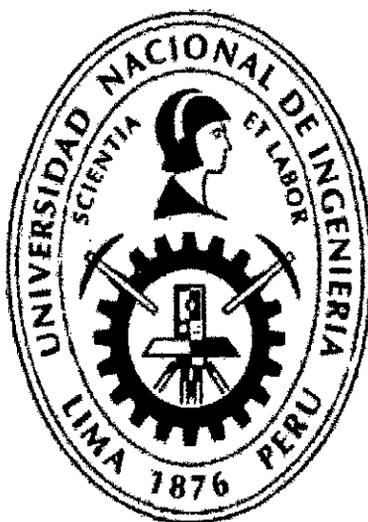


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA FÍSICA**



Tesis para optar el título profesional de:
Ingeniero Físico

Titulada:
Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ZnO_2 y su actividad antimicrobiana

Presentado por:
Roberto Carlos Colonia Surichaqui

Asesor:
Dr. José Solís Veliz

**LIMA-PERÚ
2013**

Digitalizado por:

**Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse**

Prefacio

Esta tesis se basa en el trabajo experimental que se llevo a cabo en el Laboratorio de Materiales del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) durante el periodo del 2010 – 2011, bajo la supervisión del Prof. Dr. José Solís.

El tema de la tesis es la síntesis y caracterización estructural y morfológica de nanopartículas de ZnO_2 . Se ha estudiado la actividad antimicrobiana de este material porque se considera que esta propiedad puede determinar su principal aplicación en la industria.

Parte del trabajo de esta tesis ha sido presentado en las siguientes conferencias:

- I. R. Colonia S., “Síntesis y caracterización de nano partículas de ZnO_2 y sus aplicaciones antimicrobianas”, XVIII Encuentro Científico Internacional de Verano, XVIII ECI 2011v, 4 al 7 de Enero, 2011, Lima, Perú.
- II. Roberto Colonia, Vanessa Martínez, José L. Solís, Mónica M. Gómez, “Síntesis y Caracterización Estructural y Morfológica de Nanopartículas de Peróxido de Zinc”, I Simposio Peruano de Nanotecnología, 27-29 de Junio, 2012, Lima, Perú.
- III. R. Colonia, V. Martínez, J. Solís, M. Gómez, “Análisis estructural por el refinamiento de Rietveld del peróxido de zinc (ZnO_2) sintetizado y sometido a diferentes temperaturas”, XXI Simposio Peruano de Física, 15-19 de Octubre, 2012, Trujillo, Perú.
- IV. Roberto Colonia, Vanessa Martínez, José L. Solís, Mónica M. Gómez, Síntesis y Caracterización de Peróxido de Zinc Nanoestructurado, XXVI Congreso Peruano de Química, 17-19 de Octubre, 2012, Arequipa, Perú.

Y los artículos donde ha sido publicado parte de la información de esta tesis son:

- I. R. Colonia S., M. M. Gómez L., K. León, J. L. Solís V., “Síntesis y caracterización de nanopartículas de peróxido de Zinc (ZnO_2) obtenidas mediante la técnica de sol-gel”, Rev. Per. Quím. Ing. Quím. 13 (2) (2010) 52-56.
- II. Roberto Colonia, Mónica Gómez, Kety León, José Solís. “Síntesis y caracterización de nanopartículas de peróxido de cinc (ZnO_2) obtenidas mediante la técnica de sol-gel”. IPEN - Informe Científico Tecnológico 2010.

Agradecimientos

La presente Tesis es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dando ánimo, acompañando en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad.

Agradezco al Dr. José Solís por haber confiado en mí para el desarrollo de este trabajo de tesis y haberme tenido paciencia y a la Dra. Mónica Gómez por su ayuda en la redacción, entendimiento de los métodos y análisis químicos, ambos han sido como unos padres para mí, han estado detrás de mí en la investigación de la tesis como en su redacción y su culminación.

Gracias también a la Bióloga Kety León, la cual tuvo la paciencia y generosidad de poder ayudarme y brindarme la información necesaria para poder entender y realizar el estudio de la actividad antimicrobiana de las nanopartículas.

A todas aquellas personas que me ayudaron en cada etapa del desarrollo de esta investigación por responder a mis dudas y curiosidades en cada caso, al Dr. Alcides López, al Dr. Julio Santiago, al Ing. Javier Gago y todo el personal de la oficina del Laboratorio de Materiales del IPEN.

A mi madre Valeriana, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor y su rica comida y a mi padre Pedro, por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

Y gracias también a TI, que sin tu apoyo y consejos que me has dado en su debido tiempo no hubiera podido terminar la tesis y en especial por haberme tenido paciencia y creído en mí.

Gracias a todos.

Resumen

Esta tesis presenta el trabajo realizado para obtener nanopartículas de peróxido de zinc (ZnO_2), así como su caracterización estructural y morfológica. Se presenta también el estudio de la actividad antimicrobiana de estas nanopartículas a determinadas cepas para explorar su propiedad bactericida.

La síntesis de las nanopartículas de ZnO_2 se realizó mediante la técnica de sol-gel empleando como precursor una solución acuosa de acetato de zinc di-hidratado [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] en presencia de peróxido de hidrogeno (H_2O_2).

Durante el proceso de gelación se emplearon dos medios independientes de catálisis exponiendo el sol a radiación ultravioleta y radiación ultrasónica.

Las nanopartículas de ZnO_2 sintetizadas se caracterizaron estructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX). Empleando el Refinamiento de Rietveld (TOPAS) se obtuvieron tamaños de cristales en el rango entre 6 y 14 nm. Mediante Microscopia Electrónica de Transmisión se corrobora la información del tamaño de cristales obtenida por DRX, y observa que los patrones de difracción de electrones están constituidos por anillos correspondientes a la fase cúbica del ZnO_2 .

La información de la morfología de las nanopartículas se estudiada mediante Microscopia Electrónica de Barrido, mediante esta técnica se observa que las nanopartículas se encuentran aglomeradas en formas esféricas similar a una frambuesa que en tamaño oscilan entre 100 y 200 nm.

El énfasis de esta Tesis está en la caracterización estructural y morfológica del peróxido de zinc.

En el estudio de la actividad antimicrobiana de las nanopartículas de ZnO_2 se determinó mediante el método de excavación en placa cultivo con 3 cepas microbianas: *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Escherichia coli* (*E. coli*) y *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*).

El mejor agente antimicrobiano que se sintetizo de las nanopartículas de ZnO_2 fueron aquellos que se sometieron a irradiación de luz UV. Se encontró que los halos obtenidos eran más grandes y más límpidos y que es un buen antimicrobiano. El ZnO_2 tiene mayor actividad antimicrobiana al *Bacillus subtilis*, intermedia al *S. aureus* y menor al *E. coli*.

INDICE

Prefacio	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	3
1.2. Objetivos	3
2. Fundamento Teórico de la Síntesis de las nanopartículas	4
2.1. Proceso Sol-Gel	4
2.1.1. Etapas del Proceso Sol-Gel.....	5
2.1.2. Efecto del pH.....	7
2.1.3. Hidrólisis	9
2.2. Sonoquímica.....	10
2.3. Fotoquímica	14
3. Técnicas Experimentales y de Caracterización	17
3.1. Técnicas Experimentales de la Síntesis de las nanopartículas de ZnO ₂	17
3.1.1. Por Sonicación.....	17
3.1.2. Por Radiación UV	20
3.2. Técnicas Experimentales de Caracterización	22
3.2.1. Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis).....	22
3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX): Método de Rietveld.....	24
3.2.2.1. Método de Rietveld	27
3.2.2.1.1. Refinamiento de Rietveld usando TOPAS Academic.....	34
3.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	35
3.2.4. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	41

3.2.5.	Evaluación de la Actividad Antimicrobiana.....	46
3.2.5.1.	Métodos en Agar	47
4.	Resultados Experimentales	49
4.1.	ZnO ₂ por Ultrasonido	51
4.1.1.	UV-Vis	52
4.1.2.	DRX.....	54
4.1.3.	MET.....	56
4.1.4.	MEB.....	58
4.1.5.	Actividad Antimicrobiana.....	60
4.2.	ZnO ₂ por Radiación UV	62
4.2.1.	UV-Vis	62
4.2.2.	DRX.....	63
4.2.3.	MEB.....	66
4.2.4.	Actividad Antimicrobiana.....	67
5.	Discusión.....	69
5.1.	UV-Vis.....	69
5.2.	DRX.....	70
5.3.	MET.....	72
5.4.	MEB.....	73
5.5.	Actividad Antimicrobiana	74
6.	Conclusión	76
7.	Sugerencias para trabajos futuros	77
8.	Bibliografía.....	79

1. Introducción

El término “nanotecnología” se acuñó en 1975 a propuesta del japonés Norio Taniguchi (Universidad de Tokio, Japón) con el propósito de hacer referencia a la tecnología aplicada a escala atómica y molecular. La palabra “nano” es un término griego que se refiere a algo extremadamente pequeño. El nanómetro equivale a la mil millonésima parte de un metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), y es lo que aproximadamente miden, alineados, 10 átomos de carbono. Una molécula de ADN mide 2.5 nm de ancho, un glóbulo rojo tiene un diámetro de 5 000 nm y el grosor medio de un cabello de mujer es de menos de 100 000 nm [1-3].

Se considera que la nanotecnología es la tecnología del futuro en el sentido de que se propone controlar las estructuras de una magnitud correspondientes a los componentes de construcción más pequeña. Aunque esta tecnología está solo en sus comienzos, ya es evidente que se puede esperar un gran futuro de ella. El desarrollo y la difusión de las nanotecnologías auguran un sustantivo impacto en las técnicas y los procesos de producción industrial y, en consecuencia, en el desarrollo económico y social. La velocidad de la difusión de las nanotecnologías se advierte en la creciente y la diversidad de productos que las han incorporado: desde procesadores electrónicos hasta cosméticos, pasando por medicamentos y textiles.

En efecto, las nanotecnologías prometen una enorme aplicación potencial en los ámbitos de la economía, la medicina y la protección del medio ambiente: procesos productivos basados en energía barata, no contaminante y con una alta productividad agrícola e industrial, medios informáticos y de comunicación más rápidos y accesibles, eficaces sistemas para administrar y mejorar medicamentos, revolucionarios métodos para almacenar energía o para potabilizar el agua.

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, “top-down” (de arriba hacia abajo, métodos físicos) y “bottom-up” (de abajo hacia arriba, métodos químicos) [4,5].

En los procesos de fabricación “top-down”, el punto de partida es una pieza de material de tamaño macroscópico que por maquinado, o siguiendo los métodos apropiados, se va reduciendo al tamaño deseado. Este procedimiento es el que se sigue actualmente para la fabricación de circuitos integrados. Las técnicas de ingeniería de precisión y litografía en materiales semiconductores están extremadamente desarrolladas. En los procesos de fabricación “bottom-up” el objetivo es construir estructuras átomo a átomo o molécula a molécula. Aquí entran en juego las técnicas de síntesis química molecular y el ensamblaje de moléculas o nanopartículas, un buen ejemplo de este método es la síntesis de nanopartículas que se obtienen por dispersiones coloidales.

En la Figura 1 se muestran los dos métodos principales para la obtención de nanopartículas.

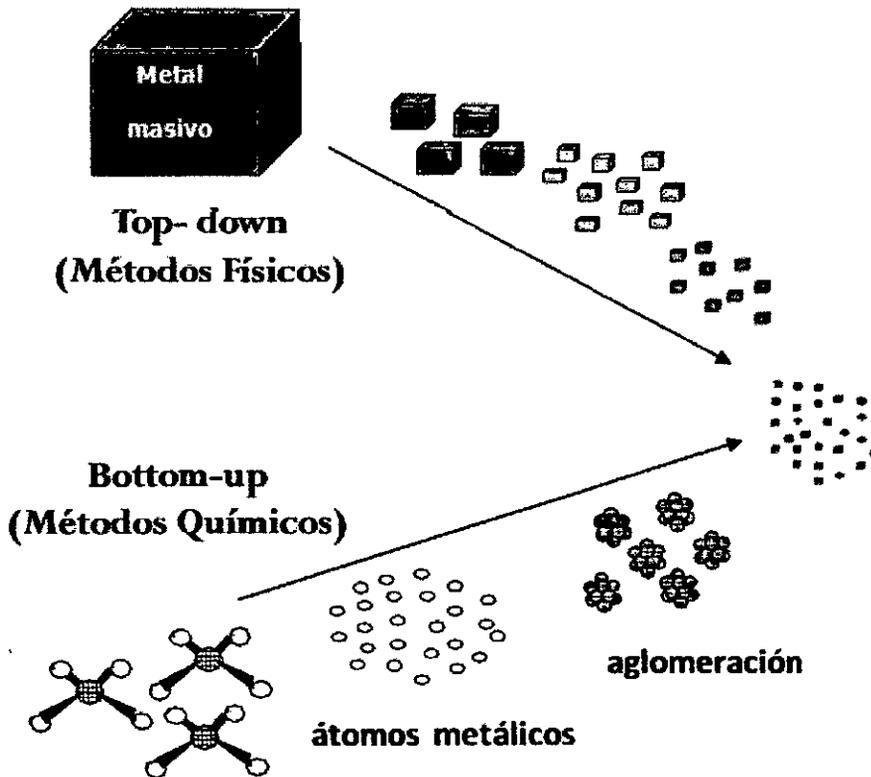


Figura 1. Representación de los dos métodos para preparar nanopartículas (top-down y bottom-up).

El ZnO_2 , se obtuvo mediante dos métodos de síntesis los cuales han tenido factores externos para su síntesis durante su proceso de desarrollo, uno de los cuales es irradiación por ultrasonido y el otro por irradiación con UV. Ambos métodos son fáciles y sencillos de reproducir.

Se obtuvo por medio de ambos métodos nanomateriales y se estudiaron sus propiedades antimicrobianas.

La motivación del estudio e investigación de nanopartículas con propiedades antimicrobianas es desarrollar prendas con las nanopartículas impregnadas para reducir el contagio intrahospitalario que existe en los hospitales y estas prendas textiles con nanopartículas de ZnO_2 ayudaría a evitar ese contagio. Para eso se desea o se tiene la finalidad de la sintetización de ZnO_2 para que dicho nanomaterial se adhiera a las fibras

textiles de las telas usadas y que ayude a combatir los microorganismos que producen enfermedades.

1.1. Antecedentes

El ZnO_2 es un polvo sin olor, de color blanco o amarillo claro, casi insoluble en agua y soluble en ácido. El ZnO_2 es un tipo de peróxido muy estable y seco a temperatura ambiente y presión atmosférica, pero cuando llega a 150 °C empieza a descomponerse y generar oxígeno.

El ZnO_2 es un material semiconductor con un ancho de banda prohibida de 4.20 eV [6-7], además es ampliamente utilizado en la industria, tal como la industria del caucho [8-11], procesamiento plástico [12-14], como oxidante para explosivos y mezclas pirotécnicas [15], en la industria cosmética y farmacéutica como un aditivo antiséptico en el tratamiento de las enfermedades de la piel [16-20]. También el ZnO_2 puede usarse en procesos de fotocatalisis [21-23] y como precursor para la preparación de nanopartículas de ZnO [7,23-29].

La preparación de ZnO_2 es producida principalmente a partir de los siguientes reactivos: ZnO [30,31], $Zn(OH)_2$ [31,32], $ZnEt_2$ [33], $Zn(NO_3)_2$ [30,34], $ZnCl_2$ [35] o $ZnCO_3$ [31].

Para el estudio de la actividad antimicrobiana se toma como base inicial los trabajos realizados a nanopartículas tales como: óxido de cobre (CuO) [36-37], plata (Ag) [38-40], óxido de zinc (ZnO) [41-46] y otros nanocompuestos que han sido reportados hasta el momento [52-54].

1.2. Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

- La síntesis y caracterización estructural y morfológica de nanopartículas de ZnO_2 sintetizadas mediante la técnica de sol-gel, a la que se le aplica factores fisicoquímicos externos, como es irradiación ultravioleta y ultrasonido.
- El estudio de la actividad antimicrobiana del ZnO_2 nanoestructurado obtenido.

2. Fundamento Teórico de la Síntesis de las nanopartículas

En esta sección se describirá el marco teórico para la explicación de los fenómenos físico-químicos involucrados en la síntesis de los nanopulvos a partir del método empleado en el desarrollo de la presente tesis.

2.1. Proceso Sol-Gel

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Los beneficios de esta técnica de síntesis con relación a otras técnicas de fabricación radican en la versatilidad de la misma, así como en los bajos costos que ella demanda.

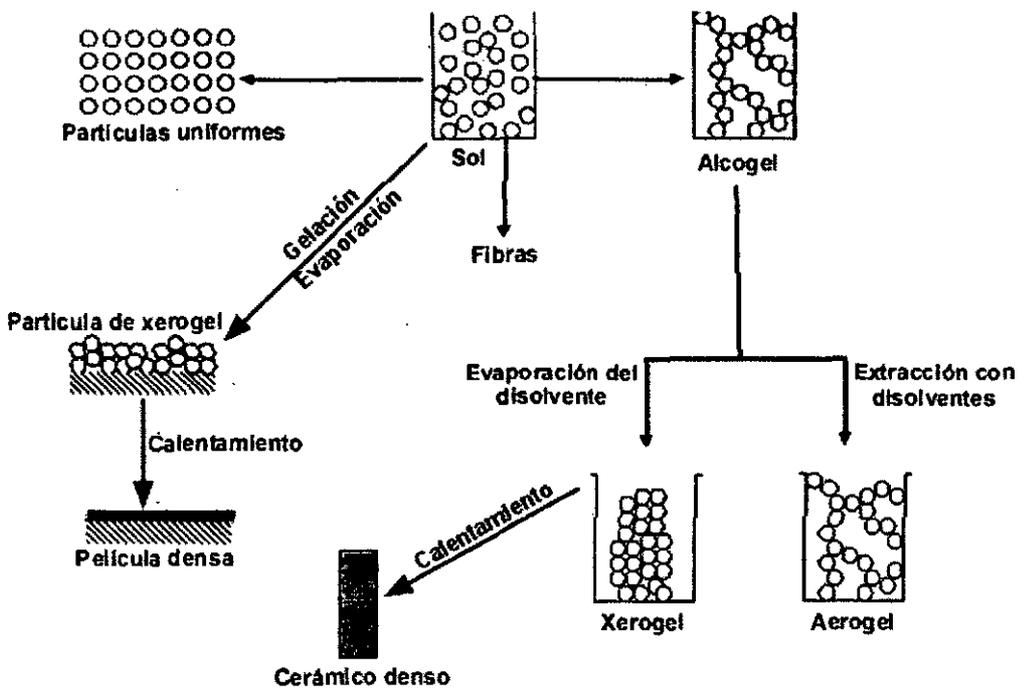


Figura 2. Variantes del proceso sol-gel propuesto por Brinker [55].

La técnica de sol-gel es una síntesis química que se inicia con la preparación de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol), de tamaño de partícula entre 1 nm y 1 000 nm, seguida de una hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente puede extraerse del gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento (polimerización), en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [55].

Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Dependiendo de las aplicaciones del material obtenido se somete a un tratamiento térmico, mediante el cual se puede obtener monolitos, películas delgadas, etc. El proceso sol-gel se esquematiza como se muestra en la Figura 2 (alcogel: también llamado gel, aerogel: secado del gel en condiciones supercríticas, xerogel: secado del gel por evaporación en condiciones normales [56]).

2.1.1. Etapas del Proceso Sol-Gel

El proceso de síntesis vía sol-gel se puede dividir en varias etapas fundamentales que son:

Preparación del sol: Existen dos vías básicas para obtener los soles; sistemas acuosos y los sistemas no acuosos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos, hidróxidos y sales tanto orgánicas como inorgánicas [57].

Gelación: Cuando una solución pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. El cuadro más simple de gelación es el crecimiento de clusters por condensación o por agregación de partículas, hasta que estos se interactúan; después los clusters se unen para producir un solo cluster gigante llamado gel. Al momento que el gel se forma, algún cluster podría estar presente en la fase sol, enredado, pero no atado al cluster expandido; progresivamente con el tiempo es conectado a la red y la rigidez del gel se incrementará. De acuerdo a esto, el gel aparece cuando la última unión o enlace está formado entre dos grandes clusters para crear el cluster final expandido.

Este enlace no es diferente de los otros innumerables que lo forman antes y después del punto de gelación, excepto que es responsable de la elasticidad creando una red sólida continua, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad, el proceso de gelación puede acelerarse mediante el uso de calor, agitación y por la adición de un electrolito al medio [57].

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes del Proceso Sol-Gel [58].

Ventajas	Inconvenientes
Alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos.	Elevado costo de los materiales de partida (no siempre).
Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, partículas, esferas, composites, etc. Debido a las propiedades reológicas de los soles.	Problemas de encogimiento durante el secado.
Baja temperatura de procesado.	Presencia de poros residuales.
Ahorro de energía.	Grupos hidroxilo residuales.
Mínima pérdida por evaporación.	Carbono residual.
Mínima contaminación del aire.	Riesgos de las disoluciones orgánicas.
Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no-cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso.	Larga duración del proceso.
Mejores características de los óxidos obtenidos (área superficial más alta, mayor homogeneidad y pureza, mejor control microestructural de las partículas, y distribuciones más estrechas de tamaños de partículas y poros) en comparación con los obtenidos por los métodos tradicionales de preparación.	

Envejecimiento: El envejecimiento de una solución permite la reorganización de la estructura por disolución y re-precipitación, resultando en un producto cristalino o amorfo; por lo tanto involucra un proceso de cambio después de la gelación que es caracterizado como [57]:

1. *Polimerización:* este proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia, aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido.

2. *Maduración*: este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de la solubilidad entre partículas y es influenciada por los factores que afectan la solubilidad, como temperatura, pH, concentración y tipo de solvente.
3. *Transformación de fase*: en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la sinéresis (contracción del esqueleto sólido del gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros), por ejemplo, la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multi componentes.
4. *Secado y tratamiento térmico*: El secado es la separación de la fase líquida que constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo (70 %) y cuando esta se evapora se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel.

El comportamiento de los soles presentan movimiento caótico (difusión Browniana) dependiente de las colisiones con las otras partículas, debido a que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de naturaleza débil, como interacciones de Van der Waals y cargas superficiales (fuerzas electrostáticas) [55]. Como cualquier otro método, esta técnica presenta ventajas y desventajas las cuales se presentan en la Tabla 1.

2.1.2. Efecto del pH

La síntesis por el método sol-gel puede realizarse a condiciones ácidas (pH de 1.5 a 6), a condiciones básicas (pH de 8 a 11) o a condiciones neutras (pH = 7), para ello pueden utilizarse diferentes catalizadores durante la etapa de reacción de hidrólisis. En la obtención de materiales a condiciones ácidas pueden utilizarse (como catalizadores) ácidos fuertes como el HCl , H_2SO_4 , HF , etc. Los ácidos y las bases débiles también pueden ser utilizados, por ejemplo el ácido acético, el ácido oxálico, el ácido fórmico o el amoníaco.

El pH de la reacción es importante en la determinación de las propiedades finales del material sintetizado.

Un ejemplo de este caso es la síntesis del TiO_2 [59]:

- A condiciones básicas las partículas que se forman inicialmente tienen un diámetro de aproximadamente 1nm, incrementando su tamaño conforme se realiza la síntesis. El gel resultante tiende a ser mesoporoso o macroporoso.
- Cuando la reacción se realiza a un pH de 7 (neutro) el tamaño de las partículas en el sol se encuentran entre 2.5 nm y 20 nm, por lo que el gel que resulta en este tipo de reacción tiene una distribución de tamaño de poro no-uniforme.

- Bajo condiciones ácidas, las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 nm y 3.0 nm, lo que le da a los materiales la propiedad de ser altamente poroso.

Los volúmenes de poro para el aerogel y el xerogel difieren por un orden de magnitud. La densificación de un xerogel se presenta en la Figura 3, lo cual es la formación del gel a partir de un coloide.

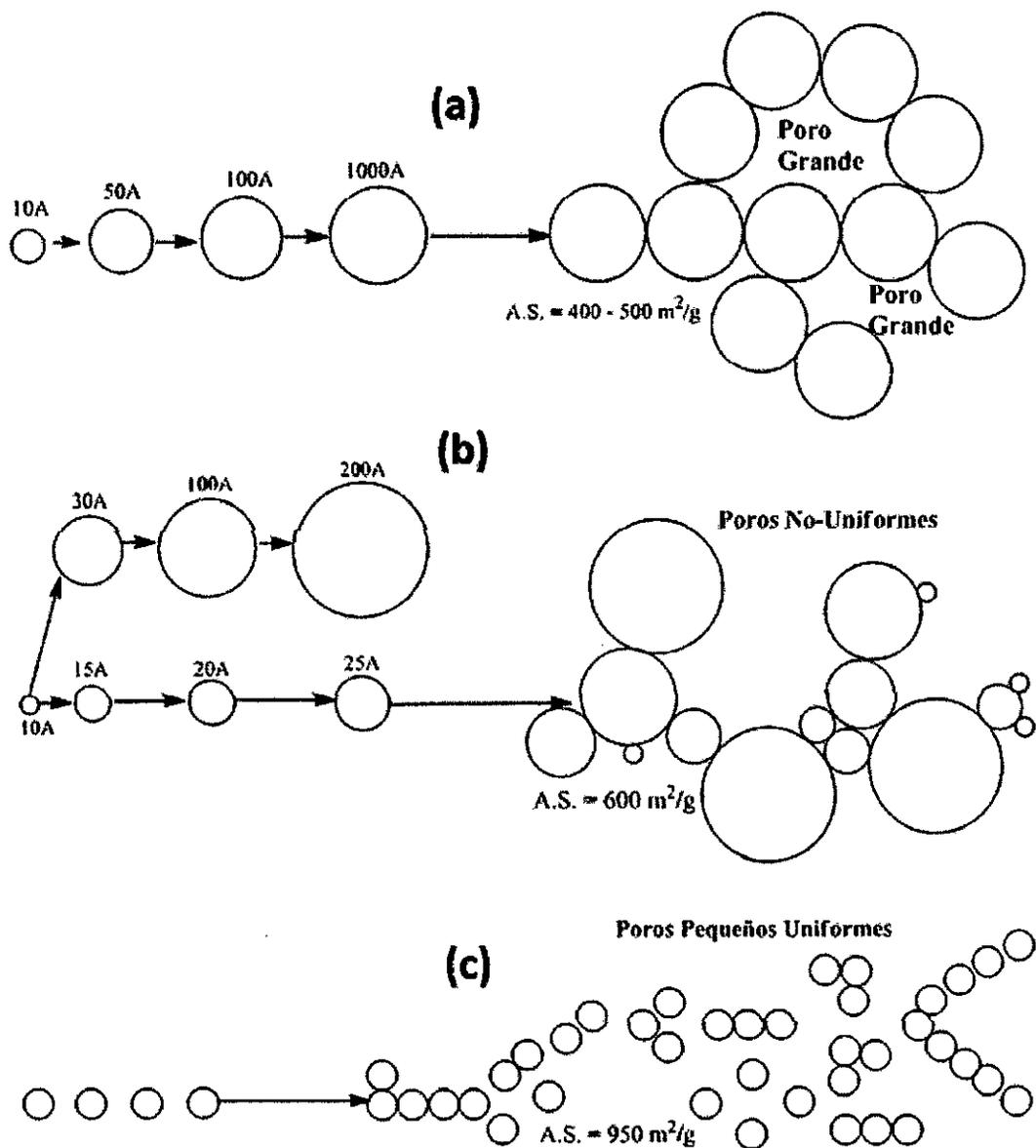


Figura 3. Efecto del pH en la porosidad a condiciones (a) básicas, (b) neutras y (c) ácidas [59].

