Giacobazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi and P.-E. Werner, *Journal of Applied Crystallography*, 2000, **33**, 1180-1186.
63. H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, 1969, **2**, 65-71.
64. L. Suescun, *Facultad de Química (Udelar) - PEDECIBA, Uruguay*, 2004.
65. F. Assi, M. Ferriol, M. Cochez, M. Aillerie, B. Ponting and G. Maxwell, *Journal of Crystal Growth*, 2016, **451**, 1-5.
66. N. Kozhaya, M. Ferriol, M. Cochez and M. Aillerie, *Journal of Crystal Growth*, 2013, **364**, 51-56.
67. A. Stein, S. W. Keller and T. E. Mallouk, *Science*, 1993, **259**, 1558-1564.
68. C. N. R. Rao, *Materials Science and Engineering: B*, 1993, **18**, 1-21.
69. F. Li, S. Pan, X. Hou and Z. Zhou, *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**, 2383-2385.
70. A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev and K. V. Manukyan, *Chemical Reviews*, 2016, **116**, 14493-14586.
71. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 3893-3946.
72. G. W. Scherer and C. J. Brinker, in *Sol-Gel Science*, eds. C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, San Diego, 1990, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057103-4.50005-2>, pp. xiii-xiv.
73. P. J. Flory, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1974, **57**, 7-18.
74. S. Esposito, *Materials*, 2019, **12**, 668.
75. C. M. Flynn, *Chemical Reviews*, 1984, **84**, 31-41.
76. A. Katelnikovas, J. Barkauskas, F. Ivanauskas, A. Beganskiene and A. Kareiva, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, **41**, 193-201.
77. R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. Chaberek and A. E. Martell, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 2121-2128.
78. P. Vaqueiro and M. A. López-Quintela, *Chemistry of Materials*, 1997, **9**, 2836-2841.
79. J.-j. Zhang, J.-w. Ning, X.-j. Liu, Y.-b. Pan and L.-p. Huang, *Materials Research Bulletin*, 2003, **38**, 1249-1256.
80. B. J. Hwang, R. Santhanam and D. G. Liu, *Journal of Power Sources*, 2001, **101**, 86-89.
81. Z. Yue, J. Zhou, L. Li, H. Zhang and Z. Gui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, **208**, 55-60.
82. Y. Li, L. Xue, L. Fan and Y. Yan, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **478**, 493-497.
83. N. Tohge and J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1984, **68**, 411-418.
84. H. Yamashita, T. Yoko and S. Sakka, *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74**, 1668-1674.
85. J. Wang, J. Sha, Q. Yang, Y. Wang and D. Yang, *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**, 1551-1557.
86. X. Tao, X. Wang and X. Li, *Nano Letters*, 2007, **7**, 3172-3176.
87. M. Chrunik, A. Majchrowski, M. Szala, D. Zasada, J. Kroupa, A. Bubnov, A. Chlanda and M. J. Woźniak, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **694**, 959-970.
88. M. Chrunik, A. Majchrowski, D. Zasada, A. Chlanda, M. Szala and M. Salerno, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **725**, 587-597.

89. A. Whitaker, *Journal of Materials Science*, 1972, **7**, 189-193.
90. M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera and S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallographica Section B*, 1971, **27**, 672-677.
91. S. Garcia-Blanco and P. Smith-Verdier, *Journal*, 1980, **151**, 175.
92. H. Huppertz and G. Heymann, *Solid State Sciences*, 2003, **5**, 281-289.
93. T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland and A. K. Ganguli, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**, 3406-3410.
94. T. Ahmad, S. Vaidya, N. Sarkar, S. Ghosh and A. K. Ganguli, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 1236-1240.
95. A. Mali and A. Ataie, *Ceramics International*, 2004, **30**, 1979-1983.
96. Y.-F. Deng and Z.-H. Zhou, *Journal of Coordination Chemistry*, 2009, **62**, 1484-1491.
97. R. Swanson, W. H. Ilsley and A. G. Stanislawski, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1983, **18**, 187-194.