2.1.3. Hidrólisis

La hidrólisis es una reacción química que involucra el rompimiento o disociación de moléculas de agua. Una reacción típica es la reacción de una sal con el agua, dependiendo de la fortaleza o debilidad del ácido y base de la que proviene la sal, la disolución resultante del proceso de hidrólisis será: neutra si el ácido y base que origina la sal son fuertes; ácida si el catión de la sal (es el que se hidroliza al reacciona con el agua) procede de una base débil y el anión de un ácido fuerte (no sufre hidrólisis); y básica si el anión (es el que se hidroliza) procede de un ácido débil y el catión de una base fuerte (no sufre hidrólisis).

En el presente trabajo el proceso sol-gel se realiza empleando precursores inorgánicos (sales) por lo cual, la hidrólisis toma lugar con la remoción de un protón de un ion-acuo para formar un ligando hidróxido (-OH) u oxo (=O). Los iones metálicos en solución acuosa, están sujetas a una secuencia de reacciones de hidrólisis.

La naturaleza de las especies depende, principalmente, de la carga o estado de oxidación Z^+ del catión y del número de coordinación, la electronegatividad del metal y el pH de la solución acuosa. El efecto de la carga y el pH se muestra en la Figura 4. Mediante este diagrama se puede establecer en forma cualitativa la hidrólisis de los cationes: para cationes con estado de oxidación Z menores que +4 forman complejos acuo-hidroxos o hidroxos. Los cationes con estados de oxidación mayores que +5 forman complejos oxo-hidroxos u oxo.

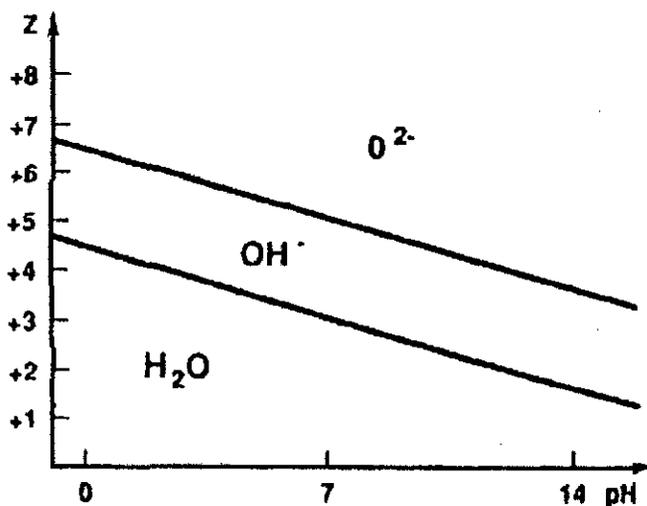
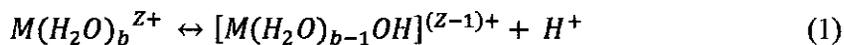


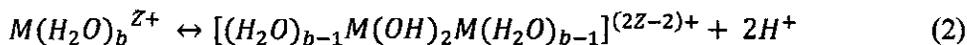
Figura 4. Diagrama "Carga (Z) vs pH" [55].

Una sal metálica en solución acuosa procede por la siguiente reacción química de hidrólisis:



Donde, M representa la especie metálica, b es el número de moléculas de agua coordinadas al catión M y Z la carga que posee.

Mientras que el proceso de condensación-polimerización se realiza mediante:



2.2. Sonoquímica

El método de síntesis sonoquímica para la preparación de nanopartículas fue inicialmente usado por Suslick en 1991 [60]. Suslick preparó nanopartículas de *Fe* por sonicación de $Fe(CO)_5$ en una solución ácida, obteniéndose *Fe* amorfo con tamaño de partícula entre 10 nm y 20 nm. El método de descomposición sonoquímica ha sido usado por Suslick [61] para producir nanopartículas de *Fe*, *Mo₂C*, *Ni*, *Pd* y *Ag*. Este método ha sido de gran importancia en el área de la Ciencia de los Materiales por su facilidad en la preparación de productos amorfos [61], su versatilidad en la incorporación de nanomateriales en materiales mesoporosos [63] y su viabilidad para el depósito de nanopartículas en cerámicos y superficies poliméricas [64].

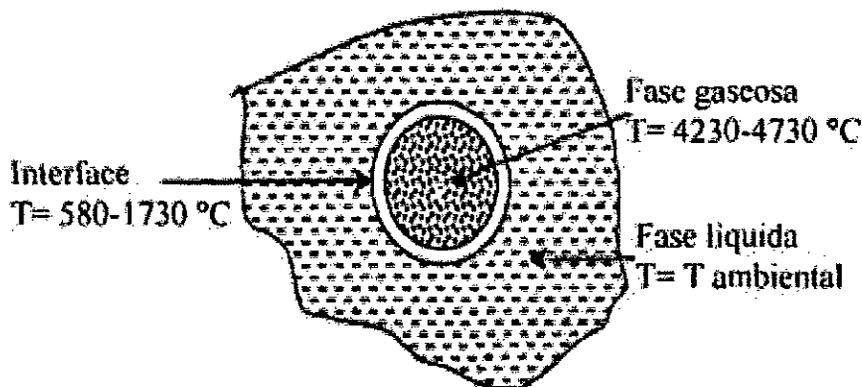


Figura 5. Posibles sitios de reacción en medios homogéneos bajo la acción del ultrasonido [65].

Estudios realizados demuestran la existencia de tres zonas potenciales donde pueden ocurrir las reacciones químicas bajo la influencia del ultrasonido como se muestra en la Figura 5: el núcleo gaseoso que contiene los gases presentes en el medio y vapores de la mezcla reaccionante; la interface gas-líquido y el seno del líquido [65-66].

El principio de la sonoquímica es el rompimiento de los enlaces químicos con la aplicación de ondas ultrasónicas de alta energía usualmente entre 20 kHz y 10 MHz. El fenómeno físico responsable del proceso sonoquímico es la *cavitación acústica*.

De acuerdo a las teorías publicadas para la formación de nanopartículas por sonoquímica; el evento fundamental que ocurre durante la síntesis, es la creación, crecimiento y colapso de las burbujas en el líquido (Figura 6) [67]. Estas burbujas son de tamaño nanométrico. Los vapores del soluto difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza un cierto tamaño, el colapso de está tiene lugar.

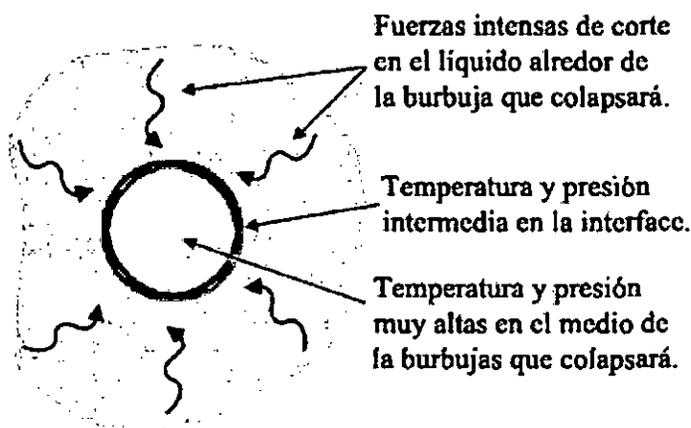


Figura 6. Efecto de la sonicación en una fase líquida homogénea [68].

Durante el colapso se generan temperaturas extremas en el rango de 5 000 K y 25 000 K (Figura 7) [69], lo que es suficiente para que se presente el rompimiento de los enlaces químicos en el soluto. El colapso de la burbuja tiene lugar en menos de un nanosegundo [70]. Asimismo, también se presenta una velocidad muy alta de enfriamiento (1 011 K/s) que obstruye la organización y cristalización de los productos. Debido al rompimiento de los enlaces que ocurren en el precursor en la fase gaseosa, se obtienen partículas amórfas. Sin embargo, también es posible obtener mediante este método de síntesis materiales nanoestructurados, como es el caso en el presente trabajo.

Se tienen posibles explicaciones para la formación de nanoestructuras como es que la rápida cinética no detiene el crecimiento del núcleo y cada colapso de la burbuja forma centros de nucleación, cuyo crecimiento está limitado por dicho colapso; otra posibilidad es que el precursor sea un componente no-volátil y la reacción ocurra en un radio de 200 nm alrededor del colapso de la burbuja [71]. En este último caso, la reacción ocurre en la fase líquida y los productos pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de la temperatura alrededor de la burbuja, Suslick ha estimado esta temperatura alrededor de la burbuja en 1 900 °C [72].

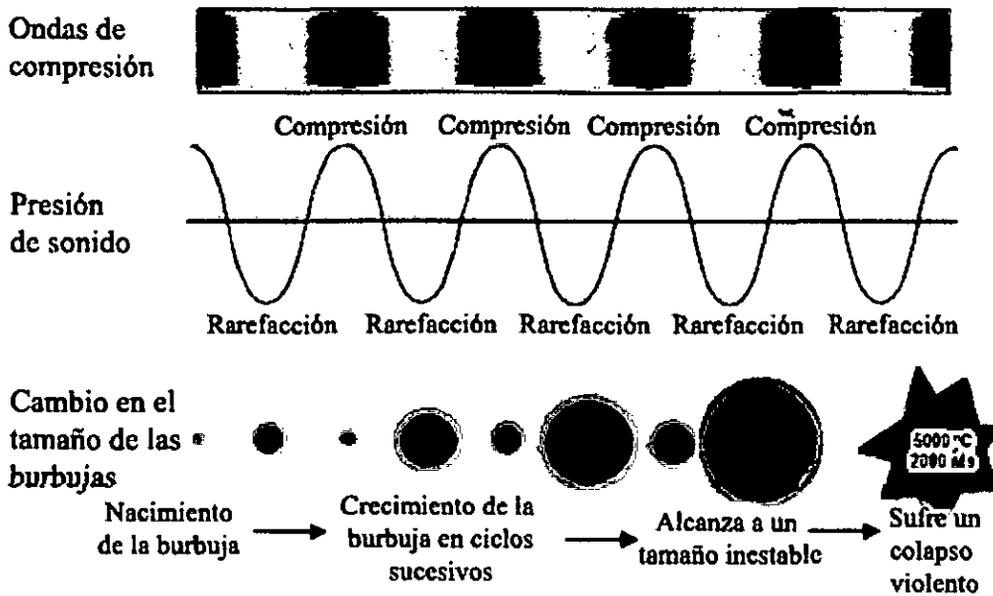


Figura 7. Generación y colapso de una burbuja acústica [73].

La cavitación es la formación, crecimiento y colapso de burbujas llenas de gas causadas por el ultrasonido. Durante la fase de compresión de una onda de ultrasonido, las burbujas presentes en el líquido se hacen más pequeñas y durante la fase de rarefacción (disminución de la densidad de un cuerpo) se expanden. La cavitación puede ser estable o inestable (transitoria).

Con la **cavitación estable**, las burbujas oscilan en tamaño a lo largo de los muchos ciclos pero no estallan. Con la **cavitación inestable**, las burbujas crecen a lo largo de un número de ciclos y luego implodionan repentinamente (Figura 8). Esta implosión produce aumentos grandes, breves y localizados de presión y temperatura y pueden producir radicales libres.

- **La primera ley de la fotoquímica**, la “Ley de Grotthuss-Draper”, establece que para que se realice una reacción fotoquímica, cualquier sustancia debe de absorber energía, es decir, si una sustancia no absorbe energía de una determinada longitud de onda, no experimentará reacción fotoquímica alguna a esa longitud de onda.
- **La segunda ley de la fotoquímica**, la “Ley de Stark-Einstein”, define que por cada fotón de luz absorbida por un sistema químico, solo se activara una *molécula para la reacción fotoquímica de una molécula*, así la *fotorreacción* producida es directamente proporcional a la intensidad de luz y al tiempo de iluminación:

$$\text{Fotorreacción} = k(I * t) \quad (3)$$

Donde:

- k, constante de proporcionalidad;
- I, intensidad de la luz;
- t, tiempo de iluminación.

Esta "ley de foto equivalencia" fue derivada por Albert Einstein durante su desarrollo de la Teoría Cuántica.

Las fotorreacciones se realizan debido a que la absorción de luz lleva a la molécula a un estado excitado que contiene más energía que el estado fundamental. Al adquirir una mayor energía las moléculas son más reactivas. La ventaja de la fotoquímica es que produce una vía rápida y directa para que la reacción química se lleve a cabo.

Otro punto significativo de la fotoquímica es la ventaja sobre las reacciones térmicas, que requieren calor para su activación, ya que al utilizar la selectividad de las diferentes frecuencias de la luz, se pueden producir reacciones exclusivas y totalmente diferentes en una sustancia química. Cambiando la frecuencia de la radiación se lleva a la molécula a diferentes estados excitados, es así como pueden realizarse reacciones fotoquímicas totalmente diferentes, dependiendo del número y tipos de estados excitados disponibles en la molécula.

Aún cuando la mayoría de las sustancias absorben luz, no todas reaccionan fotoquímicamente, ya que pueden desactivarse rápidamente, perdiendo su energía antes de que se produzca la reacción, así que la vida media del estado excitado debe ser suficientemente larga como para producir la reacción [76].

Fotoquímico, se refiere al efecto de la luz en la modificación de las reacciones químicas. En un proceso fotoquímico, los fotones incidentes son absorbidos por las moléculas del reactivo para dar moléculas excitadas o radicales libres, que se adicionan en la reacción.

Una especie fotoexcitada puede tener distintas maneras o caminos para reaccionar, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Procesos Fotoquímicos.

Especie	Reacción	Descripción
$XY^* \rightarrow A + B$	Disociación	Rotura de un enlace covalente.
$XY^* + CD \rightarrow E + F + \dots$	Reacción	Formación de varios productos con moléculas de estado excitado.
$XY^* \rightarrow XY^+ + e^-$	Fotoionización	Formación de iones.
$XY^* + h\nu \rightarrow A + B$	Luminiscencia	Absorción de un fotón y emisión de otro rápidamente (lento-fosforescencia).
$XY + XY^* \rightarrow XY^* + XY$	Transferencia de energía intramolecular	Transferencia de energía entre moléculas.
$XY^* + GH \rightarrow XY + GH^*$	Transferencia de energía intermolecular	Transferencia de energía entre moléculas diferentes.
$XY^* + M \rightarrow XY + M$	Quenching	XY^* , reacciona con otra molécula que transfiere su energía y vuelve al estado fundamental.

3. Técnicas Experimentales y de Caracterización

En este capítulo se describe detalladamente el montaje y el desarrollo realizado para la síntesis y caracterización del ZnO_2 , para lo cual se desarrolla en dos sub-capítulos, los cuales se exponen a continuación detalladamente:

3.1. Técnicas Experimentales de la Síntesis de las nanopartículas de ZnO_2

A continuación se explicara el desarrollo de la técnica experimental para la síntesis del ZnO_2 , lo cual se realizó por dos métodos distintos (irradiación ultrasónica e irradiación ultravioleta) los cuales se detallan a continuación cada uno:

3.1.1. Por Sonicación

Para la síntesis del ZnO_2 por el método sonoquímico se utilizó como equipo sonicador un limpiador ultrasónico marca Branson Modelo MT 1510 (42 kHz, 75 W) [77].

La frecuencia ultrasónica tiene frecuencias que el oído humano no las detecta (aproximadamente 20 000 Hz). A continuación se muestra la forma en que este equipo funciona:

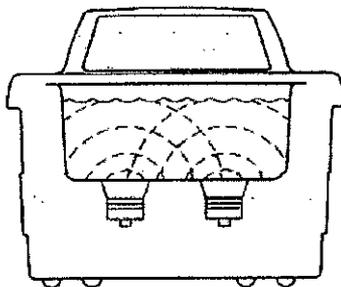


Figura 9. Generación de ondas mediante los transductores.

universal para poder sostener el matraz y sonicar correctamente la solución; se ubicó el matraz en el sonicador de tal forma que se observe la mayor cantidad de burbujas y se produjera la cavitación durante el tiempo de sonicación de la solución precursora.

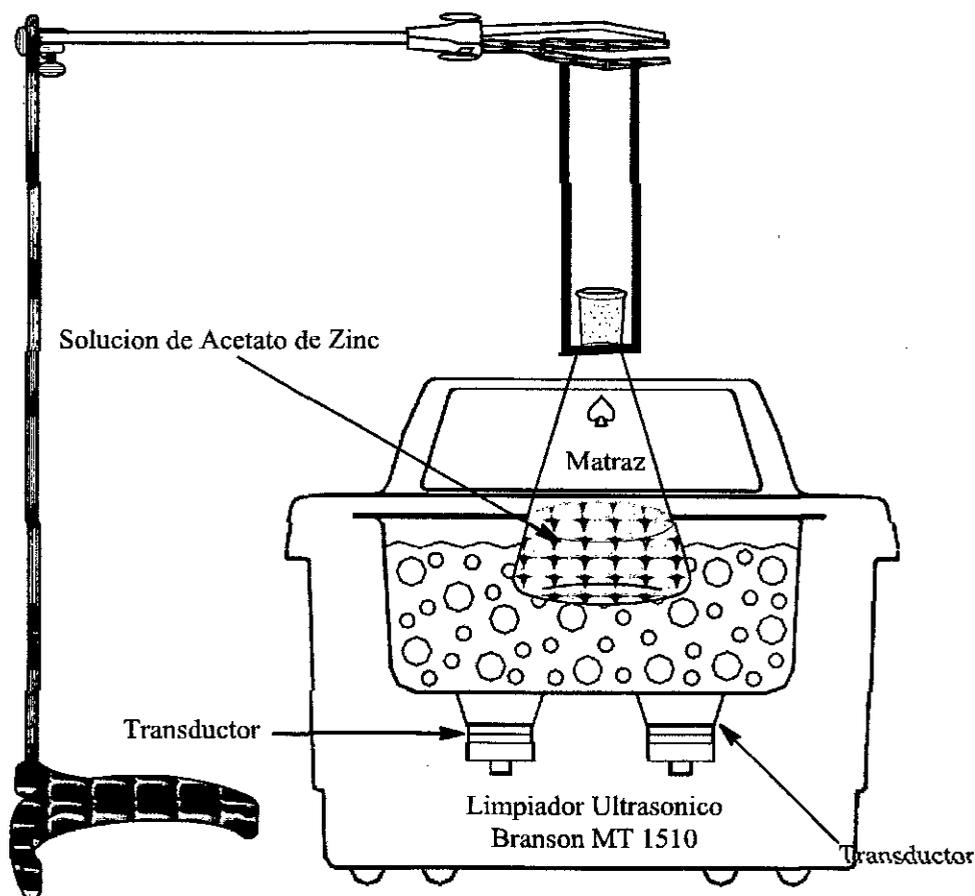


Figura 12. Montaje de la síntesis de ZnO_2 por irradiación US.

En la síntesis de ZnO_2 se utilizó el método sol-gel para producir la solución precursora del ZnO_2 , se inicio diluyendo primero 5 ml de H_2O_2 al 30 % con 50 ml de H_2O (bidestilada, desionizada) y se dejo sonicar la solución por un periodo de 2 min, luego se disolvió 1 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ en la solución de H_2O_2 , e igualmente se dejó sonicar por un periodo de 5 min hasta obtener una solución homogénea. Luego de obtener una solución homogénea se procedió a la sonicación de la solución precursora, para esto se

posicionó el matraz dentro del sonicador de tal forma que se genere el mayor numero de implosiones, tal como se muestra en la siguiente Figura 13.

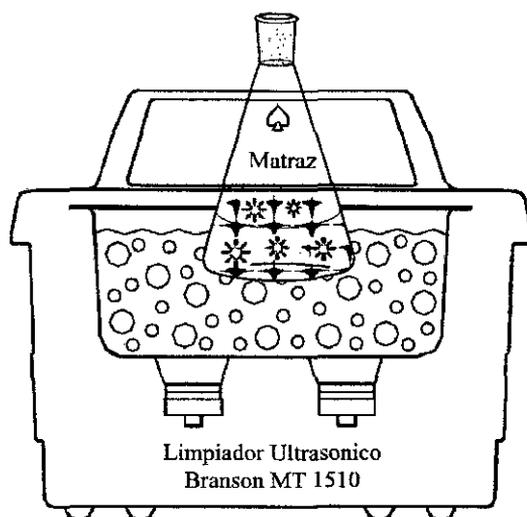


Figura 13. Ubicación correcta del montaje del matraz para la síntesis de ZnO_2 .

Luego de un tiempo de sonicación se extrajo el sobrenadante de la solución por medio de la sedimentación del contenido de la solución usando una centrifuga por un tiempo de 20 min a 5 000 rpm, luego de haber extraído el sobrenadante se agrego H_2O (bidestilada, desionizada) de tal modo de eliminar o extraer el ácido acético remanente y que esta adherido al ZnO_2 (se enjuago), se centrifugo nuevamente al mismo tiempo y la misma revolución y por último se dejo secar por una noche el precipitado a una temperatura de 80 °C.

3.1.2. Por Radiación UV

Para la síntesis del ZnO_2 por irradiación UV, se irradió la solución precursora de acetato de zinc con una lámpara de 300 W Ultra-Vitalux (de Osram). El montaje para el procedimiento de la síntesis de ZnO_2 se muestra a continuación en la Figura 14, se utilizó un agitador magnético Stuart Scientific, el cual se usó de manera constante y a la misma velocidad de agitación para todas las muestras realizadas. Luego se colgó en un soporte universal la lámpara de luz UV a una distancia determinada dependiendo de la muestra a

irradiar. Todo este equipo se colocó dentro de una cámara para evitar cualquier daño ocasionado por la radiación UV.

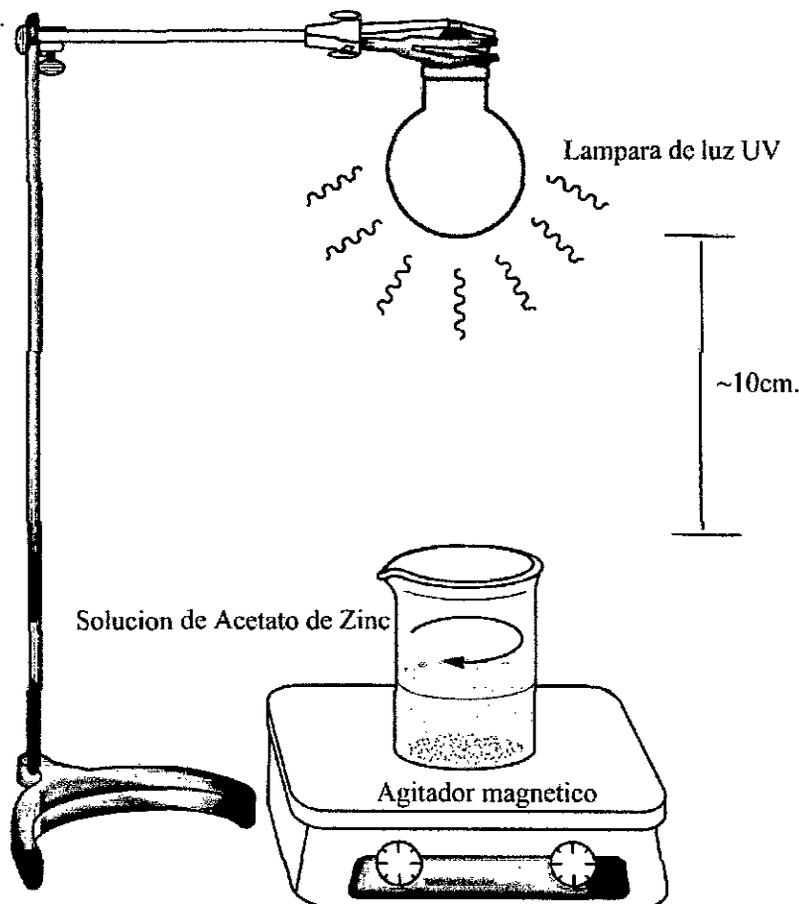


Figura 14. Montaje de la síntesis de ZnO_2 por irradiación UV.

En la síntesis de ZnO_2 se utilizó el método sol-gel, se inicio diluyendo primero 5 ml de H_2O_2 al 30 % con 50 ml de H_2O (bidestilada, desionizada) y se agitó hasta homogenizar la solución, luego se disolvió 1 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ en la solución de H_2O_2 [26], e igualmente se dejó agitar por un periodo de 5 min para homogenizar la solución antes de empezar a irradiarla con una lámpara de luz UV.

Luego de haber obtenido el sol, se centrifuga el sol para extraer el sobrenadante y se enjuaga con H_2O (desionizada), para extraer el ácido acético remanente que se adhiere a las partículas de ZnO_2 , luego se centrifuga nuevamente lo que se tiene en la parte del fondo del frasco y se deja secar por toda una noche a una temperatura de 80 °C.

3.2. Técnicas Experimentales de Caracterización

A continuación se describe detalladamente las técnicas experimentales que se utilizaron para la caracterización de los nanomateriales obtenidos en la realización de esta tesis.

3.2.1. Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-VIS es una técnica que involucra la absorción de luz ultravioleta y visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado; es decir, un electrón es excitado de un orbital de baja energía LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) al de energía más alta HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

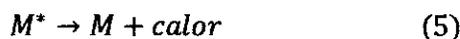
Se producen entonces transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos. Transiciones entre un orbital enlazante o un par de electrones libres y otro orbital incompleto anti-enlazante. La separación energética entre estos orbitales moleculares corresponde a las longitudes de onda del rango UV-Visible. Dichas longitudes de onda se encuentran aproximadamente entre 190 nm y 780 nm.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible por una especie atómica molecular M se puede considerar como un proceso de dos etapas, la primera implica una excitación electrónica como muestra la ecuación:



El producto de la relación entre M y el fotón $\hbar\nu$ es una especie electrónicamente excitada que se representa por M^* .

El tiempo de vida de la especie excitada es breve (de 10^{-8} a 10^{-9} s), su existencia acaba por algunos de los diversos procesos de relajación. El tipo más común de relajación implica la conversión de la energía de excitación en calor, esto es:



La relajación puede tener lugar también por descomposición de M^* dando nuevas especies; un proceso de este tipo se llama reacción fotoquímica (ver 2.3.). Alternativamente, la relajación puede implicar reemisión de radiación fluorescente. Es importante señalar que el tiempo de vida de M^* es normalmente tan corto que su concentración en cualquier momento es generalmente despreciable.

Al hacer incidir radiación monocromática sobre una muestra con una determinada concentración de una sustancia que absorbe a esa longitud de onda, la intensidad de la radiación que la atraviesa, está relacionada con la intensidad de la radiación incidente y con el espesor de la muestra, por la expresión:

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon b C} \quad (6)$$

$$\log(I) = \log(I_0) - \epsilon b C \quad (7)$$

$$\log(I_0) - \log(I) = \epsilon b C \quad (8)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon b C \quad (9)$$

donde, el cociente $\frac{I_0}{I}$ se denomina *transmitancia* de la muestra y se suele expresar como porcentaje de luz transmitida: $\frac{I_0}{I} \times 100$, C es la concentración de la muestra, b es el espesor de la muestra y ϵ es la *absortividad molar* (una medida de la capacidad de absorberancia de una especie), que es un valor constante para cada sustancia a cada longitud de onda λ y en condiciones experimentales determinadas; también se denomina *coeficiente de extinción molar* si, como es frecuente, la concentración se expresa en moles por litro.

Por otra parte, se define la *absorbancia* de la muestra como: $A = \log(I_0/I)$. Tanto la absorbancia como la transmitancia son magnitudes que se obtienen directamente en el espectrofotómetro.

Según estas definiciones, queda finalmente la siguiente expresión que se conoce con el nombre de la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon b C \quad (10)$$

Lo que constituye el fundamento del análisis cuantitativo espectrofotométrico.

En la Figura 15 se tiene el diagrama de un espectrofotómetro UV-Visible. La espectrometría UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

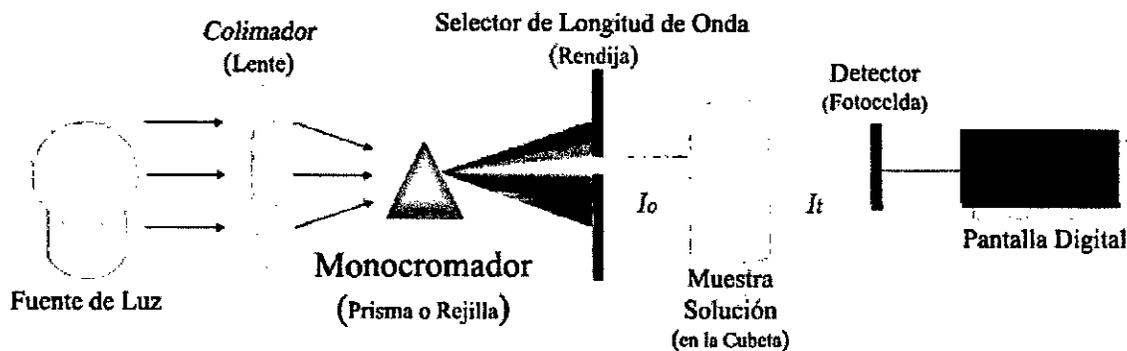


Figura 15. Esquema de espectrofotómetro de haz sencillo [78].

Los espectros ópticos fueron tomados con el espectrómetro UV-Vis Biochrom modelo Libra S22. Para su lectura, los coloides fueron diluís en una proporción de 1:4 con agua destilada.

3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX): Método de Rietveld

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de materiales cristalinos. Sus características principales son consecuencia debido a que utiliza una onda electromagnética con una longitud de onda ($\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$), cuya magnitud es muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos \AA).

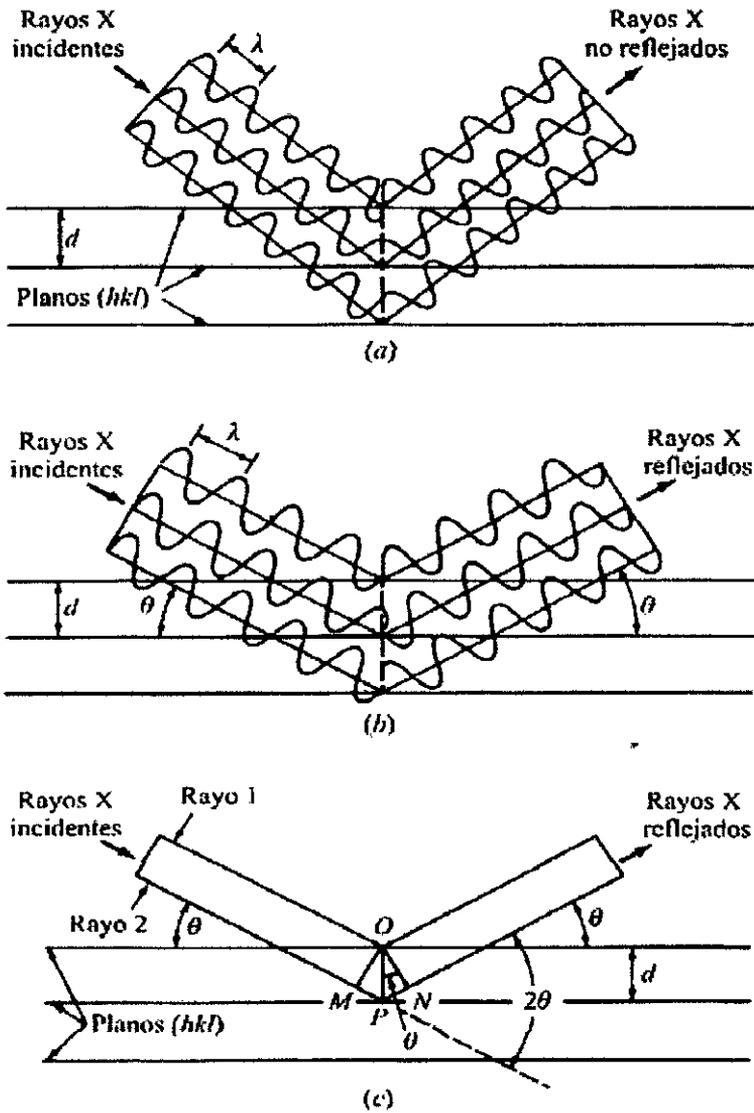


Figura 16. Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal. (a) Para ángulos arbitrarios de incidencia no se produce reflexión alguna. (b) Para ángulo de Bragg los rayos reflejados están en fase y se refuerzan mutuamente. (c) Similar a (b) con la excepción de que se ha omitido la representación de la onda [79].

Por ser los fotones partículas de masas en reposo nulas y libres de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva. La DRX se basa en la Ley de Bragg, un esquema de la deducción de esta Ley se esquematiza en la Figura 16.

El principio básico de funcionamiento de esta técnica consiste en que los rayos X son difractados de manera constructiva por la estructura cristalina de la muestra, según la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (11)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar de la estructura de la muestra y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X según la Figura 17.

Para un monocristal, montado con una orientación definida, se ilumina por radiación policromática y todas las reflexiones de Bragg se recogen simultáneamente en una película o detector. El método de Laue permite verificar la orientación del cristal y obtener la clase de Laue del cristal (Figura 17). Si las fases son conocidas, también sirve como método de análisis cuantitativo, para seguir transiciones de fases, etc.

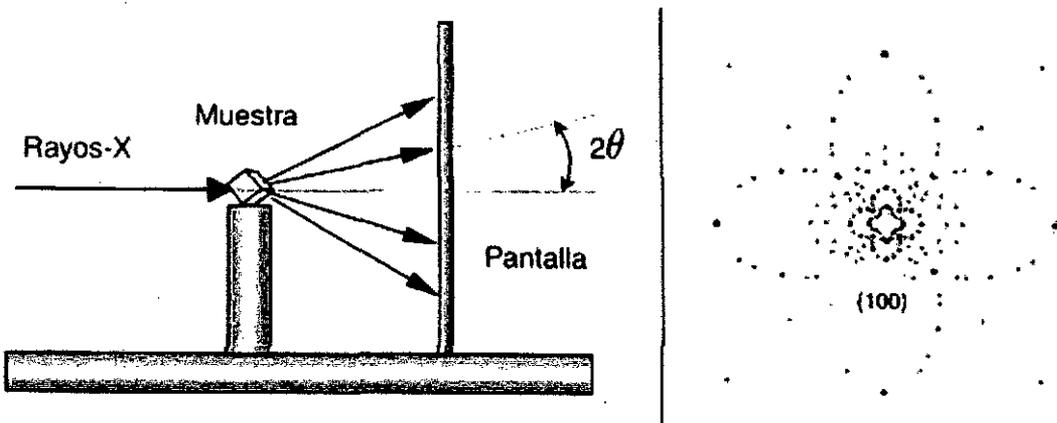


Figura 17. Esquema del Método de Laue y difractograma obtenido [80].

No siempre es posible disponer de un monocristal de tamaño y calidad adecuada. Las técnicas de polvo cristalino son ideales con propósitos de identificación y de caracterización de sustancias de estructura conocida.

Sin embargo, la técnica de Rietveld está permitiendo actualmente determinar la estructura cristalográfica a partir de diagramas de DRX de polvo. Un esquema del funcionamiento de un difractómetro de método de polvos se muestra en la Figura 18.

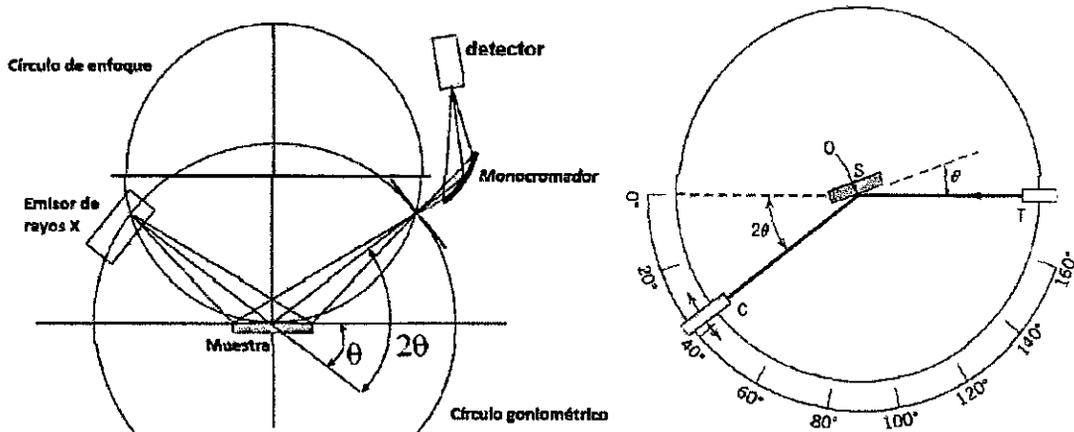


Figura 18. Izquierda: Geometría de Bragg-Brentano para la toma de difractogramas. Derecha: Esquema del difractómetro: T = fuente de rayos X, S = muestra, C = Detector y O = eje alrededor del cual giran la muestra y el detector [81].

Si la muestra tiene cristales muy pequeños (menor de $0.1 \mu\text{m}$) se produce un ensanchamiento del pico de difracción. Esto permite determinar el tamaño promedio del cristalito, usando la ecuación de Debye y Scherrer [80].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (12)$$

Donde, D es el tamaño promedio de grano, β es el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima (radianes), λ es la longitud de onda del rayo incidente, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.

El trabajo de caracterización de DRX se realizó utilizando un difractómetro RIGAKU Miniflex II Desktop X Ray, operando con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ o 1.5405 \AA) a 30 kV y 20 mA, con un paso de $3^\circ/2\theta$ min. A partir del difractograma de Rayos X obtenido y aplicando el método de Rietveld obtenemos el tamaño aproximado de cristalito presente en la muestra.

3.2.2.1. Método de Rietveld

El método de Rietveld [82] consiste básicamente en ajustar teóricamente el difractograma experimental con uno calculado, suponiendo que el difractograma es la suma

de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Esto es básicamente minimizando por mínimos cuadrados. La función minimizada en el refinamiento del difractograma es el residuo S_y [83], el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (13)$$

donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i , es la intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo del difractograma.

y_{cal} , es la intensidad calculada en el paso i -ésimo del difractograma.

La sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Las intensidades calculadas, y_{cal} [84], son determinadas a partir de los factores de estructura $|F_K|^2$, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo.

$$y_{cal} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) O_K A + y_{bl} \quad (14)$$

donde:

s , es el factor de escala.

K , representa los índices de Miller hkl para una reflexión de Bragg.

L_K , contiene los factores de Lorentz, factores de polarización y factores de multiplicidad.

φ , es una función perfil para la reflexión, además contiene el factor de asimetría.

$2\theta_i$, es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_K$.

O_K , es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando los cristales no están aleatoriamente distribuidos.

A , es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción. En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-

Factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción:

Podemos distinguir cuatro categorías de factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma, ellas son:

1. Factores estructurales. Los cuales son el factor de dispersión atómica, estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
2. Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
3. Factores de la muestra. Entre los que tenemos: absorción, el tamaño y la orientación de los cristalitas y el grado de cristalización.
4. Factores de la medida. Son el método para medición del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación $K_{\alpha 2}$ y el grado de suavizado empleado.

Funciones usadas en el modelamiento de Rietveld:

En el refinamiento por el método de Rietveld es necesario además de una función perfil que modele los picos de difracción, funciones que modelen el ancho a media altura, la asimetría, orientación preferencial, el fondo, etc. Algunos de esas funciones son descritas a continuación.

Función perfil:

Para la descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres parámetros: su posición $2\theta_k$, la intensidad I_0 y el ancho total a media altura FWHM. Las funciones perfil más usadas son las siguientes:

a) Gaussiana (G)

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left[\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k^2} \right] \quad (16)$$

b) Lorentziana (L)

$$\frac{C_1^{1/2}}{H_k} \frac{H_k^2}{1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2} \quad (17)$$

c) Pseudo-Voigt (pV)

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (18)$$

donde el parámetro de mezcla η , puede ser ajustado mediante una función lineal de 2θ . η se encuentra en el intervalo $0 < \eta < 1$.

d) Pearson VII

$$\frac{C_2}{H_k} \left[\frac{1 + 4(2^{1/m} - 1)(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-m} \quad (19)$$

donde m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante:

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (20)$$

donde los parámetros a refinar son NZ , NB y NC .

En las funciones anteriores:

H_k , representa el ancho total a media altura FWHM para la k -ésima reflexión.

$$C_0 = 4 \ln 2$$

$$C_1 = 4$$

$$C_2 = [4m(2^{1/2} - 1)/\pi(m - 1/2)]^{1/2}$$

Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una función pseudo-voigt que considera una mezcla de funciones Gaussiana y Lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de los cristalitas en un disposición aleatoria de la muestra en polvo es mejor descrito por una función Lorentziana, mientras que las contribuciones a la forma del pico debidas a factores instrumentales son mejor descritas por una función Gaussiana. A continuación se muestra una función Pseudo-Voigt con parámetro de gaussianidad $\eta = 0.5$.

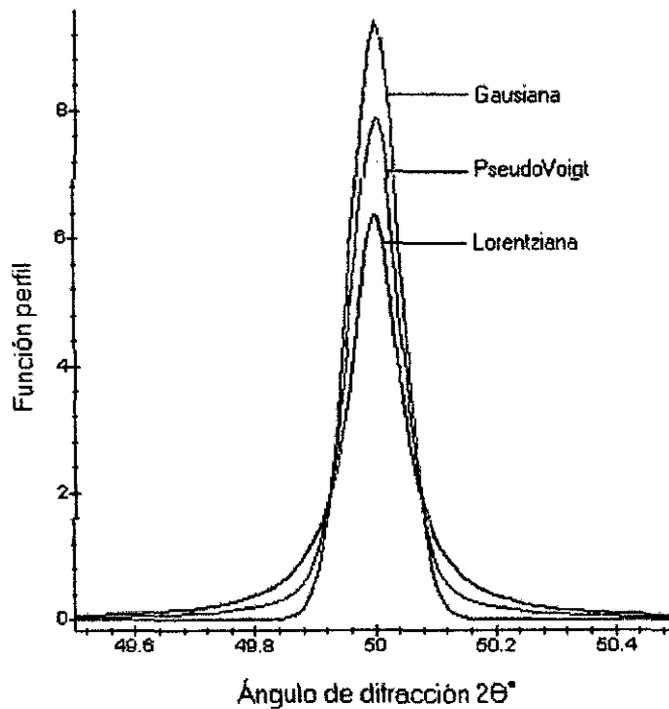


Figura 19. Esquema Funciones perfil normalizadas centradas en $2\theta = 50^\circ$ [85].

Ancho a media altura:

El ancho total a media altura FWHM, ha sido típicamente modelado mediante la siguiente ecuación:

$$FWMH^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (21)$$

donde U, V y W son los parámetros a refinar.

Los valores de FWHM obtenidos en la ecuación anterior son tomados por la función Pseudo-Voigt para ambas componentes, Gaussiana y Lorentziana.

Tratamiento del fondo:

La línea base en un difractograma tiene un comportamiento no lineal el cual se debe principalmente a cinco factores:

1. Dispersión de la muestra, la cual se observa para bajos ángulos de 2θ , ello cuando existe demasiada divergencia del haz de rayos X.
2. Fluorescencia de la muestra.
3. Presencia de importantes cantidades de material amorfo en la muestra.
4. Dispersión por el sustrato sobre el cual se encuentre depositado la muestra, siempre que la muestra sea demasiado delgada.
5. Dispersión por el aire el cual tiene efectos significativos para valores pequeños de θ .

El fondo puede ser modelado principalmente de dos maneras. Ya sea por interpolación lineal entre un conjunto de puntos que se seleccionan del patrón de difracción o por función polinomial refinable, típicamente de quinto orden de la forma:

$$B(i) = Bk + Bk_1 \left(\frac{2\theta}{bk - 1} \right) + \dots + Bk_5 \left(\frac{2\theta}{bk - 1} \right)^5 \quad (22)$$

donde:

Bk_j ($j = 0, \dots, 5$), son los parámetros a refinar.

bk , es el ángulo 2θ a partir del cual el fondo se modela con el polinomio.

Factor de Lorentz-polarización:

La expresión para el factor de Lorentz-polarización, que es un factor básicamente debido a la geometría en la cual se lleva a cabo la toma de las intensidades de los haces reflejados y que forma parte de L_k en la ecuación (14), es:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \text{sen}^2 \theta \cos \theta} \quad (22)$$

Como se observa en la Figura 20 L_k va a ser determinante en el tamaño de los máximos de intensidad como función de los ángulos a los cuales corresponden.

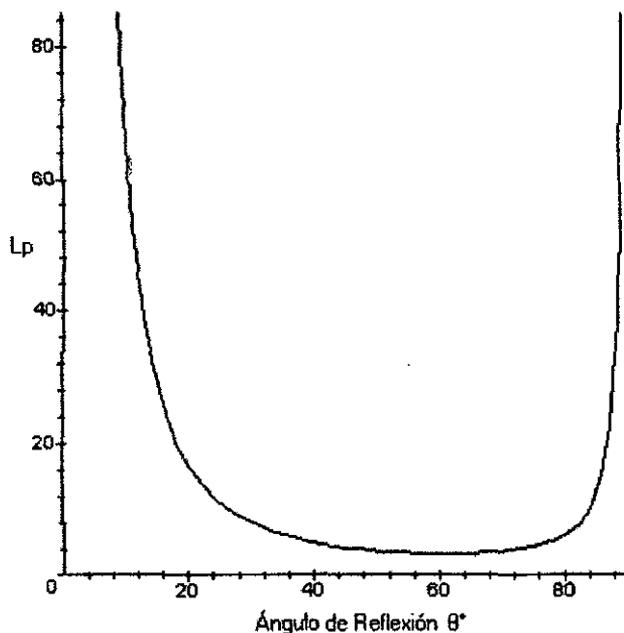


Figura 20. Gráfica para los factores de Lorentz-polarización (L_p) [85].

3.2.2.1.1. Refinamiento de Rietveld usando TOPAS Academic

TOPAS Academic (TOtal Pattern Analysis Solutions) es un programa computacional que corre bajo el sistema operativo Windows y permite el Refinamiento de Rietveld a los datos de las muestras de polvos realizadas bajo DRX. El programa opera de dos maneras, a través de una interfaz grafica (Interface mode) o mediante el modo Launch (Launch mode).

En el modo Launch un archivo de entrada está configurado con contenido acerca de la información sobre el instrumento, las posiciones de los picos, intensidad de los picos y el background. Los valores iniciales para cada parámetro es proporcionado y estos son fijos o varían durante el refinamiento [86].

El TOPAS es un programa que ajusta un modelo teórico a un difractograma experimental de rayos X, puede ajustar y refinar numéricamente con una gran variedad de formas de picos. Generalmente cualquier combinación de funciones apropiadas puede ser

usadas en este contexto para modelar los perfiles empíricamente, incluyendo las funciones analíticas "clásicas" de las formas de los picos (PSF).

Con funciones que representan las funciones de aberración del difractor, así como las diversas contribuciones de la muestra, se obtienen parámetros fundamentales basados para el ajuste de los perfiles de las formas de los picos de difracción (Fundamental Parameters Approach, FPA).

3.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El Microscopio Electrónico de Transmisión es un instrumento que permite obtener una imagen aumentada de la muestra utilizando los electrones primarios que la atraviesan, un haz electrónico es generado termoiónicamente desde un cañón y es acelerado con energías alrededor de los 100 keV, el haz se colima y se concentra mediante lentes electromagnéticas (lentes condensadoras), haciéndolo pasar a través de la muestra.

Los procesos dispersivos experimentados por los electrones durante su tránsito a través de la muestra determina la información del material. Las colisiones elásticas entre los electrones del haz con el campo potencial de los apantallamientos iónicos producen los patrones de difracción electrónicos, colisiones inelásticas entre los electrones del haz y la matriz de electrones y heterogeneidades, dan absorciones complejas y efectos dispersivos, produciendo variaciones espaciales en la intensidad del haz transmitido. Los electrones transmitidos y los electrones difractados se hacen pasar por un arreglo de lentes electromagnéticas.

Debido a la posibilidad de lograr grandes ampliaciones en las imágenes de la muestra, el MET es uno de los instrumentos más importantes de caracterización microestructural de los materiales sólidos. El microscopio electrónico más sencillo es muy similar al microscopio óptico. Ambos tienen lentes y condensadores para concentrar la iluminación sobre la muestra, como se muestra en la Figura 21.

Un microscopio electrónico de transmisión está formado por cuatro componentes principales: una columna de óptica electrónica, un sistema de vacío, la electrónica necesaria y el software de control.

La columna es el elemento principal. Consta de los mismos elementos que el microscopio óptico, como su puede ver en las trayectorias de los rayos de luz y de los electrones (Figura 21). La fuente de luz del microscopio óptico es sustituida por un cañón

de electrones incorporado en la columna. Las lentes de vidrio son sustituidas por lentes electromagnéticas y el ocular es sustituido por una pantalla fluorescente. Toda la trayectoria de los electrones, desde el cañón hasta la pantalla, ha de estar en vacío (en otro caso, los electrones colisionarían con las moléculas de aire y serían absorbidos), de modo que la imagen final ha de ser vista a través de una ventana en la cámara de proyección.

A diferencia de las lentes de vidrio, las lentes electromagnéticas son variables: modificando la corriente que pasa por la bobina de la lente, se puede variar la distancia focal (la que determina el aumento).