98. J. Fujita, K. Nakamoto and M. Kobayashi, *Journal of the American Chemical Society*, 1956, **78**, 3963-3965.
99. P. Tarakeshwar and S. Manogaran, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1994, **50**, 2327-2343.
100. Z. Lixia, Y. Tao, W. Jiang and G. Shiyang, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **52**, 1786-1792.
101. L. Jun, X. Shuping and G. Shiyang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1995, **51**, 519-532.
102. W. He, J. Zhang, L. Wang and Q. Zhang, *Journal of Rare Earths*, 2009, **27**, 231-233.
103. O. K. Srivastava and E. A. Secco, *Canadian Journal of Chemistry*, 1967, **45**, 579-583.
104. A. Whitaker and D. F. Borton, *Journal of Materials Science*, 1972, **7**, 194-197.
105. H. Bauer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1963, **320**, 306-316.
106. M. M. Barbooti and D. A. Al-Sammerrai, *Thermochimica Acta*, 1986, **98**, 119-126.
107. T. P. Hoar and J. H. Schulman, *Nature*, 1943, **152**, 102.
108. M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius and G. Maire, *Colloids and Surfaces*, 1982, **5**, 209-225.
109. A. M. Gonçalves, A. P. Serro, M. R. Aires-Barros and J. M. S. Cabral, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology*, 2000, **1480**, 92-106.
110. M. Bergstrom, in *Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science*, ed. M. Tadashi, IntechOpen, United Kingdom, 2011, DOI: 10.5772/1763, ch. 11.
111. P. Ekwall, L. Mandell and P. Solyom, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, **35**, 266-272.
112. C. Petit and M. P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, **92**, 2282-2286.
113. J. Eastoe, M. J. Hollamby and L. Hudson, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, **128-130**, 5-15.
114. M.-P. Pileni, *Nature Materials*, 2003, **2**, 145.
115. T. Dwars, E. Paetzold and G. Oehme, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 7174-7199.
116. C. Sangregorio, M. Galeotti, U. Bardi and P. Baglioni, *Langmuir*, 1996, **12**, 5800-5802.
117. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone and Z. J. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 1141-1145.
118. C. Liu and Z. J. Zhang, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 2092-2096.
119. P. S. Khiew, S. Radiman, N. M. Huang, M. Soot Ahmad and K. Nadarajah, *Materials Letters*, 2005, **59**, 989-993.
120. C. E. Fowler, M. Li, S. Mann and H. C. Margolis, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 3317-3325.
121. S. Sadasivan, D. Khushalani and S. Mann, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 2765-2770.

122. F. Rauscher, P. Veit and K. Sundmacher, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **254**, 183-191.
123. A. Nanni and L. Dei, *Langmuir*, 2003, **19**, 933-938.
124. G. D. Rees, R. Evans-Gowing, S. J. Hammond and B. H. Robinson, *Langmuir*, 1999, **15**, 1993-2002.
125. M. Summers, J. Eastoe, S. Davis, Z. Du, R. M. Richardson, R. K. Heenan, D. Steytler and I. Grillo, *Langmuir*, 2001, **17**, 5388-5397.
126. D. Ingert and M.-P. Pileni, *Advanced Functional Materials*, 2001, **11**, 136-139.
127. M. P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**, 6961-6973.
128. J. Fang, J. Wang, S.-C. Ng, C.-H. Chew and L.-M. Gan, *Nanostructured Materials*, 1997, **8**, 499-505.
129. J. Wang, P. F. Chong, S. C. Ng and L. M. Gan, *Materials Letters*, 1997, **30**, 217-221.
130. J. Legrand, A. T. Ngo, C. Petit and M. P. Pileni, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 58-62.
131. L. Motte, C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon and M. P. Pileni, *Langmuir*, 1992, **8**, 1049-1053.
132. D. C. Crans, B. Baruah, A. Ross and N. E. Levinger, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**, 2178-2185.
133. R. J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston and M. R. Antonio, *Chemistry – A European Journal*, 2013, **19**, 2663-2675.
134. C. J. O'Connor, V. Kolesnichenko, E. Carpenter, C. Sangregorio, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Sims and F. Agnoli, *Synthetic Metals*, 2001, **122**, 547-557.