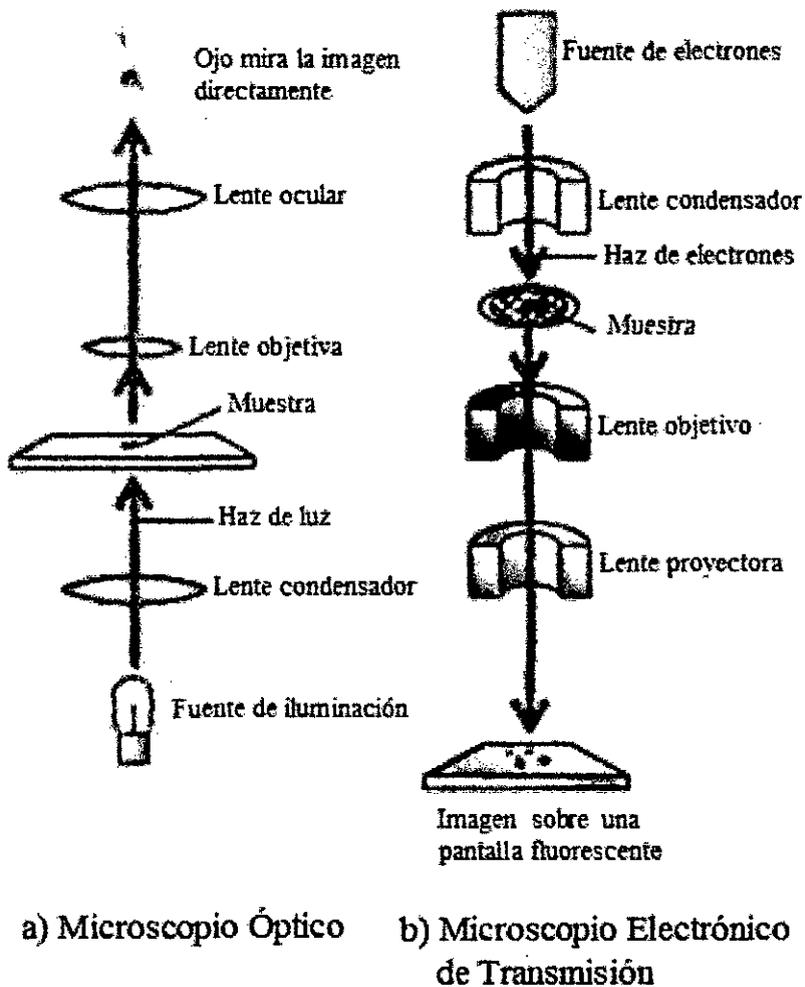


Figura 21. Esquema simplificado ilustrando la semejanza entre microscopio óptico y el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).

El cañón electrónico está formado por un filamento, el llamado cilindro de Wehnelt y un ánodo. Estos tres elementos juntos forman un cañón tipo triodo que es una fuente de electrones muy estable (Figura 22). El filamento de tungsteno tiene forma de horquilla y se calienta a unos 2700 °C. Aplicando una diferencia de potencial positiva muy alta entre el filamento y el ánodo, los electrones son extraídos de la nube electrónica que rodea al filamento y se aceleran hacia el ánodo. El ánodo tiene un orificio para que el haz electrónico, en el que los electrones viajan a varios cientos de miles de kilómetros por segundo, salga por el otro lado. El cilindro de Wehnelt, que está a un potencial diferente, agrupa los electrones en un punto enfocado con precisión. El haz de electrones que sale del cañón se concentra en un haz casi paralelo al espécimen, mediante las lentes condensadoras y, después de pasar a través de este, se proyecta como imagen ampliada del espécimen sobre la pantalla fluorescente en la base de la columna

Si el espécimen no fuese delgado, los electrones, simplemente, serían detenidos y no se formaría ninguna imagen. Los especímenes para el MET tienen, un espesor de 0.5 micras o inferior. Cuanto mayor es la velocidad de los electrones, más grueso puede ser el espécimen a estudiar.

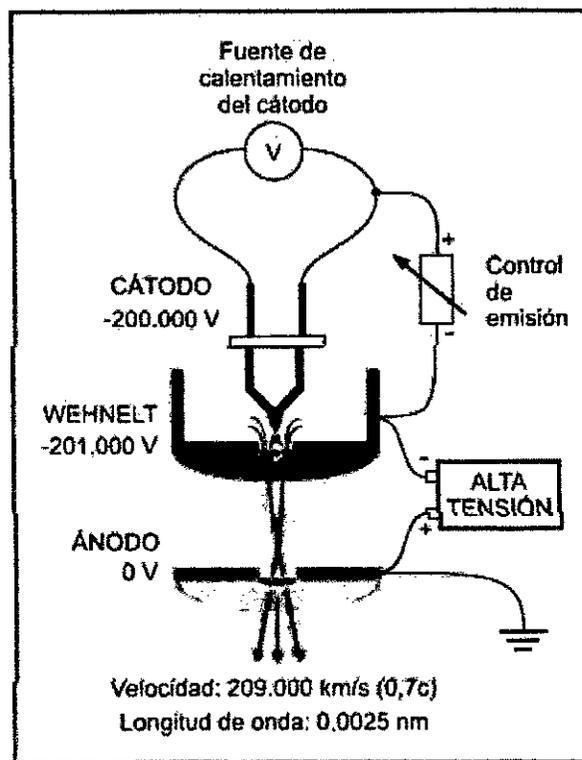


Figura 22. Aquí podemos observar los principales constituyentes de un cañón de electrones (los datos numéricos se refieren al modelo Philips CM-200, y son aproximados).

Las lentes electromagnéticas en un microscopio electrónico son el equivalente de las lentes de vidrio en un microscopio óptico. Se comportan siempre como lentes convergentes, y su distancia focal es variable en función de la corriente eléctrica que circula por su interior.

Su estructura es la de una pieza cilíndrica con un orificio en el centro que permite el paso de los electrones. En su interior se aloja un bobinado que cuando es recorrido por una corriente eléctrica, genera un campo electromagnético que, concentrado en unas piezas cónicas de material ferromagnético (piezas polares), obliga a los electrones a girar hacia el centro de la lente. Controlando la corriente que circula por el bobinado, controlamos el ángulo de convergencia de los electrones. Esta corriente genera bastante calor, por lo que para mantener la máxima estabilidad del sistema las lentes son continuamente refrigeradas mediante un circuito cerrado de agua (Figura 23).

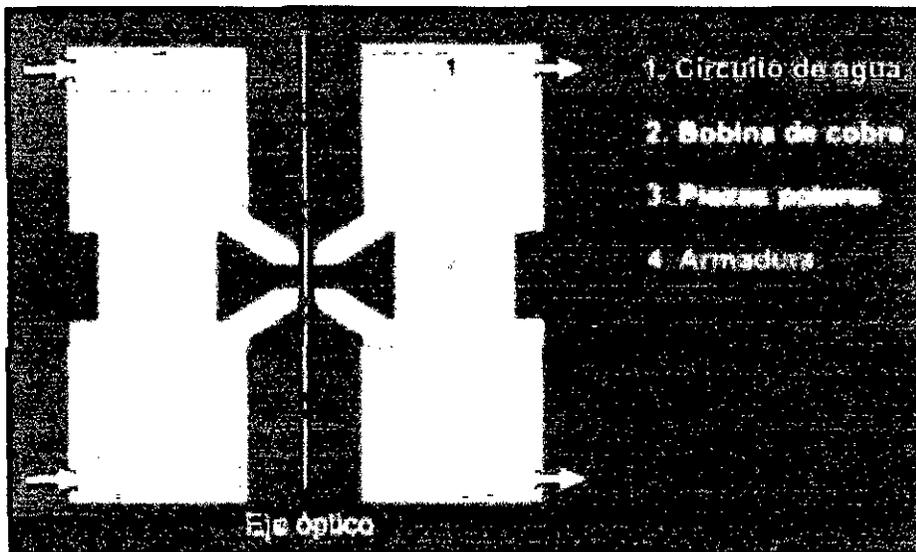


Figura 23. En este corte transversal podemos observar los principales constituyentes de una lente electromagnética. En este caso se trata de una lente doble.

Sistema de vacío, los electrones se comportan como la luz solamente cuando se manipulan en el vacío. Como se ha mencionado anteriormente, toda la columna, desde el cañón electrónico hasta la pantalla fluorescente, e incluyendo la cámara, se encuentran al vacío. Diversos niveles de vacío son requeridos. El vacío más elevado es alrededor del espécimen y en el cañón; en la cámara de proyección y en el recinto de la cámara fotográfica se encuentra un vacío menor. Para mantener estos niveles se usan diferentes

bombas de vacío. El vacío más alto producido es del orden de una diezmillonésima de milímetro de mercurio.

Para evitar tener que evacuar toda la columna cada vez que se cambia de espécimen o de material fotográfico, o el filamento, se incorporan varias esclusas y válvulas de separación. En los microscopios electrónicos de transmisión modernos, el sistema de vacío está totalmente automatizado, se vigila continuamente el grado de vacío y está totalmente protegido contra los problemas de funcionamiento.

De igual forma que en una noche nublada difícilmente podríamos ver las estrellas, el único obstáculo "visual" que debe encontrar el haz electrónico hasta su observación final es la muestra a estudiar. Mientras más expedito esté el camino del haz, mayor precisión o resolución conseguiremos en la imagen final, como podemos mostrar en la Figura 24.

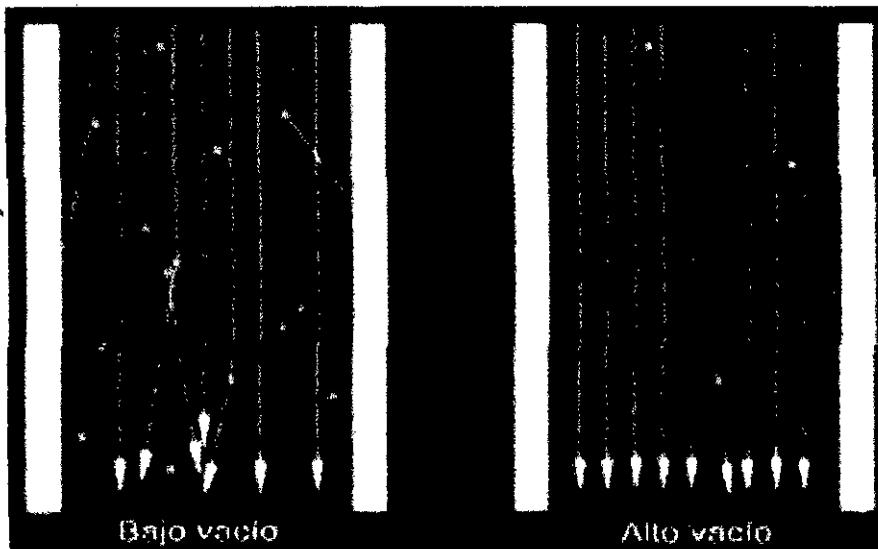


Figura 24. Aquí podemos observar el efecto sobre los electrones acelerados de viajar por una columna con un nivel pobre de vacío y otra con alto vacío.

Existen dos modos de operación del microscopio electrónico de transmisión, que dependen de cómo son utilizados los planos focales de la lente objetiva luego de que los electrones pasen por la muestra (Figura 25).

Modo difracción, el plano focal de la lente objetiva actúa como el plano objeto de la lente difractora.

Modo Imagen, el plano imagen de la lente objetiva es el plano objeto de la lente intermedia.

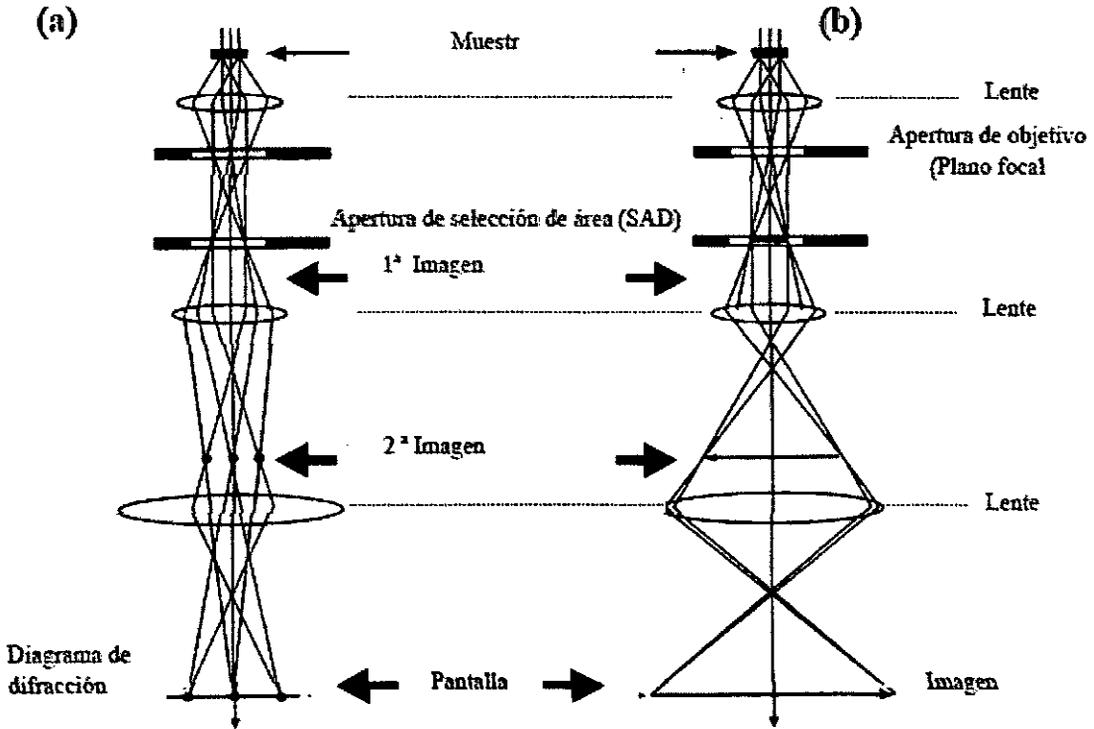


Figura 25. Esquema de funcionamiento de un MET, en que se muestran los dos modos básicos de operación: (a) proyección del diagrama de difracción sobre la pantalla y (b) proyección de la imagen sobre la pantalla. En ambos casos la lente intermedia selecciona el plano focal anterior o el plano imagen de la lente objetivo respectivamente como objeto para formar el correspondiente diagrama de difracción de electrones o la imagen [87].

La alta magnificación logrado en estos instrumentos es el resultado de que los electrones tengan una longitud de onda asociada pequeña, la misma que puede calcularse mediante la ecuación de Broglie, ecuación (23).

$$\lambda = \frac{h}{(2mqV)^{0.5}} \quad (23)$$

Donde:

m y q son la masa y la carga del electrón.

h , la constante de Planck.

V , es el potencial eléctrico usado para la aceleración de los electrones, por ejemplo para electrones acelerados con $V = 100 \text{ kV}$ (voltaje típico de operación).

La longitud de onda asociada es de aproximadamente 0.04 \AA la cual es mucho más pequeña que el diámetro de un átomo y adecuado para obtener un poder resolvente comparable con las distancias interatómicas [88].

Los tamaños, forma y fases de las nanopartículas fueron analizados usando un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) Philips EM 400 operando a 80 kV en los modos de imagen y difracción de electrones. Para su análisis, los coloides fueron diluidos en agua destilada. Las distancias interplanares experimentales obtenidas fueron comparadas con la base de datos “JCPDF-Internacional Center for Diffraction”.

3.2.4. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es de suma utilidad para el estudio de la microestructura de las muestras. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. Este equipo permite la observación de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo. Esta técnica nos da una imagen generada por interacción con la muestra de un haz de electrones que “barre” un área determinada.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones y está formado principalmente por los siguientes elementos (La Figura 26 muestra el esquema básico del principio del MEB):

- Cañón de electrones con un filamento actuando como emisor, su misión es la de generar los electrones que conforman el haz.
- Sistemas de lentes electromagnéticas, cuyo objeto es focalizar el haz de electrones.
- El sistema de barrido hace recorrer el haz ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- El sistema de vacío permite la correcta transmisión de la columna de electrones.
- Sistemas convertidores de señales eléctricas procedentes de los detectores en imágenes en un monitor, fotografías, en espectros etc.

En un MEB normal, los electrones son emitidos termoiónicamente por un cátodo de hexaboruro de lantano o de tungsteno y son acelerados hacia un ánodo, de manera alternativa a esto, los electrones pueden ser emitidos por emisión de campo, en la cual los electrones pasan a través de una barrera acelerados por un campo eléctrico (FE por sus siglas en inglés).

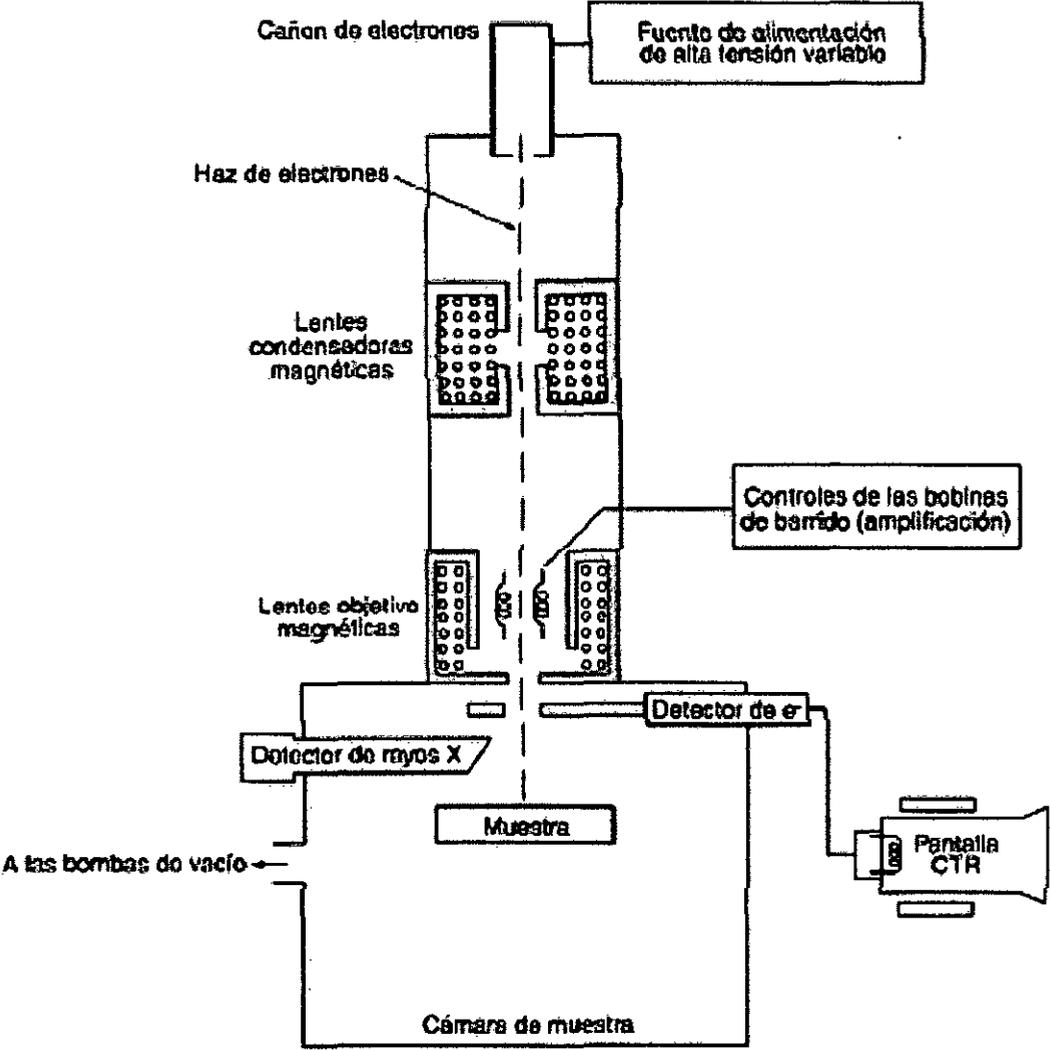


Figura 26. Esquema del principio del microscopio electrónico de barrido.

El tungsteno se utiliza porque tienen el punto de fusión más alto y la menor presión parcial de vapor de todos los metales, por lo tanto permite ser calentado para emitir electrones sin llegar a la fusión. El haz de electrones, que normalmente tiene una energía dentro del rango de algunos cientos de eV hasta 100 KeV, se concentra por uno o dos lentes condensadores a un haz con un punto focal muy pequeño de 1 a 5 nm. El haz pasa a través de un par de bobinas de barrido en el lente del objetivo, el cual desvía el haz horizontal y verticalmente lo que permite que haga un barrido entramado sobre un área rectangular de la superficie de la muestra.

Cuando el haz primario de electrones interactúa con la superficie, los electrones pierden energía debido a la repetida dispersión y absorción que se lleva a cabo en un volumen con forma de gota en el espécimen, conocido como el volumen de interacción, el cual tiene una dimensión de menos de 100 nm hasta cerca de 5 μm dentro de la superficie. Como se puede observar en la Figura 27, el tamaño del volumen de interacción depende directamente del voltaje de aceleración del haz, del número atómico de la especie y de la densidad del espécimen.

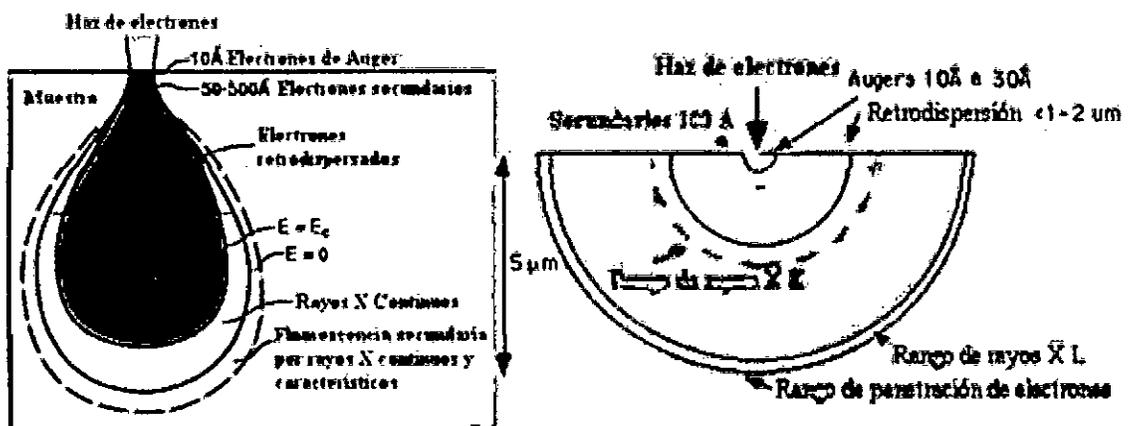


Figura 27. Efectos en el volumen de interacción [89].

El intercambio de energía que se lleva a cabo entre el haz de electrones y la muestra, resulta en la emisión de electrones y radiación electromagnética que puede ser detectada para generar una imagen.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra como se muestra en la Figura 28, hay dos realmente fundamentales en el microscopio electrónico de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan

de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

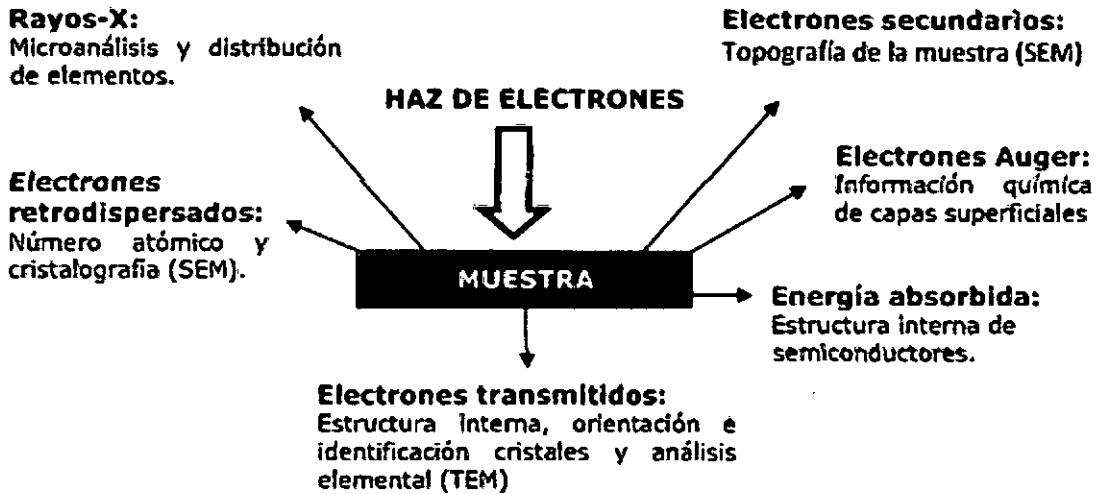


Figura 28. Interacción entre el haz de electrones y la muestra objeto de estudio.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

Modos de operación: si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los *electrones secundarios* y la generada por los *electrones retrodispersados*.

Con los *electrones secundarios* se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra, como se muestra en la Figura 29:



Figura 29. Micrografía MEB para indicar el uso de electrones secundarios en la detección y formación de la imagen.

La intensidad de emisión de los *electrones retrodispersados* depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste, como se muestra en la Figura 30.

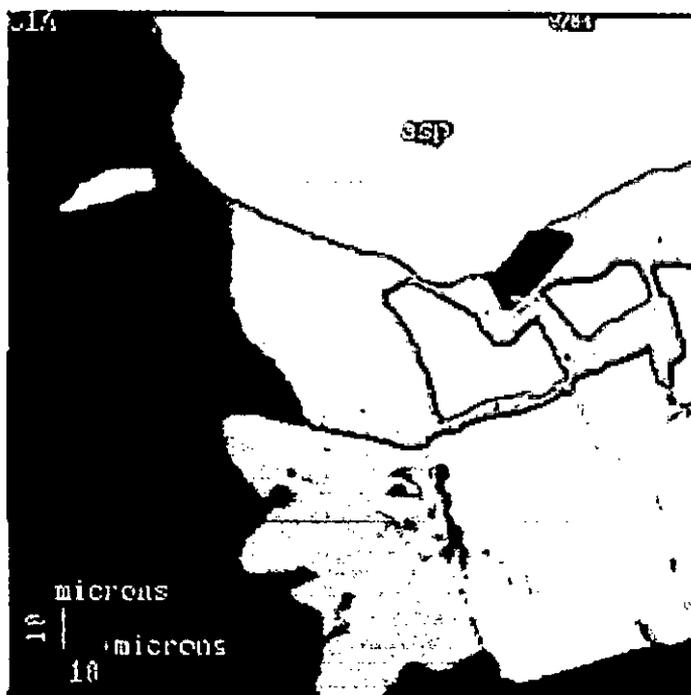


Figura 30. Micrografía MEB para indicar el uso de electrones retrodispersados en la detección y formación de la imagen.

El análisis morfológico de las muestras se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio electrónico marca Hitachi S-500. El análisis se realizó en el laboratorio de microscopía de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Para la realización del análisis, se trabajó con muestras en polvo, las cuales fueron recubiertas con oro para hacerlas más conductoras.

3.2.5. Evaluación de la Actividad Antimicrobiana

No existe una reglamentación y/o estandarización de la metodología para la evaluación de la capacidad antimicrobiana de las nanopartículas de ZnO_2 .

Los métodos más comúnmente utilizados en laboratorio por su sencillez y rapidez, son: la técnica de difusión por discos en agar, que es utilizada para generar datos cualitativos

principalmente; y los métodos de dilución en medio líquido de cultivo y en agar. Ambos métodos nos permiten conocer datos cuantitativos.

3.2.5.1. Métodos en Agar

Entre estos métodos el más utilizados por su sencillez y rapidez en la lectura de resultados es el método de difusión por discos, basados en la metodología utilizada por Bauer *et al.*, (Método de Kirby-Bauer). El principio del método involucra la aplicación de una cantidad determinada de un antimicrobiano u otra sustancia en un sustrato, en la superficie del agar sobre el cual se ha distribuido un inóculo del microorganismo en estudio; se formará así, por difusión un gradiente de concentración del producto alrededor del disco y la sensibilidad del microorganismo estará indicada por el tamaño de la zona de inhibición del crecimiento bacteriano.

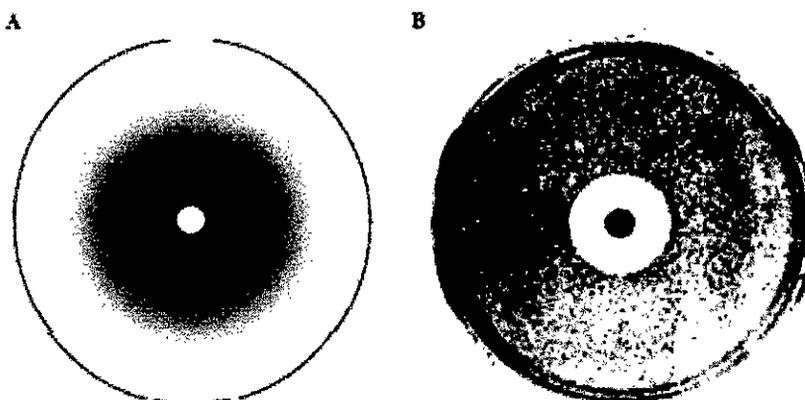


Figura 31. Principio de la técnica de difusión con disco en agar. La concentración del antimicrobiano decrece conforme mayor sea la distancia desde el borde del disco (A). En el área en donde la concentración del antimicrobiano sea insuficiente para inhibir el crecimiento, se observará un margen a partir del cual ocurrirá un crecimiento confluyente (B) [90].

El diámetro obtenido dependerá no sólo de la sensibilidad del microorganismo y la carga del disco, sino también de factores tales como el espesor de la capa de agar, del pH y de la composición del medio de cultivo, de la capacidad de difusión del producto en ese medio, de la temperatura y de la atmósfera de incubación, de la velocidad de duplicación bacteriana, y del tamaño del inóculo y fase de crecimiento de la bacteria o microorganismos en estudio.

Otro método de evaluación en agar es el de dilución en agar, en éste método se incorpora el producto a evaluar a un medio con agar. El producto se añade cuando el medio aún está líquido. Para lograr el rango de dilución deseado se prepara una serie de placas, cada una con una determinada concentración de producto. Las placas se inoculan con un replicador una vez que se haya solidificado el medio de cultivo.

Como medio de cultivo se suele utilizar el Agar Mueller Hinton como en el método de difusión por discos, aunque también se utilizan otros medios como TSA, Agar nutritivo, Agar BH, etc.

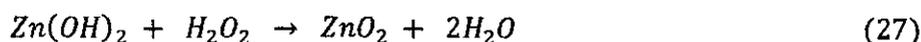
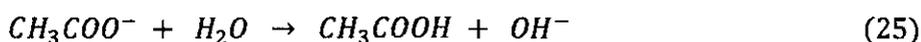
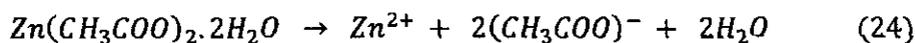
Los resultados de las pruebas de dilución en agar se expresan como Concentraciones Mínimas Inhibitorias (CMI).

Concentración mínima inhibitoria (CMI). Las diluciones dobles seriadas de un antimicrobiano se enfrentan con una suspensión bacteriana: la mejor concentración de antimicrobiano (expresado en unidades/ml o $\mu\text{g/ml}$) que inhibe el desarrollo de la bacteria se conoce como Concentración Mínima Inhibitoria (CMI). Estos resultados pueden ser interpretados y trasladados a las categorías de cualitativas de sensible, moderadamente sensible, intermedio o resistente.

La evaluación de la capacidad antimicrobiana del ZnO_2 se realizó en el Laboratorio de Microbiología del área de Protección Radiológica del IPEN.

4. Resultados Experimentales

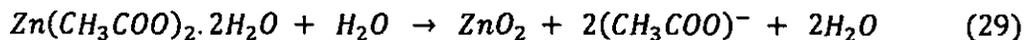
La formación de nanopartículas de ZnO_2 resulta de la reacción química entre el H_2O_2 y el $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, y se propone el siguiente proceso correspondiente:



La ecuación (24) indica la descomposición del acetato de zinc en un medio acuoso en los iones Zn^{2+} y acetato. Puesto que el ion CH_3COO^- es una base fuerte que se espera que pueda ser fácilmente protonizada para producir ácido acético y los radicales hidroxilos (ecuación (25)). Es bien conocido que los iones metálicos en las soluciones alcalinas estén rodeados por iones OH^- para formar unidades de hidróxidos metálicos [$M(OH)_x$] (ecuación (26)); se ha encontrado en la bibliografía la propuesta que este compuesto intermedio reacciona con peróxido de hidrógeno para formar las semillas de ZnO_2 (ecuación (27)); la última reacción química implica la descomposición del peróxido de hidrógeno en la formación de un ion oxidante fuerte O_2^{2-} y la liberación de oxígeno gaseoso (ecuación (28)).

De la ecuación (27), vale la pena observar que con el fin de transformar todo el contenido de hidróxido de zinc en ZnO_2 es necesario añadir una cantidad equimolar de H_2O_2 [26, 91, 92].

Por lo tanto tenemos la ecuación de la reacción química que nos produce las nanopartículas de ZnO_2 :



Con el fin de estudiar con más detalle la estructura cristalina de los nanocristales sintetizados de ZnO_2 , para el Refinamiento de Rietveld se utilizaron los parámetros que se muestran en la Tabla 4, el ZnO_2 tiene una estructura cubica y con grupo espacial de $Pa\bar{3}$ (No. 205) ($a = b = c = 4.8740 \text{ \AA}$) [6, 91].

Tabla 4. Parámetros de refinamiento de la celda [91].

Átomo	Posiciones atómicas		
	x	y	z
Zn	0,0	0,0	0,0
O	0.4132	0.4132	0.4132

En la Tabla 4 se muestran los parámetros de la nanopartícula ha ser caracterizada por el Refinamiento de Rietveld, además de introducir dichos parámetros se deben de introducir los parámetros del difractómetro que se está utilizando, los parámetros del difractómetro utilizado se muestran en la Figura 32.

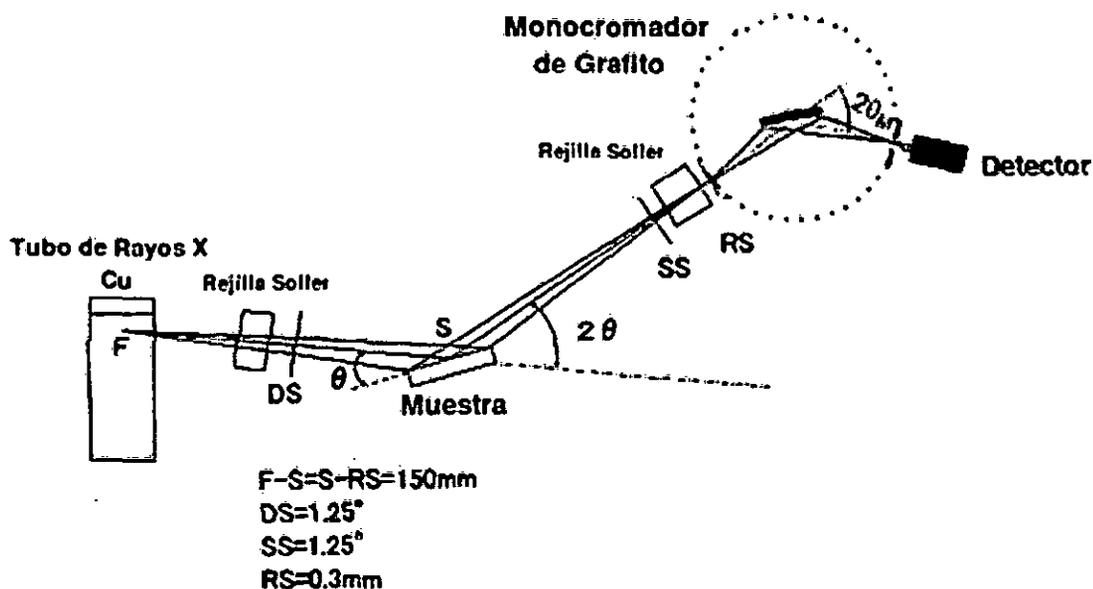


Figura 32. Parámetros instrumentales del Difractómetro Rigaku, Modelo Miniflex II.

La Figura 33 presenta un modelo optimizado de la celda unitaria de ZnO_2 . Se puede observar que la estructura cúbica- ZnO_2 está constituido por un arreglo de octaedros irregulares formado por un ion Zn (Zn^{2+} en el centro rodeado por cuatro iones O (O^-) situadas una en cada esquina del poliedro (Figura 33b)

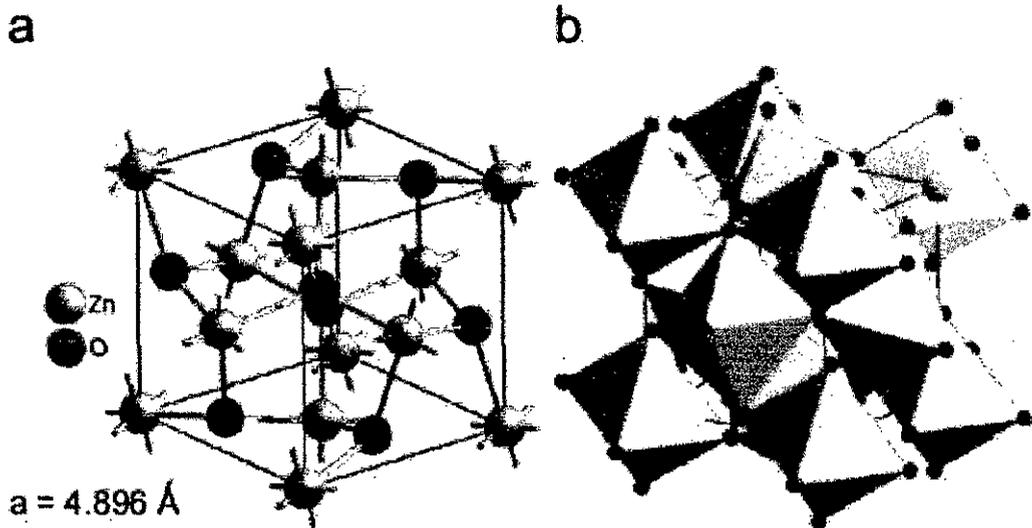


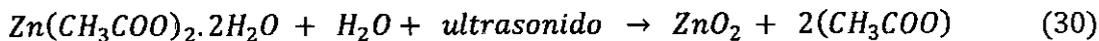
Figura 33. (a) Modelo de una celda unitaria, y (b) Arreglo de bloques para la construcción de la estructura cúbica del octaedro de ZnO_2 [91].

Los resultados de las caracterizaciones realizadas a las muestras obtenidas y al análisis de la actividad antimicrobiana realizado a dichas muestras se expondrán a continuación de la siguiente forma:

4.1. ZnO_2 por Ultrasonido

Para la caracterización de las nanopartículas de ZnO_2 realizado por ultrasonido se tiene la ecuación de la reacción química dada por la ecuación (30), agregando el factor de ultrasonido en su síntesis y considerar que la muestra obtenida es totalmente polvo ya que al concluir con la síntesis se dejó secar el gel obtenido por un periodo de una noche hasta el

día siguiente, el cual se realiza la caracterización de las muestras por el método elegido o las pruebas que se necesiten.



Entonces tenemos los siguientes resultados:

4.1.1. UV-Vis

La Figura 34 muestra dos espectros de absorción UV-Vis del coloide de ZnO_2 con diferente tiempo de irradiación de ultrasonido (30 y 60 min respectivamente).

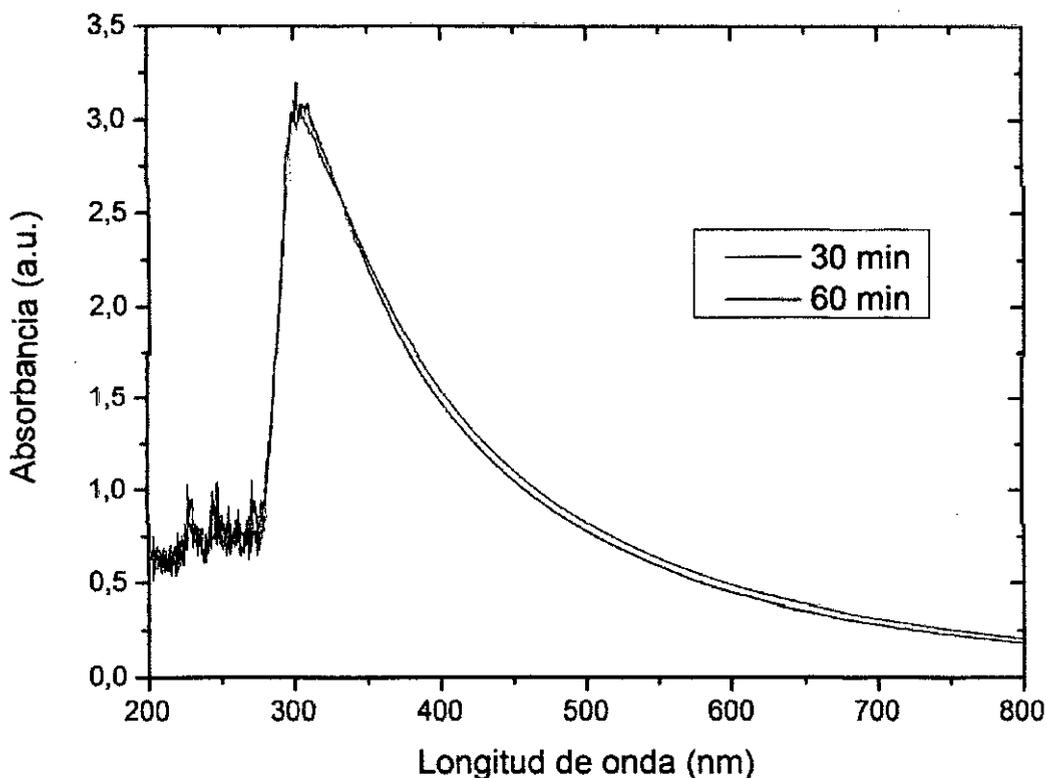


Figura 34. Espectro de absorción de dos muestras irradiadas a 30 y 60 min respectivamente.

En la Figura 34 se puede notar que la absorbancia máxima para las dos muestras analizadas están entre un rango de 300 a 350 nm.

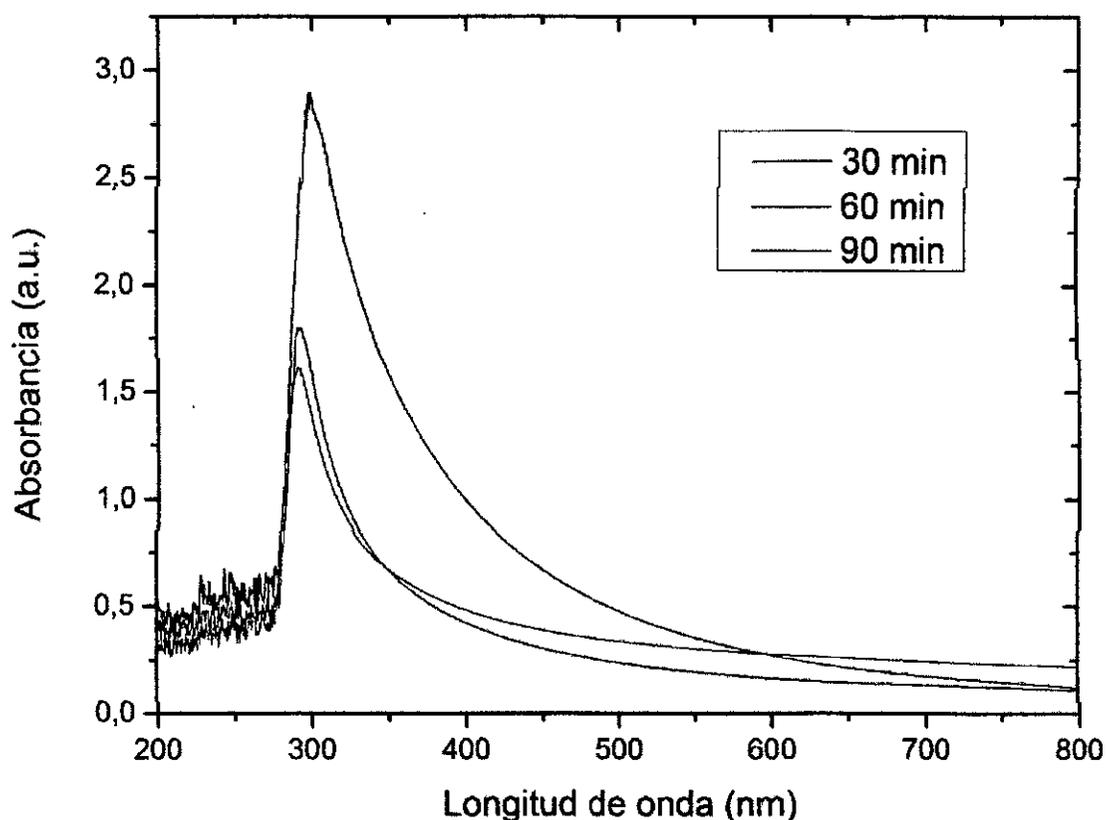


Figura 35. Espectro de absorción de la evolución de la solución irradiada con ultrasonido con respecto al tiempo de irradiación.

En la Figura 35 se analizó los espectros de absorción de las muestras irradiadas con ultrasonido a 30, 60 y 90 min y considerando la relación de diluir de 1:4 (Solución: Solvente); para este análisis se tomaron 3 muestras irradiadas con el sonicador usando el modo SetDegas y llevando a una temperatura aproximada en todos los casos de 60 °C.

Y como en el caso anterior se puede ver que el rango de absorción máxima es similar a la prueba anterior de 300 a 350 nm respectivamente.

4.1.2. DRX

La Figura 36 muestra el patrón de difracción de Rayos X por el Refinamiento de Rietveld realizada a la muestra de ZnO_2 obtenida por un tiempo de irradiación ultrasónica de 30 min.

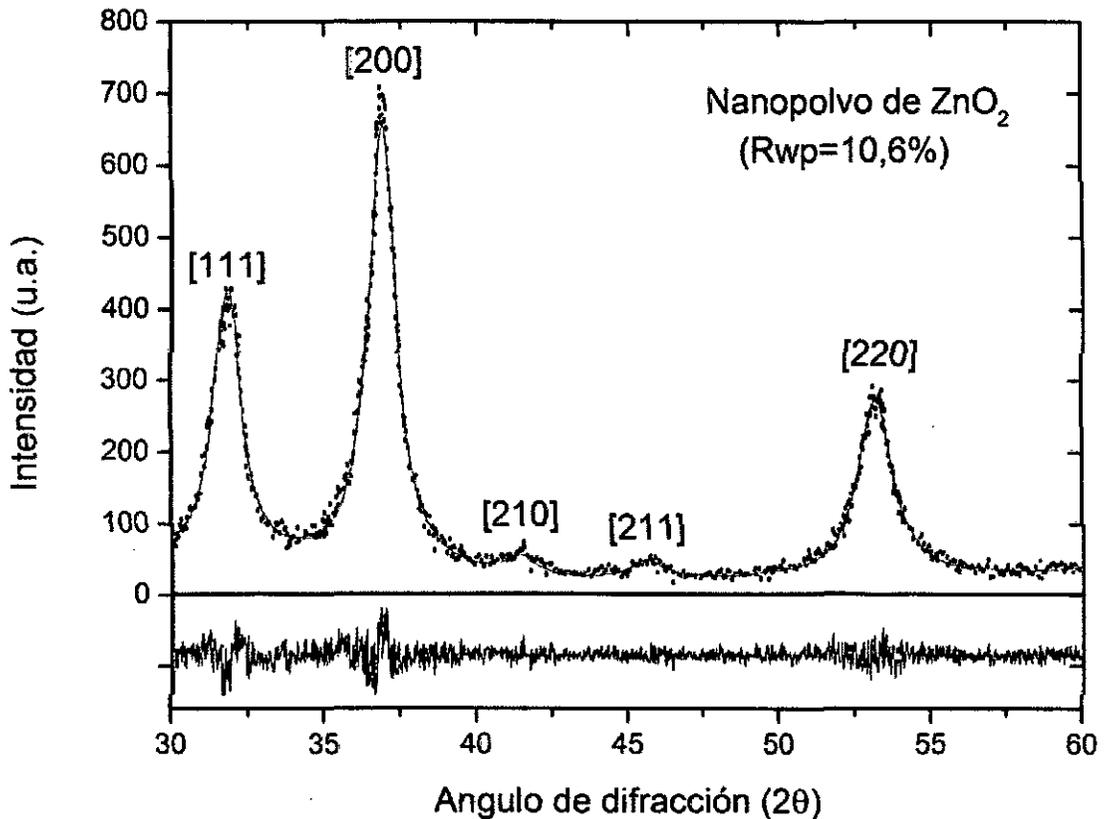


Figura 36. Patrón de DRX del nanopolvo de ZnO_2 experimental (línea punteada) y calculada (línea de color rojo), realizado bajo el Refinamiento de Rietveld.

La Figura 36 se resalta con línea roja el ajuste realizado por el Refinamiento de Rietveld y en la parte inferior de color azul la diferencia entre el patrón de difracción obtenido versus el ajuste de Rietveld realizado a dicha muestra, después de este procedimiento de refinamiento se obtuvo un tamaño de cristalito promedio de 10 nm y 35 % de máximo de microesfuerzo. La calidad del refinamiento medida por la función residual Rwp en nuestro caso fue de alrededor de 10,6 %.

A continuación en la Figura 37 se muestra el difractograma realizado a muestras bajo un tiempo de irradiación de ultrasonido de 30, 60 y 170 min respectivamente. Para lo cual usando el Refinamiento de Rietveld se obtuvo el siguiente tamaño de cristalito promedio de: 10, 10 y 10 nm, respectivamente con un máximo de microesfuerzo de 35, 27 y 25 % respectivamente.

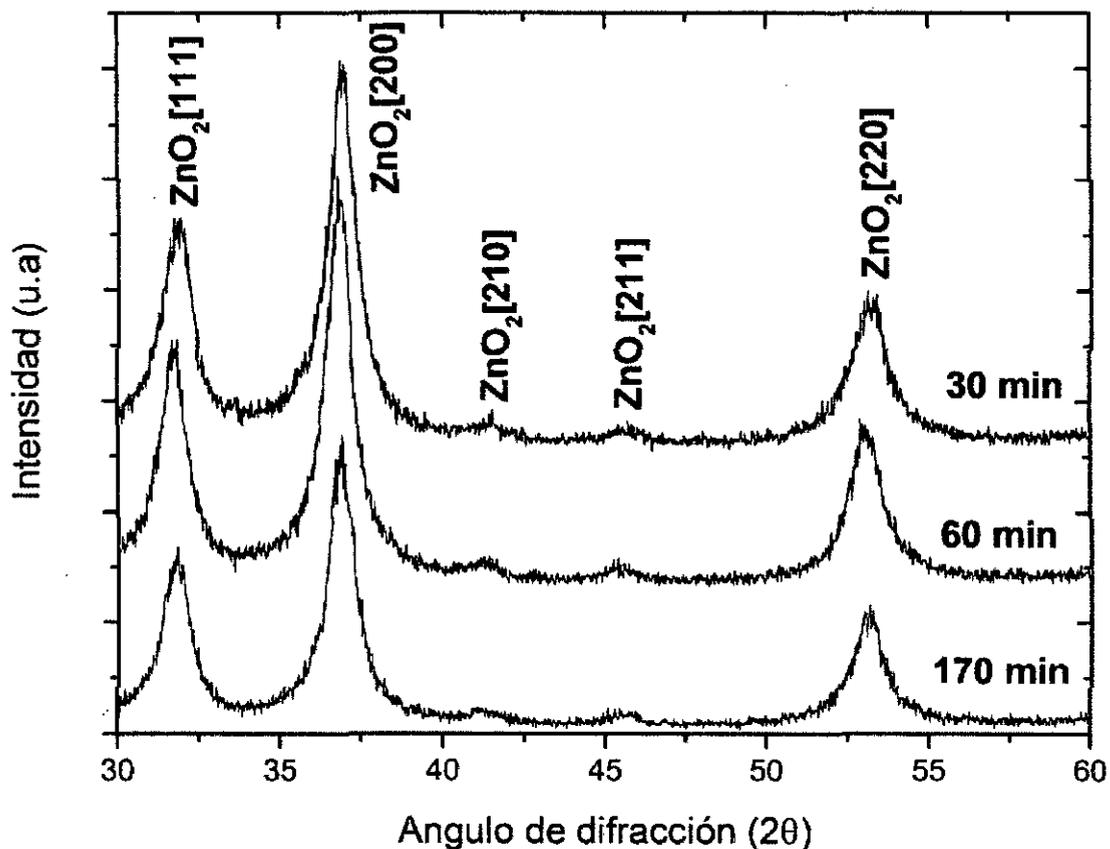


Figura 37. Difractograma de las muestras de ZnO₂ realizadas bajo ultrasonido durante un tiempo de 30, 60 y 170 min. Respectivamente.