135. U. Natarajan, K. Handique, A. Mehra, J. R. Bellare and K. C. Khilar, *Langmuir*, 1996, **12**, 2670-2678.
136. S. Sharma, N. Yadav, P. K. Chowdhury and A. K. Ganguli, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, **119**, 11295-11306.
137. Q. Zhong, D. A. Steinhurst, E. E. Carpenter and J. C. Owrutsky, *Langmuir*, 2002, **18**, 7401-7408.
138. S. L. Watt, D. Tunaley and S. Biggs, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, **137**, 25-33.
139. D. C. Steytler, A. Gurgel, R. Ohly, M. Jung and R. K. Heenan, *Langmuir*, 2004, **20**, 3509-3512.
140. M. Giustini, G. Palazzo, G. Colafemmina, M. Della Monica, M. Giomini and A. Ceglie, *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 3190-3198.
141. G. Palazzo, L. Carbone, G. Colafemmina, R. Angelico, A. Ceglie and M. Giustini, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**, 1423-1429.
142. G. Palazzo, F. Lopez, M. Giustini, G. Colafemmina and A. Ceglie, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 1924-1931.
143. M. P. Pileni, A. Hammouda, I. Lisiecki, L. Motte, N. Moumen and J. Tanori, in *Fine Particles Science and Technology: From Micro to Nanoparticles*, ed. E. Pelizzetti, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996, DOI: 10.1007/978-94-009-0259-6\_30, pp. 413-429.
144. E. E. Carpenter, C. T. Seip and C. J. O'Connor, *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**, 5184-5186.
145. M. A. López-Quintela, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, **8**, 137-144.
146. D. Blach, N. M. Correa, J. J. Silber and R. D. Falcone, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **355**, 124-130.
147. P. Chulkaivalsucharit, X. Wu and J. Ge, *RSC Advances*, 2015, **5**, 101293-101296.
148. G. Sargazi, D. Afzali, A. K. Ebrahimi, A. Badoei-dalfard, S. Malekabadi and Z. Karami, *Materials Science and Engineering: C*, 2018, **93**, 768-775.
149. G. Sargazi, D. Afzali and A. Mostafavi, *Applied Organometallic Chemistry*, **0**, e4816.
150. H. Effenberger and F. Pertlik, *Journal*, 1984, **166**, 129.

151. J. Pardo, M. Martinez-Ripoll and S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallographica Section B*, 1974, **30**, 37-40.
152. Menaka, S. E. Lofland, K. V. Ramanujachary and A. K. Ganguli, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010, **695**, 1002-1005.
153. Menaka, S. Sharma, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland and A. K. Ganguli, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **360**, 393-397.
154. S. N. Khadzhiev, K. M. Kadiev, G. P. Yampolskaya and M. K. Kadieva, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, **197-198**, 132-145.
155. R. Ranjan, S. Vaidya, P. Thaplyal, M. Qamar, J. Ahmed and A. K. Ganguli, *Langmuir*, 2009, **25**, 6469-6475.
156. A. A. Date and V. B. Patravale, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, **9**, 222-235.
157. B. Toby, *Powder Diffraction* 2006, **21**, 67 - 70.
158. V. Uvarov, *Journal of Applied Crystallography*, 2019, **52**, 252-261.
159. V. Uvarov and I. Popov, *Materials Characterization*, 2013, **85**, 111-123.
160. J. R. Rumble, D. R. Lide and T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, 2018.
161. X. Shi, B. Li, G. Qin and S. Tian, *Postharvest Biology and Technology*, 2012, **67**, 138-143.
162. F. H. El-Batal, A. A. El-Kheshen, G. T. El-Bassyouni and A. A. Abd El Aty, *Silicon*, 2018, **10**, 943-957.
163. K.-E. L. Eriksson, R. A. Blanchette and P. Ander, in *Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components*, eds. K.-E. L. Eriksson, R. A. Blanchette and P. Ander, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1990, DOI: 10.1007/978-3-642-46687-8\_3, pp. 181-224.