Y por último se realizó una secuencia de muestras realizados bajo un periodo de 1 hora en cada ciclo de análisis de la muestra, es decir, se realizaron muestras bajo irradiación de ultrasonido de 60, 120, 180, 240 y 300 min respectivamente. En la Figura 38 se muestra el difractograma realizado a cada muestra para la cual se obtuvo por Refinamiento de Rietveld el tamaño promedio de cristalito de: 9, 10, 13, 12 y 14 nm respectivamente.

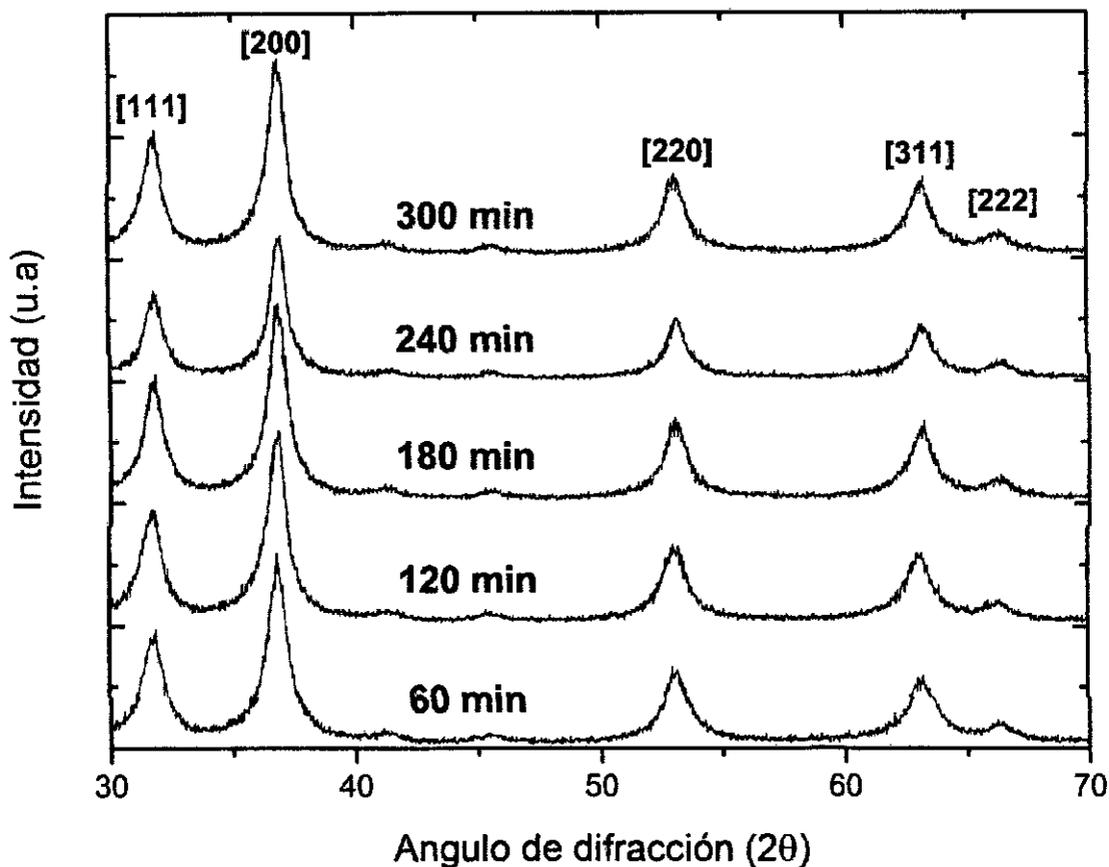


Figura 38. Difractograma realizado a muestras bajo irradiación de ultrasonido durante los periodos de exposición a ultrasonido de: 60, 120, 180, 240 y 300 min.

4.1.3. MET

Las Figuras 39, 40, 41 y 42 muestran las soluciones irradiadas con ultrasonido a 30 min, 60 min, 90 min y 120 min respectivamente. En cada caso cuando se termino de irradiar la solución con ultrasonido se extrajo una muestra de aproximadamente 1 ml a 2 ml para analizar por MET.

Se puede notar en cada micrografía por MET que el tamaño de las nanopartículas de ZnO_2 son menores a 100 nm.

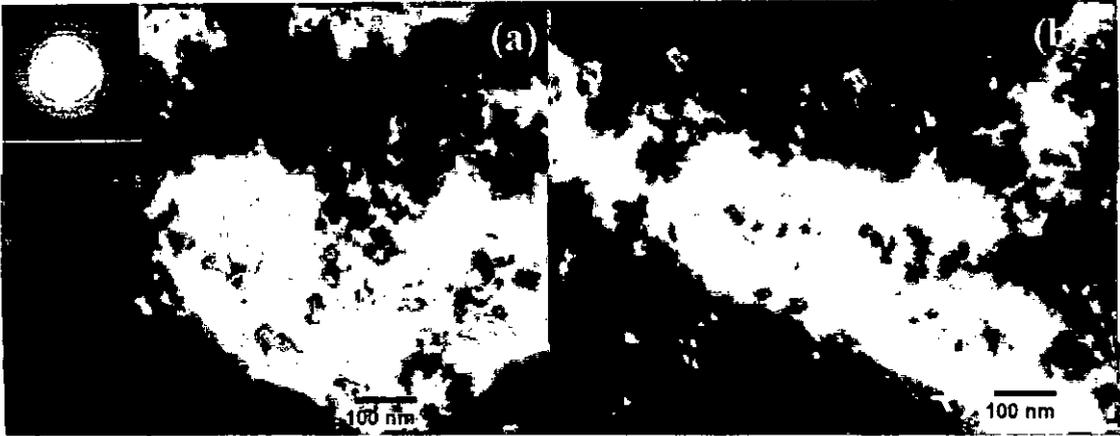


Figura 39. Micrografía por MET de las soluciones irradiadas con ultrasonido a 30 min.

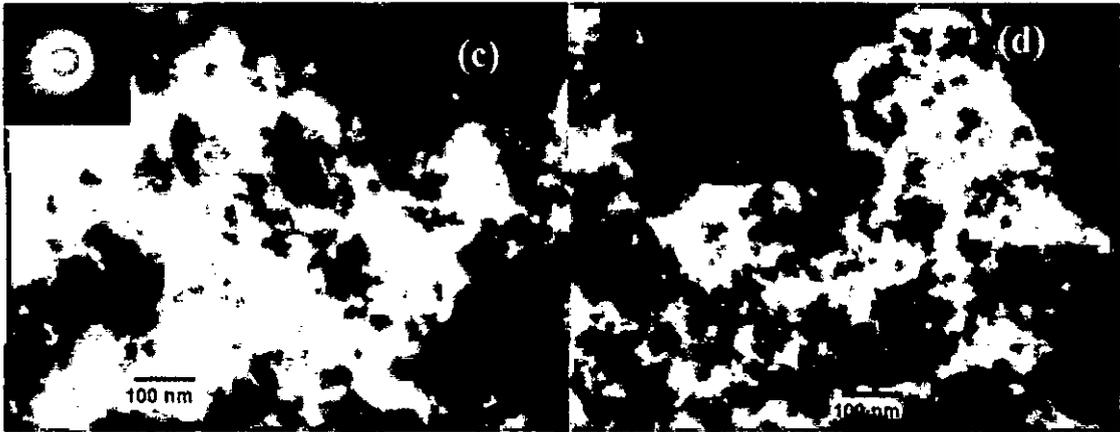


Figura 40. Micrografía por MET de las soluciones irradiadas con ultrasonido a 60 min.

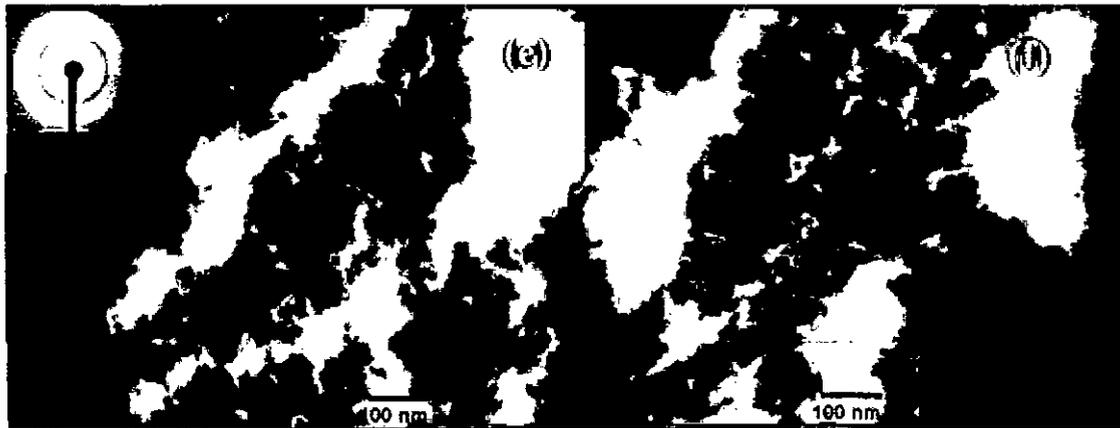


Figura 41. Micrografía por MET de las soluciones irradiadas con ultrasonido a 90 min.

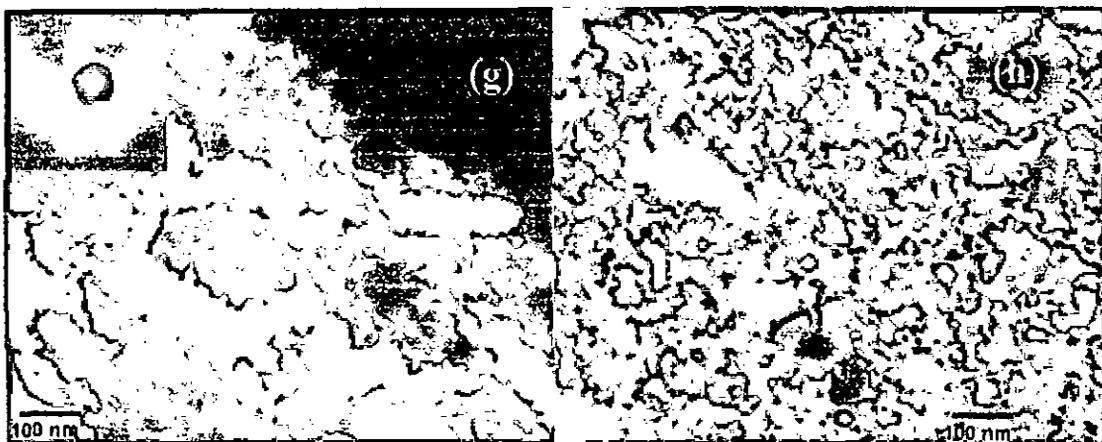


Figura 42. Micrografía por MET de las soluciones irradiadas con ultrasonido a 120 min.

4.1.4. MEB

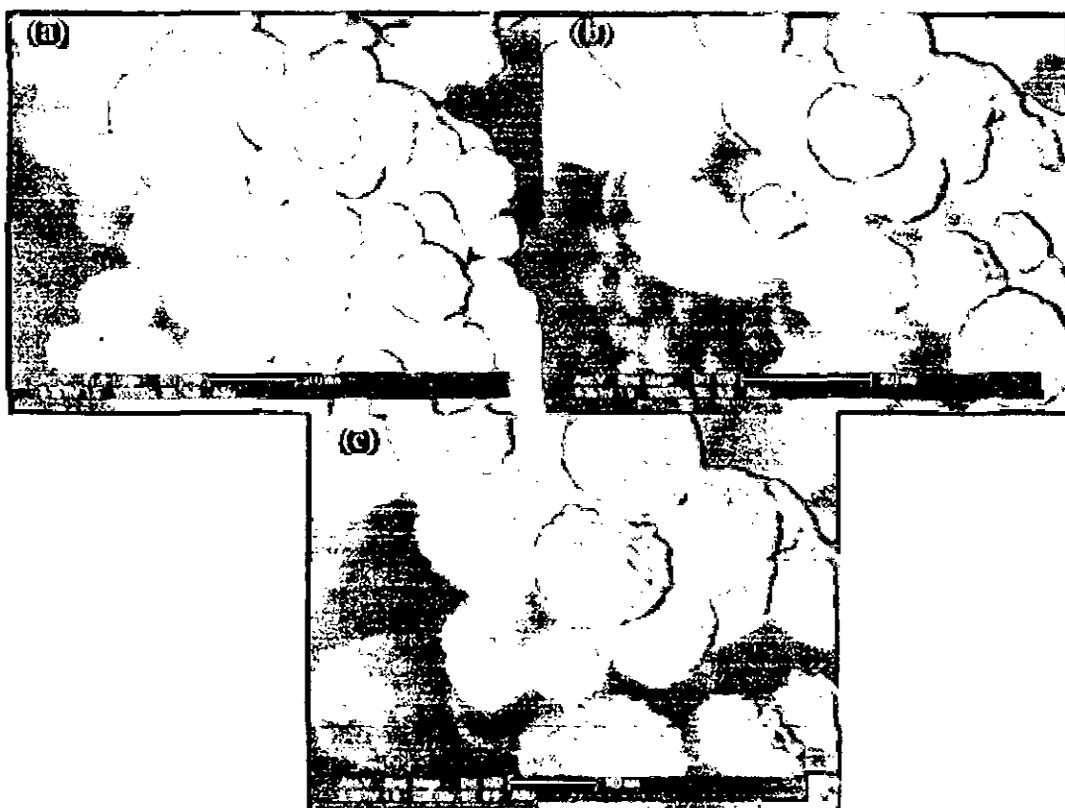


Figura 43. Micrografía por MEB de las soluciones irradiadas con ultrasonido por un periodo de 30 min a una temperatura de 60 °C aproximadamente. a) 100 KX, b) 150 KX y c) 200 KX.

Las Figuras 43 y 44 muestran las micrografías realizadas por MEB a muestras de ZnO_2 irradiadas con ultrasonido por un periodo de 30 y 60 min respectivamente. Dichas muestras fueron analizadas a una amplificación de 100, 150 y 200 KX respectivamente en cada figura con a), b) y c).

De la caracterización realizada por DRX y usando el Refinamiento de Rietveld las muestras de las Figuras 43 y 44 tienen un tamaño de cristalito de 10 y 9 nm respectivamente.

En ambas figuras se puede notar esferas de diámetros entre 50 y 100 nm compuestas de pequeñas esferas que pueden ser los cristalitos de las nanopartículas de ZnO_2 sintetizadas por medio de irradiación de ultrasonido.

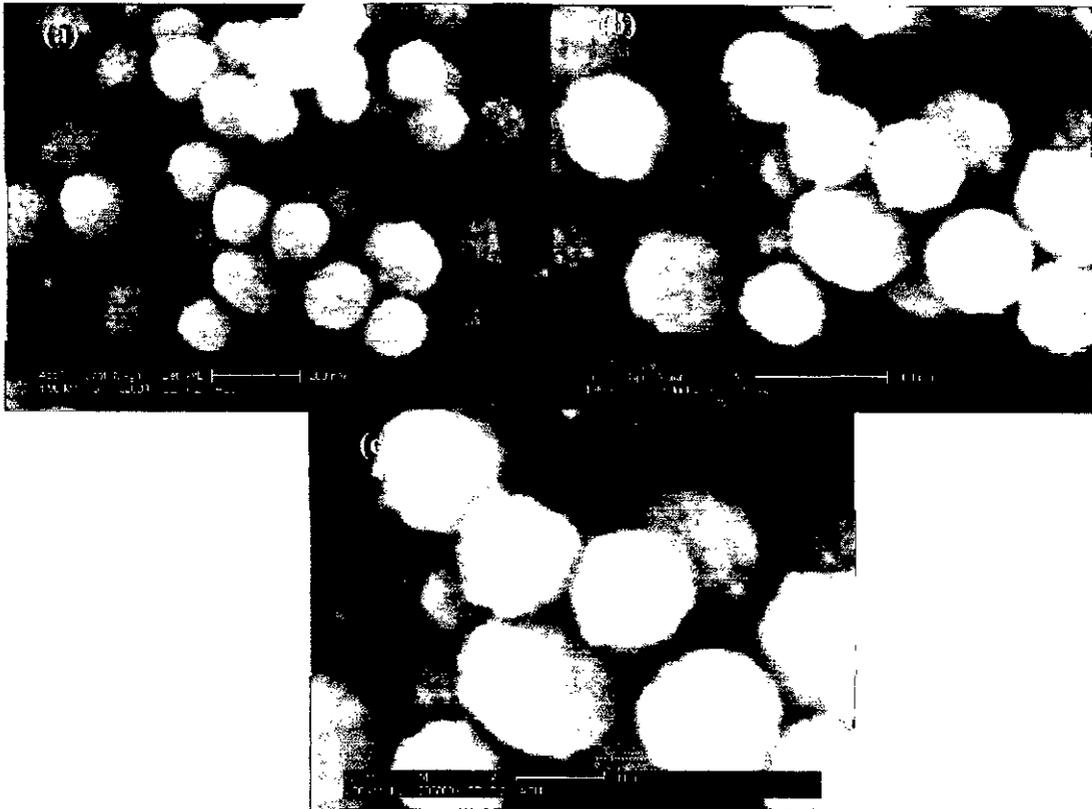


Figura 44. Micrografía por MEB de las soluciones irradiadas con ultrasonido por un periodo de 60 min a una temperatura de 56 °C aproximadamente. a) 100 KX, b) 150 KX y c) 200 KX.

4.1.5. Actividad Antimicrobiana

El estudio de la actividad antimicrobiana de las muestras sintetizadas de ZnO_2 bajo la irradiación de ultrasonido se realizo bajo 3 cepas bacterianas: *Bacillus subtilis* (ATCC 27853), *E. coli* (ATCC 25922) y *S. aureus* (ATCC 2592). Todas las pruebas de actividad antimicrobiana realizadas estuvieron incubando bajo una temperatura de 37 °C en una estufa por el tiempo de 24 h, luego de ese tiempo se procedió a medir los halos correspondientes de cada prueba realizada.

En las Figuras 45, 46 y 47 se usaron 3 muestras irradiadas bajo irradiación de ultrasonido tales como: la muestra (a) tiene 60 min de irradiación de ultrasonido, la muestra (b) tiene 120 min de irradiación de ultrasonido, la muestra (c) tiene 180 min de irradiación de ultrasonido y la muestra (d) tiene 240 min respectivamente cada una.

Para *B. subtilis* las muestras preparadas por ultrasonido tienen los halos grandes, como se puede ver en la Figura 45, pero no son límpidos.

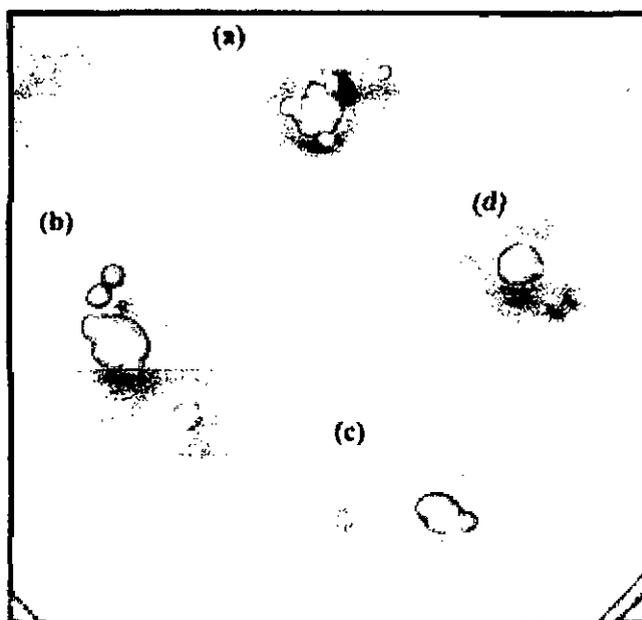


Figura 45. Imagen del análisis de la actividad antimicrobiana de las muestras de ZnO_2 en una cepa de *Bacillus subtilis*.

Para el caso de *E. coli* los halos son pequeños pero límpidos, como podemos ver en la Figura 46.

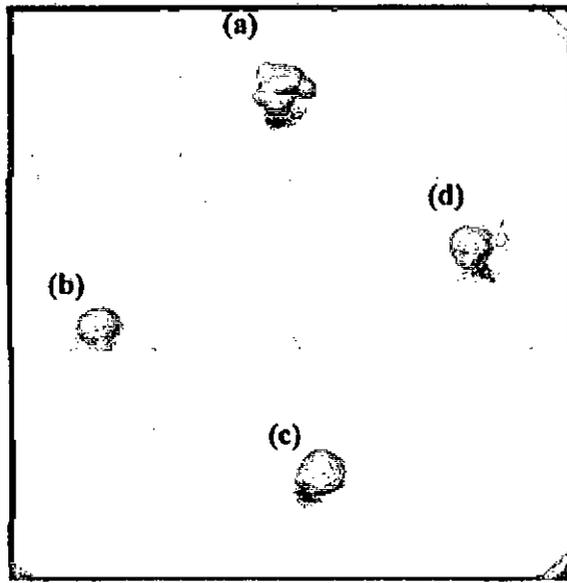


Figura 46. Imagen del análisis de la actividad antimicrobiana de las muestras de ZnO_2 en una cepa de *E. coli*.

Para el caso de *S. aureus* los halos son más grandes y límpidos presentan actividad antimicrobiana, como se muestra en la Figura 47.

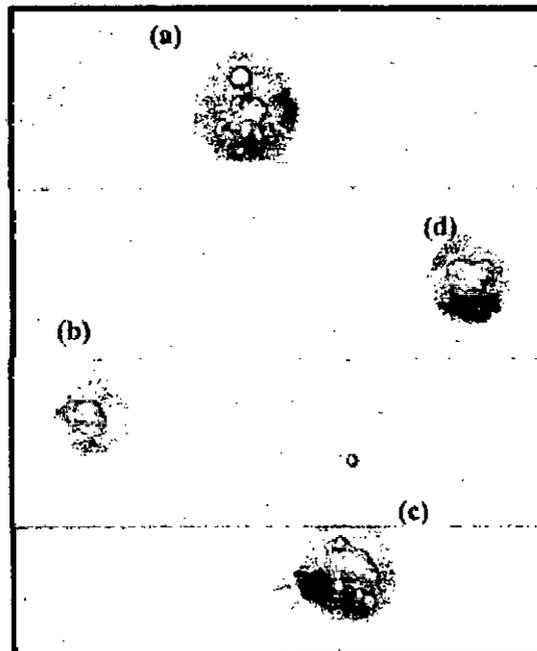
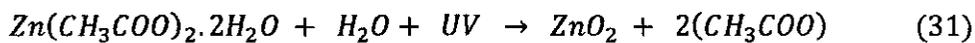


Figura 47. Imagen del análisis de la actividad antimicrobiana de las muestras de ZnO_2 en una cepa de *S. aureus*.

4.2. ZnO₂ por Radiación UV

Para la caracterización de las nanopartículas de ZnO₂ realizado por irradiación ultravioleta se tiene la ecuación de la reacción química dada por la ecuación (31), agregando el factor de irradiación ultravioleta (luz UV) en su síntesis, el cual se realiza la caracterización de las muestras por el método elegido o las pruebas que se necesiten.



Entonces tenemos los siguientes resultados:

4.2.1. UV-Vis

La Figura 48 muestra el espectro de absorbancia del coloide de ZnO₂ irradiadas por luz UV con diferentes tiempo de reacción fotoquímica (intervalos de tiempo de 0 min, 30 min, 60 min, 90 min y 120 min respectivamente).

Se realizo el blanco para la caracterización de la espectroscopia UV-Vis en su respectivo momento, es decir, cuando se obtuvo la solución final, recién en ese momento se preparo el blanco H₂O + H₂O₂ y se diluyo en la proporción de 1 a 4, de ZnO₂ a H₂O + H₂O₂ respectivamente, de tal modo estar en un rango de caracterización permisible.

Podemos ver en la Figura 48 que a mayor tiempo de irradiación de luz UV la absorbancia del coloide de ZnO₂ aumento, esto quiere decir que el tamaño de las nanopartículas de ZnO₂ han crecido con el transcurso de tiempo de irradiación de luz UV.

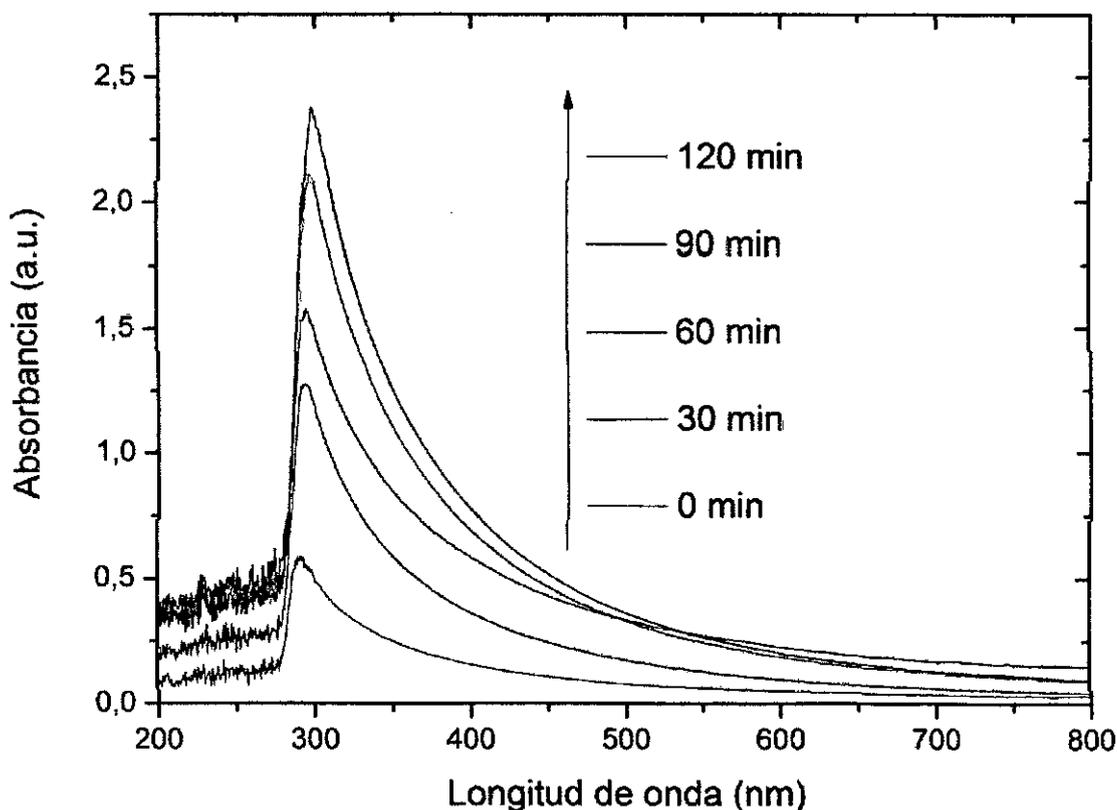


Figura 48. Espectro de absorción de la evolución de la solución de ZnO_2 irradiada con UV con respecto al tiempo de irradiación aplicado a la solución de ZnO_2 .

4.2.2. DRX

En la Figura 49 se muestra el Refinamiento de Rietveld realizado a una muestra de nanopolvo de ZnO_2 sintetizado por irradiación de luz UV por un tiempo de 120 min; se resalta con línea roja el ajuste realizado por el Refinamiento de Rietveld, las líneas negras punteadas es el patrón de DRX experimental de la muestra de ZnO_2 y en la parte inferior de color azul la diferencia entre el patrón de difracción obtenido versus el ajuste de Rietveld realizado a dicha muestra.

Después de el procedimiento de Refinamiento de Rietveld realizado a esta muestra de ZnO_2 se obtuvo un tamaño de cristalito promedio de 9 nm y 22 % de máximo de microesfuerzo. La calidad del refinamiento medida por la función residual Rwp en nuestro caso fue de alrededor de 11,39 %.

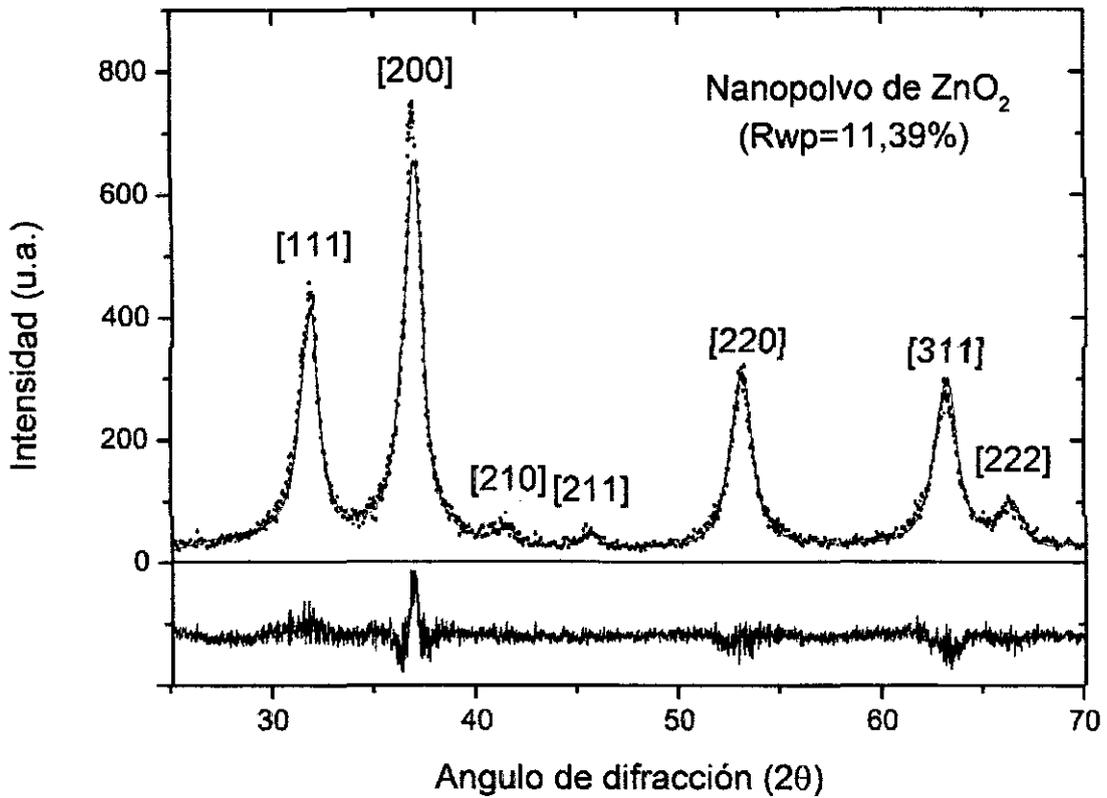


Figura 49. Patrón de DRX del nanopolvo de ZnO_2 experimental (línea punteada) y calculada (línea de color rojo), realizado bajo el Refinamiento de Rietveld.

La Figura 50 muestra el difractograma de dos muestras de ZnO_2 una de las muestras de ZnO_2 ha sido irradiada con luz UV por un tiempo de 120 min y la otra muestra no tiene ningún tratamiento externo (sin irradiación UV).

Al realizar el Refinamiento de Rietveld de las muestras de la Figura 49 se obtiene que el tamaño de cristalito es de 6 y 9 nm con respecto a la muestra de 0 min y 120 min respectivamente.

En la Figura 51 se muestra el difractograma de 3 muestras irradiadas por luz UV durante los tiempos de 30, 60 y 120 min.

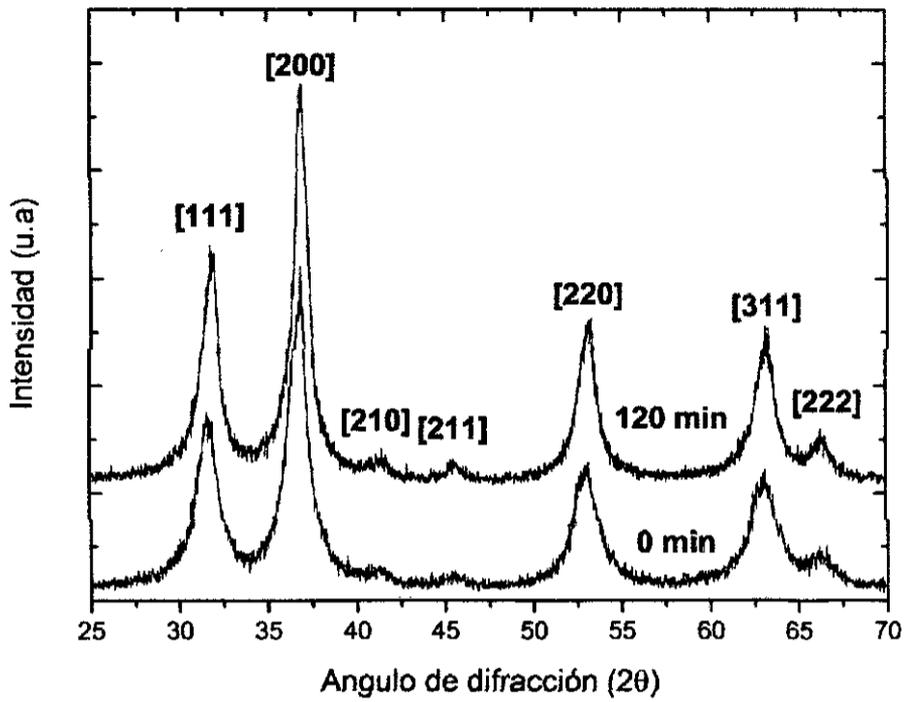


Figura 50. Difractograma de dos muestras de ZnO_2 una sin irradiar luz UV y la otra con 120 min de irradiación de luz UV.

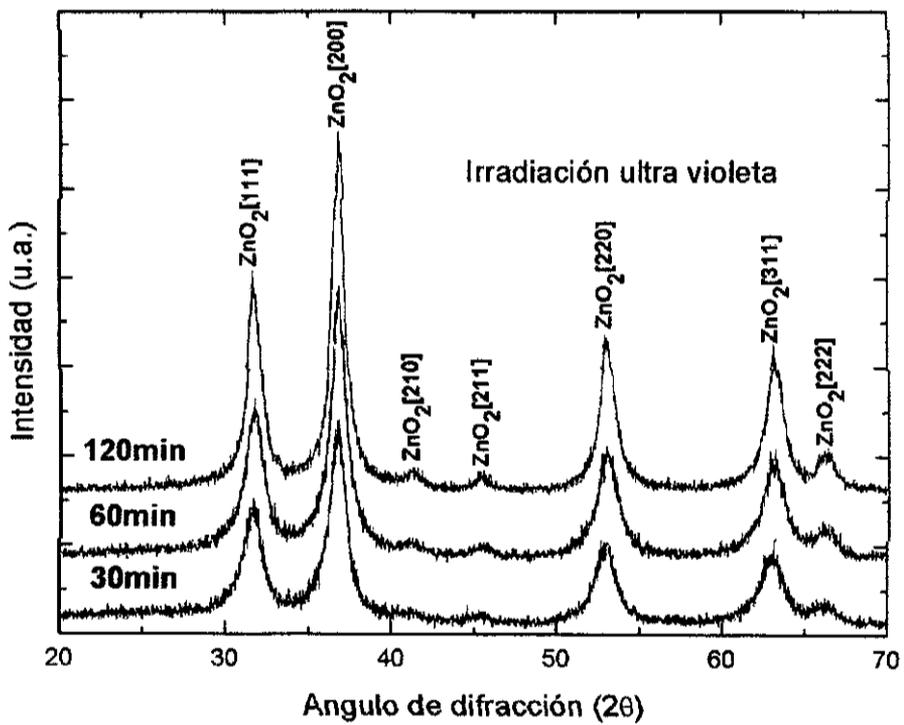


Figura 51. Relación del tiempo de irradiación UV con el tamaño de grano del ZnO_2 bajo tiempo de irradiación de 30, 60 y 120 min respectivamente.

65



Figura 52. Micrografía por MEB de la solución irradiada con luz UV por un periodo de 30 min. a) 100 KX, b) 150 KX y c) 200 KX.

66

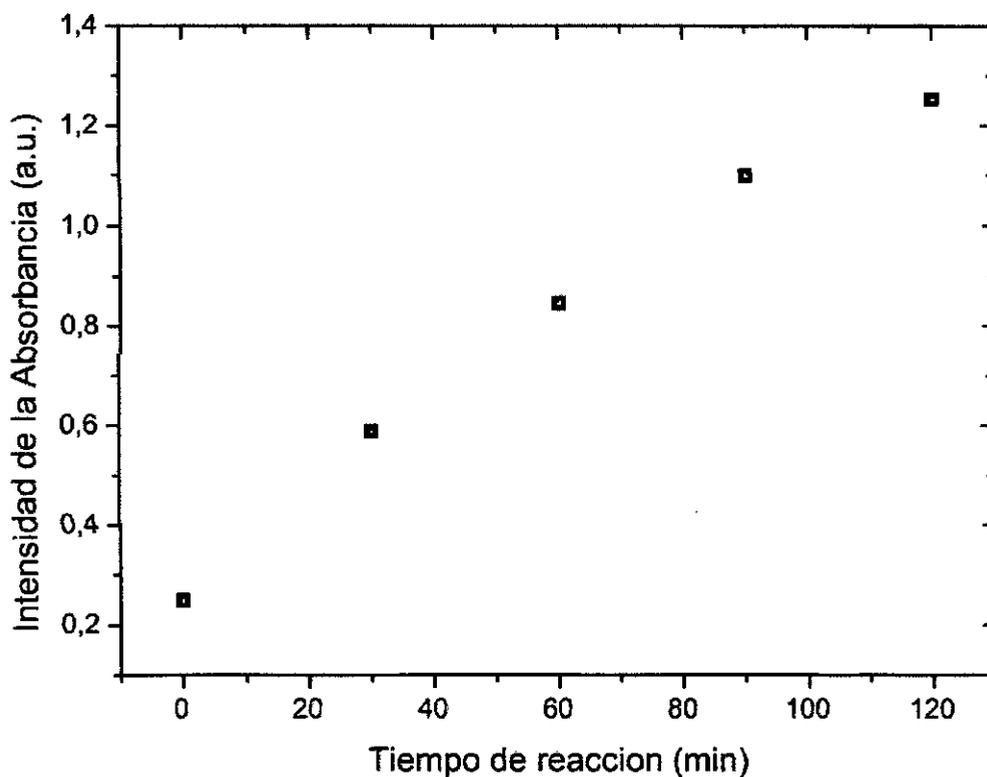


Figura 56. La relación de la absorbancia a 350 nm frente al tiempo de reacción.

Se ve en la Figura 56 que la intensidad de la absorbancia se incrementa con respecto al tiempo de reacción, lo que significa que la concentración de las nanopartículas del sol ZnO_2 aumenta con respecto al tiempo de reacción.

5.2. DRX

De la caracterización por DRX tenemos que las nanopartículas de ZnO_2 van desde 6 nm (en este caso no se trató con ningún factor externo) hasta 14 nm (en este caso se trató la muestra con irradiación de ultrasonido).

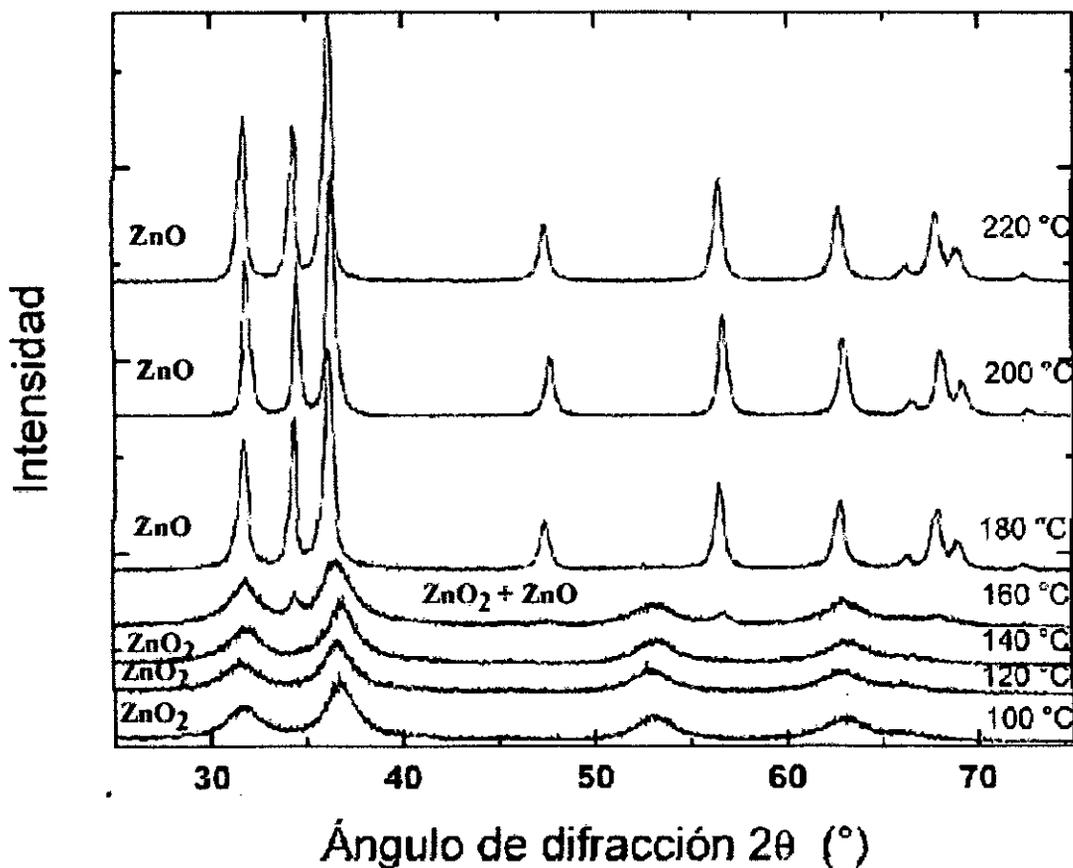


Figura 57. Difractograma de ZnO_2 con variación de la temperatura de la muestra.

Se ha estudiado la estabilidad del ZnO_2 entre 100 °C y 220 °C, cada 20 °C. Como se observa claramente el cambio de fase del ZnO_2 a ZnO como se muestra en la Figura 57. El ZnO_2 sintetizado es estable hasta 140 °C.

En la Figura 57 se muestra que la fase de ZnO_2 desde los 100 °C hasta los 140 °C en 160 °C existe dos fases que se encuentran la de ZnO_2 y ZnO pero después de 180 °C hasta 220 °C solo existe la fase de ZnO . Esto nos demuestra que el ZnO_2 es estable hasta los 140 °C aproximadamente luego de pasar de 140 °C es inestable y cambia a la fase de ZnO .

5.3. MET

De las Figuras 39, 40, 41 y 42 se muestra que las nanopartículas obtenidas tienen una formación de aglomeraciones esféricas o circulares, como se muestra en la Figura 57.

Haciendo una escala manual las aglomeraciones están formadas por agrupaciones de esferas de tamaño entre 15 y 40 nm, aproximadamente. Esto está de acuerdo con la medida de los cristalitos por difracción de rayos X.

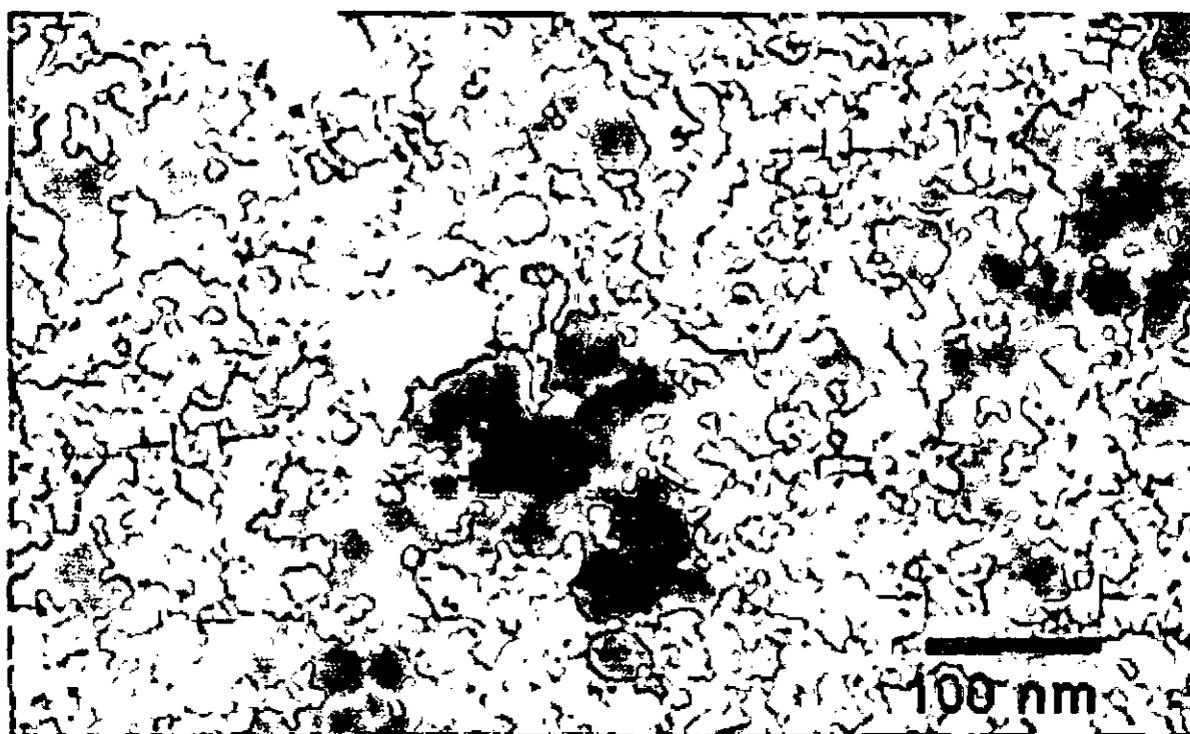


Figura 58. Micrografía MET de ZnO_2 sintetizado por irradiación de ultrasonido.

5.4. MEB

La Figura 59 nos muestra las micrografías realizadas a 3 muestras tratadas indistintamente, la Figura 59 (a) es ZnO_2 sin ningún factor externo y como se puede ver que el tamaño de las nanopartículas de ZnO_2 es de 100 nm cada aglomeración y que cada aglomeración está formado por pequeñas partículas esféricas también; en la Figura 59 (b) es ZnO_2 con 30 min de irradiación de luz UV y las nanopartículas son de mayor tamaño que las que no fueron tratadas y la Figura 59 (c) es de ZnO_2 tratada con irradiación de ultrasonido por un tiempo de 60 min, en el se puede ver que las nanopartículas de ZnO_2 han continuado creciendo y se puede notar que sigue manteniendo la misma aglomeración esférica, solo que a mayor tiempo de irradiación mayor es el tamaño de las nanopartículas de ZnO_2 .

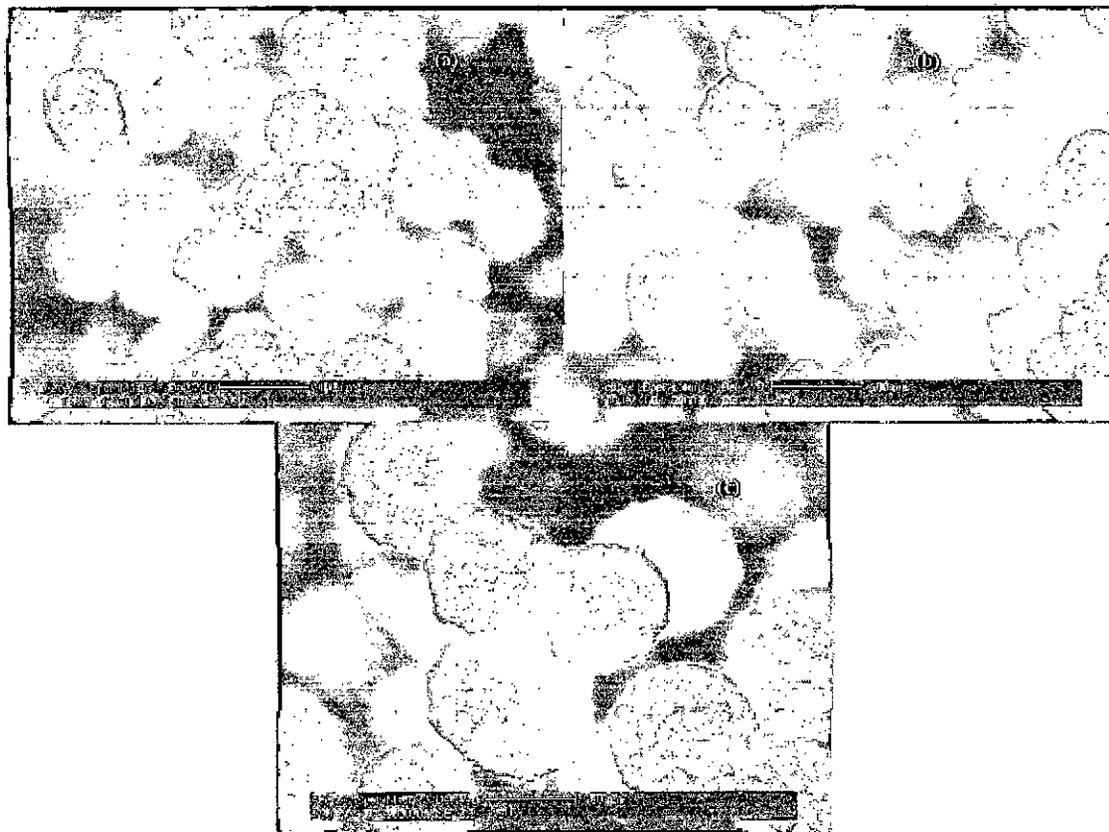


Figura 59. Micrografía MEB de ZnO_2 . (a) Sin ningún factor externo, (b) Con 30 min de irradiación de luz UV, y (c) Con 60 min de irradiación de ultrasonido.