164. K.-E. L. Eriksson, R. A. Blanchette and P. Ander, in *Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components*, eds. K.-E. L. Eriksson, R. A. Blanchette and P. Ander, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1990, DOI: 10.1007/978-3-642-46687-8\_4, pp. 225-333.
165. K.-E. L. Eriksson, R. A. Blanchette and P. Ander, in *Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1990, DOI: 10.1007/978-3-642-46687-8\_2, pp. 89-180.
166. C. I. Bliss, *Science*, 1934, **79**, 38-39.
167. D. J. Finney, *Journal of the American Pharmaceutical Association*, 1952, **41**, 627-627.
168. M. Vurro, B. Bonciani and G. Vannacci, *Food Security*, 2010, **2**, 113-132.
169. P. Dawlal, E. Barros and G. J. Marais, *Journal of Stored Products Research*, 2012, **48**, 114-119.
170. M. J. Hajipour, K. M. Fromm, A. Akbar Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I. R. d. Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W. J. Parak and M. Mahmoudi, *Trends in Biotechnology*, 2012, **30**, 499-511.
171. P. B. Flynn, S. Higginbotham, N. a. H. Alshraiedeh, S. P. Gorman, W. G. Graham and B. F. Gilmore, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2015, **46**, 101-107.
172. OMS, *Estadísticas sanitarias mundiales 2014*, 2012, **12**.
173. J. N. Eloff, *Planta Med*, 1998, **64**, 711-713.
174. A. Ivask, I. Kurvet, K. Kasemets, I. Blinova, V. Aruoja, S. Suppi, H. Vija, A. Käkinen, T. Titma, M. Heinlaan, M. Visnapuu, D. Koller, V. Kisand and A. Kahru, *PLOS ONE*, 2014, **9**, e102108.
175. A. R. Gliga, S. Skoglund, I. Odnevall Wallinder, B. Fadeel and H. L. Karlsson, *Particle and Fibre Toxicology*, 2014, **11**, 11.
176. H. L. Karlsson, J. Gustafsson, P. Cronholm and L. Möller, *Toxicology Letters*, 2009, **188**, 112-118.
177. O. Choi and Z. Hu, *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**, 4583-4588.

178. Z. Lu, K. Rong, J. Li, H. Yang and R. Chen, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2013, **24**, 1465-1471.
179. A. Simon-Deckers, S. Loo, M. Mayne-L'hermite, N. Herlin-Boime, N. Menguy, C. Reynaud, B. Gouget and M. Carrière, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**, 8423-8429.
180. J.-L. Li, X.-Y. Liu, J.-T. Xie, Y.-L. Di and F.-X. Zhu, *Journal of Phytopathology*, 2015, **163**, 239-244.
181. V. Gepp, S. Vero, M. E. Cassanello, M. E. Romero, G. Silvera, Elisa.González, P. Rebellato, Y. B. Julia and O. Ferreira, *Agrociencia Uruguay*, 2012, **16**, 10.
182. M. Peschka, P. H. Roberts and T. P. Knepper, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **389**, 959-968.
183. X. Li, C.-S. Quan and S.-D. Fan, *Letters in Applied Microbiology*, 2007, **45**, 508-514.
184. X. Zhou, L. Ji, X. Ran, B. Su, Q. Ji, C. Pan, J. Weng, C. Ma, C. Hao, D. Zhang, D. Hu, C. A. Board and C.-B. S. Investigators, *PLOS ONE*, 2016, **11**, e0144179.
185. L. R. Martinez, P. Ntiamoah, A. Casadevall and J. D. Nosanchuk, *Mycopathologia*, 2007, **164**, 279.
186. Y. a. Qing, L. Cheng, R. Li, G. Liu, Y. Zhang, X. Tang, J. Wang, H. Liu and Y. Qin, *Int J Nanomedicine*, 2018, **13**, 3311-3327.
187. P. Sanguñedo, R. M. Fratila, M. B. Estevez, J. M. d. L. Fuente, V. Grazu and S. Alborés, *Nano Biomedicine and Engineering*, 2018, **10**, 8.
188. J. Simonsen, C. M. Freitag, A. Silva and J. J. Morrell, *Journal*, 2004, **58**, 205.