5.5. Actividad Antimicrobiana

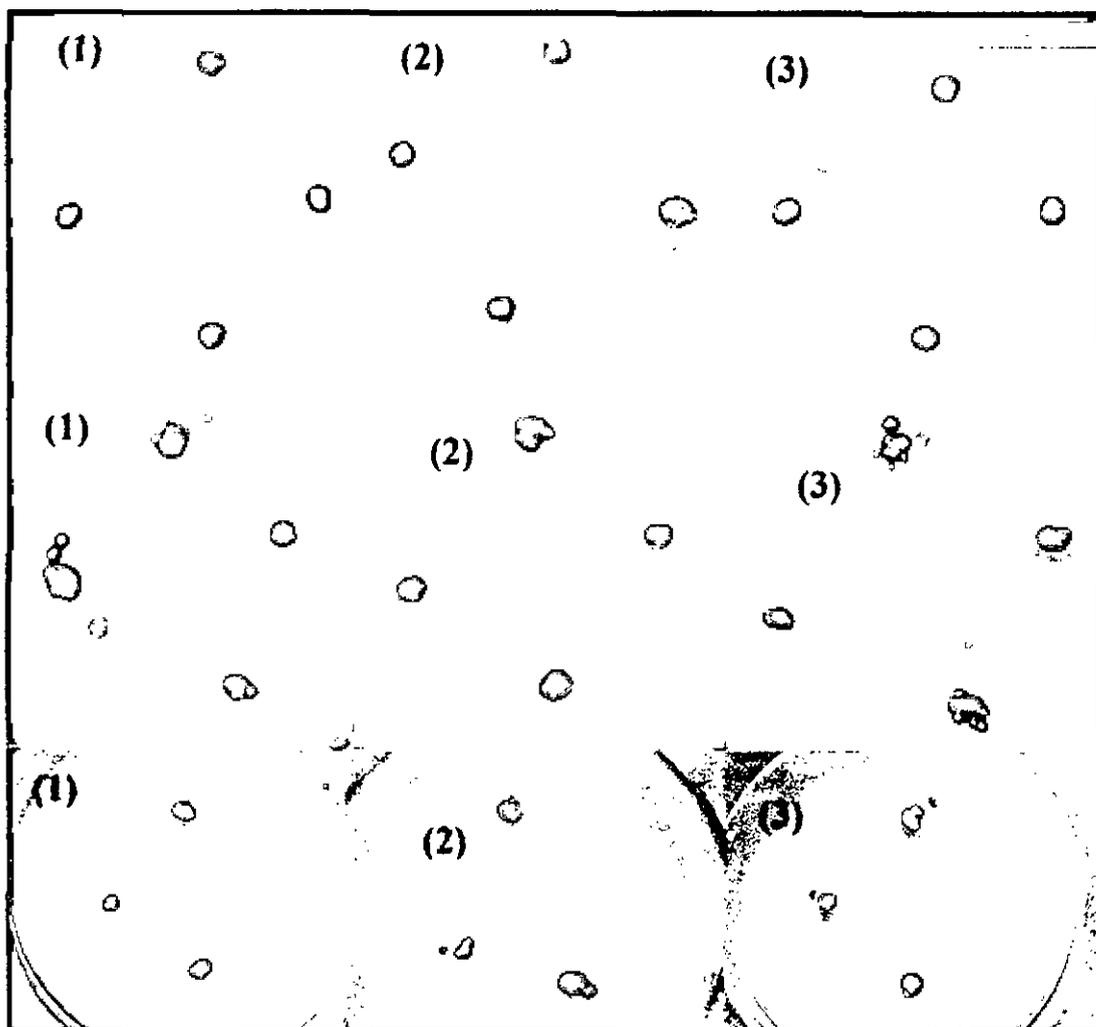


Figura 60. Imagen del estudio de la actividad antimicrobiana de las nanopartículas de ZnO_2 . (1) Cepas de *Bacillus subtilis*, (2) Cepas de *E. coli* y (3) Cepas de *S. aureus*.

En la Figura 60 la primera fila es de nanopartículas de ZnO_2 sin ningún factor externo y como se ve en el análisis de la actividad antimicrobiana que solo tiene actividad pequeña con *S. Aureus*. En la segunda fila de la Figura 60 se tienen las nanopartículas de ZnO_2 sintetizadas por medio de irradiación con ultrasonido, hay ligera actividad con cepas *E.*

Coli en comparación con las nanopartículas sintetizadas sin ningún factor externo, pero se nota un mayor incremento en la actividad antimicrobiana en las cepas de *S. Aureus* ahí se nota el crecimiento del halo en comparación con la primera fila.

Y por último en la tercera fila se muestran las nanopartículas de ZnO_2 sintetizadas por medio de irradiación de luz UV, hay una leve o ligera actividad antimicrobiana en la cepa de *Bacillus subtilis* pero se puede ver que se regenera o crece de nuevo el microorganismo, pero hay aumento con respecto a las dos anteriores filas en lo que es con el *E. Coli* y *S. Aereus* ahí el incremento del halo y con ello de la actividad antimicrobiana de las nanopartículas es mayor.

En conclusión las nanopartículas de ZnO_2 sintetizadas por medio de irradiación UV presentan mayor actividad antimicrobiana y es un mejor agente antimicrobiana para seguir desarrollando.

6. Conclusión

- Se sintetizaron nanopartículas de ZnO_2 por medio del método de sol-gel que se modificó empleando factores externos tales como radiación UV y ultra sonido.
- El tamaño del cristalito del ZnO_2 se modificó según la ruta de síntesis utilizada. Cuando no se emplea ningún factor externo es de 6 nm, mientras puede llegar a 14 nm empleando 5 h irradiación ultrasónica como factor externo.
- Mediante las medidas de absorbancia se determina que a mayor tiempo de irradiación UV o ultrasónica la presencia del ZnO_2 aumenta en el coloide.
- (La absorbancia de las nanopartículas de ZnO_2 se encuentran en el rango de longitud de onda de 300 a 350 nm aproximadamente.
- Del estudio de Difracción de Rayos X de las nanopartículas de ZnO_2 se determina que a 180 °C el ZnO_2 cambia de fase a ZnO .
- De los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión se observa que las nanopartículas se encuentran conglomeradas en formas esféricas tipo frambuesa. El tamaño de estos conglomerados está relacionado con el factor externo empleado en la síntesis del material.
- En el estudio de la actividad antimicrobiana de las nanopartículas de ZnO_2 se concluye que los factores externos aumentan la actividad antimicrobiana en las nanopartículas de ZnO_2 y a mayor tiempo de exposición es mayor la actividad antimicrobiana de las nanopartículas.
- El mejor agente antimicrobiano que se sintetizó de las nanopartículas de ZnO_2 fueron aquellos que se sometieron a irradiación de luz UV. Se encontró que los halos obtenidos eran más grandes y más limpios y que es un buen antimicrobiano. El ZnO_2 tiene mayor actividad antimicrobiana al *Bacillus subtilis*, intermedia al *S. aureus* y menor al *E. coli*.

7. Sugerencias para trabajos futuros

- En el caso de la caracterización por Espectroscopía UV-Vis, se determinó que la absorbancia es linealmente creciente con respecto al tiempo de reacción, pero debe de llegar a un punto en el cual la solución se sature y que no crezca y el tamaño de grano máximo que se puede realizar o sintetizar, sería bueno encontrar dicho tamaño.
- De las conclusiones de la actividad antimicrobiana de las nanopartículas tenemos que el mejor agente antimicrobiano sintetizado fue el que se desarrolló por medio de la irradiación de luz UV, con este estudio se puede seguir desarrollando el análisis de este procedimiento determinando si el tamaño de la nanopartícula determina un mejor agente antimicrobiano o si no es necesario que el ZnO_2 sea nano o el procedimiento de este es a mayor es el tamaño de la nanopartícula mayor actividad antimicrobiana tiene la nanopartícula.

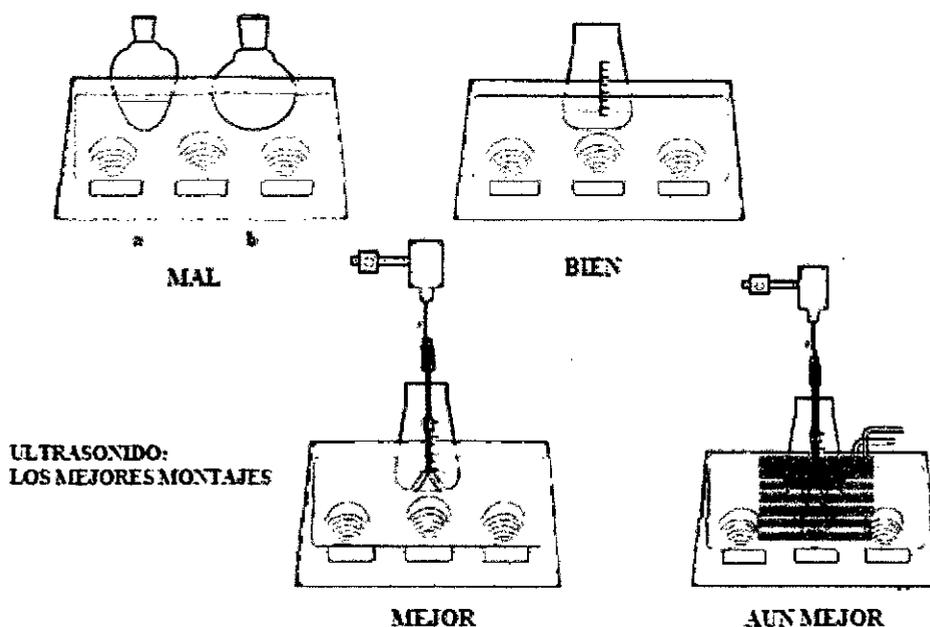


Figura 61. Mejores montajes utilizando un limpiador ultrasónico [93].

- En el inicio del desarrollo de la investigación se probó sintetizando las nanopartículas con irradiación gamma no se llegó a poder realizar el estudio de la actividad antimicrobiana de estas nanopartículas debido a las complicaciones que se tenía al acceso del irradiador, pero sería una buena investigación estudiar si las nanopartículas que se sintetizan bajo irradiación gamma tienen actividad antimicrobiana y si es a mayor tiempo de irradiación mayor es su actividad o viceversa.
- La sugerencia primordial para trabajos futuros con el uso de un limpiador ultrasónico para la síntesis de nanomateriales o materiales es la correcta posición y cavitación de la solución. Como se muestra en la Figura 60, el mejor frasco a usar es un matraz y a partir de eso la correcta posición en el limpiador ultrasónico es de tal forma se generen mayor cavitación o implosiones internas dentro del matraz en la solución para la síntesis de los nanomateriales.

8. Bibliografía

- [1] The ETC Group. The Big Down: Atomtech - Technologies Converging at the Nanoscale. Enero 30, 2003.
<http://www.etcgroup.org/documents/TheBigDown.pdf> (Noviembre 13, 2003).
- [2] Royal Society and The Royal Academy of Engineering. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, London: RS/RAE, 2004.
- [3] Stix, G. "Investigación y Ciencia". "Nanotécnica, la nueva ingeniería". Madrid: Logista S.A. 2001. p. 30-35.
- [4] Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. "The Chemistry of Nanomaterials". Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [5] Schmid, G. "Nanoparticles: From theory to application". Weinheim: Wiley-VCH. 2004.
- [6] Chen W, Lu YH, Wang M, Kroner L, Paul H, Fecht HJ. "Synthesis, thermal stability and properties of ZnO₂ nanoparticles". J PhysChem C. 2009, 113:1320-4.
- [7] Ortega-López M, Avila-García A, Albor-Aguilera ML. "Improved efficiency of the chemical bath deposition method during growth of ZnO thin films". Mater Res Bull. 2003, 38:1241-8.
- [8] Ibarra L., Alzorriz M. "Vulcanization of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by zinc peroxide". Polym. Int. 1999, 48:580-586.
- [9] Ibarra L. "Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and zinc peroxide: influence of carboxylic group content on properties". J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84:605-615.
- [10] Ibarra L., Marcos-Fernandez A., Alzorriz M. "Mechanistic approach to the curing of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by zinc peroxide/zinc oxide". Polymer. 2002, 43:1649-1655.
- [11] Ibarra L., Alzorriz M. "Effect of temperature on the crosslink densities of nitrile rubber and carboxylated nitrile rubber with zinc peroxide". J. Appl. Polym. Sci. 2002, 86:335-340.
- [12] Ohno S., Aburatani N., Ueda N. "Foaming High Melting Synthetic Resin-with Chem. Stable Zinc Peroxide". DE Patent. 1980, N° 2914058.
- [13] Ohno S., Aburatani N., Ueda N. "Blowing composition". US Patent. 1981, N° 4,247,412.
- [14] Ohno S., Aburatani N., Ueda N. US Patent. 1980, N° 4247651-A.
- [15] Hagel R., Redecker K. "Use of zinc peroxide as an oxidizing agent for explosives and pyrotechnical mixtures". DE Patent. 1981, N° 2952069.
- [16] Meleney F.L. "Use of zinc peroxide in oral surgery". Int. J. Orthodontia. 1937, 23:932-940.

- [17] Sunderland D.A., Binkley J.S. "The use of zinc peroxide in infected tumors and radiation necrosis". *Radiology* (Oak Brook, IL, United States). 1940, 35:606–615.
- [18] Johnson B.A., Meleney F.L. "The Antiseptic and Detoxifying Action of Zinc Peroxide on Certain Surgical Anaerobic, Anaerobic and Micro-Aerophilic Bacteria". *Annals of Surg.* 1939, 109: 881.
- [19] Meleney F.L., Harvey H.D. "The Combined Use of Zinc Peroxide and Sulfanilamide in the Treatment of Chronic Undermining Burrowing Ulcers Due to the Micro-Aerophilic Hemolytic Streptococcus". *Annals of Surg.* 1939, 110: 1067.
- [20] Meleney F. L. "Zinc Peroxide in Surgical Infections". *Surg. Clin. North America.* 1936, i6:69I-7II,.
- [21] Chin-Cheng Hsu, Nae-Lih Wu. "Synthesis and Photocatalytic Activity of ZnO/ZnO₂ Composite". *J. Photochem. Photobio. A.* 2005,172(3):269-274.
- [22] Chin-Cheng Hsu, Nae-Lih Wu "Hydrothermal Synthesis of ZnO/ZnO₂ Composite and Its Photocatalytic Activity." *Journal of the Chinese Colloid and Interface Society.* 2005, 26:191-197.
- [23] Wang PY, Gao QH, Xu JQ. "Study of photocatalytic activity of nanosized zinc peroxide". *Fine Chemicals.* 2007, 24:436–9.
- [24] Uekawa N., Kajiwara J., Mochizuki N., Kakegawa K., Sasaki Y. "Synthesis of ZnO nanoparticles by decomposition of zinc peroxide". *Chem. Lett.* 2001, 7:606–607.
- [25] Uekawa N., Mochizuki N., Kajiwara J., Mori F., Wu Y.J., Kakegawa K. "Nonstoichiometric properties of zinc oxide nanoparticles prepared by decomposition of zinc peroxide" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5:929–934.
- [26] Sun M, Hao W, Wang C, Wang T. "A simple and green approach for preparation of ZnO₂ and ZnO under sunlight irradiation". *ChemPhysLett.* 2007, 443:342–6.
- [27] Han X. F., Liu R., Chen W. X., Xu Z.D. "Properties of Nanocrystalline Zinc Oxide Thin Films Prepared by Thermal Decomposition of Electrodeposited Zinc Peroxide". *Thin Solid Films.* 2008, 12: 4025-4029.
- [28] Zhang Y. C., Wu X., Hu X. Y., Guo R. "Low-temperature synthesis of nanocrystalline ZnO by thermal decomposition of a "green" single-source inorganic precursor in air." *Journal of Crystal Growth.* 2005, 280:250–254.
- [29] Lindroos S, Leskela M. "Growth of zinc peroxide (ZnO₂) and zinc oxide (ZnO) thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction-SILAR-technique. *Intern J Inorg Mater* 2000, 2:197–201.
- [30] Volova E.D., Bychatina T. "Preparation of zinc peroxide". *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Sankt-Peterburg. Russian Federation). 1945, 18:172–174.
- [31] Uchida F., Umemoto Y., Yazaki Tatsuo. "Preparation of zinc peroxide". JP Patent. 1989, N° 01290509.

- [32] Cogne G. "Zinc peroxide", *Compt. Rend.* 1938, 206:1119–1120.
- [33] Ebler E., Krause R.L. "Zinc peroxide (zinc moloxyde, zinc peroxydate), and a general method for the preparation of peroxides". *Z. Anorg. Chem.* 1911, 71:150.
- [34] Vannerberg N.G. "Formation and structure of zinc peroxide". *Arkiv foer Kemi.* 1959, 14:119–124.
- [35] Boiko V.F. "Synthesis of zinc peroxide and the determination of its composition by the method of indifferent component". *Nauchnye Doklady Vysshei Shkoly, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.* 1959, 1:57–61.
- [36] Ren G, Hu D, Cheng EW, Vargas-Reus MA, Reip P, Allaker RP. "Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial application"s. *Int J Antimicrob Agents* 2009; 33(6): 587-90.
- [37] Perelshtein I, Applerot G, Perkas N, Wehrsuetz-Sigl E, Hasmann A, Guebitz G, Gedanken A. "CuO-cotton nanocomposite: formation, morphology and antibacterial activity". *Surf Coat Tech* 2009, 204:54-5.
- [38] Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Guibert G., Mikhailov S., Gedanken A. "Sonochemical Coating of Silver Nanoparticles on Textile Fabrics (Nylon, Polyester and Cotton) and their Antibacterial Activity". *Nanotechnology*, 2008, 19, p 245705-1–245705-6.
- [39] Vasile-Sorin MĂNOIU, Angel ALOMAN. "Obtaining silver nanoparticles by Sonochemical methods". *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 2010, 72(2):1454-2331.
- [40] Gottesman R., Shukla S., Perkas N., Solovyov L. A., Nitzan Y., A Gedanken. "Sonochemical Coating of Paper by Microbiocidal Silver Nanoparticles". *Langmuir.* 2011, 27(2):720–726.
- [41] K. H. Tam, A. B. Djurišić, C. M. N. Chan, C. W. Tse, Y. H. Leung, W. K. Chan, F. C. C. Leung, D. W. T. Au, "Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method", *Thin Solid Films.* 2008, 516:6167-6174.
- [42] Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Wehrsuetz-Sigl E., Hasmann A., Guebitz G. M., Gedanken A. "Antibacterial properties of an in situ generated and simultaneously deposited nanocrystalline ZnO on fabrics". *ACS Appl Mater Interfaces.* 2009, 1(2):361-6.
- [43] Applerot, G.; Perkas, N.; Amirian, G.; Girshevitz O.; and Gedanken, A. "Coating of glass with ZnO via ultrasonic irradiation and a study of its antibacterial properties". *Appl. Surf. Sci.* 2009.
- [44] Li, J.H.; Hong, R.Y.; Li, M.Y.; Li, H.Z.; Zheng, Y.; Ding, J. "Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings". *Progress in Organic Coatings.* 2009, 64(4):504-509.
- [45] Nagarajan Padmavathy, Rajagopalan Vijaya- "Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study". *Sci. Technol. Adv. Matter.*, 9: 035004-035010. *Solid Films, Raghavan,* 2008. 516: 6167-6174.

- [46] Sawai J, Shoji S, Igarashi H. "Hydrogen peroxide as an antimicrobial factor in zinc oxide powder slurry". *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 1998, 86:521-522.
- [47] Yamamoto O. "Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide", *Int. J. Inorg. Mater.* 2001, 3:643.
- [48] Venubabu Thati, Aashis.S.Roy, M.V.N.Ambika Prasad, C. T. Shivannavar, S.M.Gadda. "Nanostructured zinc oxide enhances the activity of antibiotics against *Staphylococcus aureus*". 2010, 1(2):64-69.
- [49] Kalyani G, Anil VG, Bo-Jung C, Yong-Chien L. "Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study". *J. Green Chem.* 2006, 8:1034-1041.
- [50] Rajendran R., Balakumar C., Hasabo A. Mohammed Ahammed, Jayakumar S., Vaideki K., Rajesh E.M. "Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles". *Int. Journal of Engineering, Science and Technology*, 2010, 2(1):202-20.
- [51] Jalal R., Goharshadi E. K., Abareshi M., Moosavi M., Nancarrow P. "ZnO nanofluids: green synthesis, characterization, and antibacterial activity". *Materials Chemistry and Physics*. 2010, 121:198-201.
- [52] Dastjerdi, R., Montazer, M. "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010, 79:5-18.
- [53] N. Perkas, A. Gedanken, E. Wehrschuetz-Sigl, G.M. Guebitz, I. Perelshtein, and G. Applerot. "Innovative Inorganic Nanoparticles with Antibacterial Properties Attached to Textiles by Sonochemistry".
- [54] O. V. Abramov, A. Gedanken, Y. Koltypin, N. Perkas, I. Perelshtein, E. Joyce and T. J. Mason. "Pilot scale sonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics". *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204:718-722.
- [55] C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". Academic Press, Inc.: New York, 1990.
- [56] W. Estrada, J. Solis, J. Rodriguez, "Recubrimientos delgados obtenidos por procedimientos Físico-Químico". Editorial Universitaria. 2009.
- [57] Cortés Vega, Fernando Daniel. "Síntesis y caracterización de alfa-alúmina reforzada con ZrO₂-t' para medios de molienda". Tesis Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacán, México, 2011.
- [58] M. L. Rojas Cervantes "Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel". UNED. Universidad Nacional de Educación a Distancia, España.
- [59] Obed Arnoldo Chimal Valencia. "Estudio Espectroscópico del sistema Cu/TiO₂ Sol-Gel". Tesis Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México.

- [60] Grinstaff M. W., Cichowlas A. A., Choe S. B., Suslick K. S. "Effect of cavitation on amorphous metal synthesis". *Ultrasonics*. 1992, 30:168-172.
- [61] Kenneth S. Suslick. "Acoustic cavitation and its chemical consequences" *phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1999, 357:335-353..
- [62] Hart, E.J. & Henglian, A. "Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions" *J. Phys. Chem.* 1985, 89:4342-347.
- [63] Leighton, T.G. "Bubble population phenomena in acoustic cavitation" *Ultrason. Sonochem* 1995, 2:S123-S136.
- [64] S. Kennet, Suslick, Gareth J. Price. "Applications of Ultrasound to Materials Chemistry". *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999, 29:295-326.
- [65] Ince, N.H., Tezcanli, G., Belen, R.K., Apikyan, I.G., "Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications". *Appl. Catal. B-Environ* 2001, 29:167-176.
- [66] Thompson, L. H., Doraiswamy, L. K., 1999. "Sonochemistry: Science and Engineering". *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1215-1249.
- [67] Suslick, K. S.; Fang, M.; Hyeon, T.; Cichowlas, A. A. "Nanostructured Fe-Co Catalysts Generated by Ultrasound," *Molecularly Designed Nanostructured Materials*, MRS Symp. Proc., vol. 351. Gonsalves, K. E.; Chow, G. M.; Xiao, T. O.; Cammarata, R. C., Eds. Materials Research Society: Pittsburgh, 1994; 443-448.
- [68] Timothy J. Mason, John P. Lorimer. "Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing".
- [69] Flynn, H.G. "Physics of acoustic cavitation in liquids". In *Physical acoustic*. Edit. W.P. Mason. New York: Academic. 1964, II:157-180.
- [70] Colussi, A.J. & Hoffmann, M.R. "Vapor supersaturation in collapsing bubbles. Relevance to the mechanisms of sonochemistry and sonoluminescence" *J. Phys. Chem.* 1999, A(103):11336-11339.
- [71] Michael R. Hoffmann, Inez Hua, Ralf Hochemer. "Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water." 1996, 3:S163-S172.
- [72] Suslick K.S. Crum L.A. "In *Encyclopedia of Acoustics*" Edit. MJ Crocker. New York: Wiley-Interscience. 1997, 1:271-282.
- [73] T.J.Mason. "Sonochemistry – beyond synthesis". *Education in Chemistry*. 2009, 46:140-144.
- [74] Adewuyi, Y. "Sonochemistry in environmental remediation. I. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water". *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(10):3409-3420.
- [75] Lola Luque de Castro, F. Priego Capote. "Analytical Applications of Ultrasound". Elsevier Science. 2006, 26.

- [76] Pérez L. A. “Análisis de la degradación fotocatalítica de plaguicidas”. Universidad de Sonora, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Tesis de licenciatura, 2001.
- [77] BRANSON - Ultrasonic Cleaners Operator's Manual. Models 1510, 2510, 3510, 5510, 8510.
- [78] Skoog, Douglas A., West, Donald N. Análisis Instrumental (1a. ed.). México: ED, Interamericana, 1975.
- [79] Guy A.G and Hren J.J. “Elements of Physical Metallurgy”, 3ra ed., Addison-Wesley, 1974, 201.
- [80] Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Reading, 1978.
- [81] W.D, C., Materials Science and Engineering An Introduction. Seventh Edition, ed. J.W.S. Inc. 2007. 70.
- [82] Carvajal, J.R., Structural Analysis from Powder Diffraction Data. The Rietveld Method, E.T.C.e. Neutrons, Editor. 1997: Yvette Cedex. p. 1.
- [83] Young, R.A., The Rietveld Method, I.U.o. Crystallography, Editor. 1996, Oxford Science Publications.
- [84] García M.L.R., Introducción al Método Rietveld, C.d.I.e. Energía., Editor. 2007, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [85] Susana Petrick Casagrande, Ronald Castillo Blanco, Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas, Revciuni. 2005, 5(1):14.
- [86] A. A. Coelho. TOPAS Academic User Manual. Coelho Software, Brisbane, Australia. 2004.
- [87] María Varela del Arco. “Crecimiento y caracterización de superredes basadas en superconductores de alta temperatura crítica: relación entre microestructura y propiedades”. Tesis Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 2001.
- [88] M. Watt. Ian. “The principles and practice of E. M”. Second Edition. Cambridge University Press. 1997.
- [89] <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe/Interact-Effects.html>
- [90] <http://www.netropica.org/bacteriologia/>
- [91] A. Escobedo-Morales, R. Esparza, A. Garcia-Ruiz, A. Aguilar, E. Rubio-Rosas, R. Perez. “Structural and Vibrational Properties of Hydrothermally Grown ZnO₂ Nanoparticles”. Journal of Crystal Growth. 2011, 316, 1:37–41.
- [92] D. Sebok, T. Szabó, I. Dékány. “Optical properties of zinc peroxide and zinc oxide multilayer nanohybrid films”. 2009.
- [93] <http://www.doctoradoquimed.es>