



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería - Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

## **Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras Núcleo-Coraza: Potenciales Usos en Protección UV**



Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

**FELIPE ABNER SANHUEZA GÓMEZ**  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2019

Profesor Guía: Dr. Mangalaraja Ramalinga Viswanathan  
Dpto. de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

© 2019, FELIPE ABNER SANHUEZA GÓMEZ.

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.



“...Todo tiene su tiempo, y todo lo que se quiere debajo del cielo, tiene su hora...”

*Eclesiastés 3:1*



## AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradecer a Dios, por todo lo que me dio, lo que me ha dado y lo que me ha de dar. A mi esposa Elizabeth y mi hijo Mateo, quienes me han dado su cariño, compañía y comprensión en estos años de doctorado. A mis Padres, Bertina y Benedicto, por entregarme su apoyo durante toda mi vida y a mis suegros Mónica y Pedro, por el respaldo entregado.

Al Profesor R. V. Mangalaraja, por motivarme a realizar estudios doctorales y ser un amigo en estos años de estudios. A la Prof. Marta López, quien me motivo y convenció de estudiar la maravillosa carrera de Ingeniería de Materiales, sin esa decisión no estaría acá.

A Alvaro Maldonado, gracias por aceptarme en el área de Biomateriales de la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), sin duda la experiencia adquirida en estos cinco años de trabajo han sido un punto de inflexión a favor de mi carrera profesional. Además, gracias por su comprensión en estos años de doctorado, sin duda un jefe ejemplar.

A mis colegas y amigos del Laboratorio de Cerámicos Avanzados: Andres, Carlos, Christopher, Cristian, David, Emky, Gonzalo, Host, Jonathan, Jorge, Juan, Miguel, Saeed, Silvia y todos los Posdoctorandos que pasaron en estos años (Udey, Pandi, Praba, Pugazh, Hernan y todos los demás), gracias por hacer más grata la etapa doctoral.

A todos los Profesores del DIMAT, sinceramente agradecido de los conocimientos y motivaciones entregadas. A los Profesores Helia Bello y Carlos von Plessing, por permitirme usar las dependencias de los Laboratorios de Investigación en Agentes Antibacterianos (LIAA) y Tecnologías Farmaceuticas, respectivamente. También agradezo al Prof. Joydeep Dutta, quien me aceptó como estudiante en pasantía en el Departamento de Materiales Funcionales en el *Royal Institute of Technology, KTH*, de Suecia.

Por último, agradecer a CONICYT, por la beca de estudios doctorales en Chile N° 21130288 y al proyecto Fondef ID 15I10500, por el financiamiento recibido en esta investigación.

## RESUMEN

El incremento de enfermedades en la piel, producto de los elevados niveles de radiación ultravioleta (UV), ha hecho que la humanidad tome conciencia en el cuidado de la piel. Dentro de las opciones propuestas, para disminuir los efectos de la exposición a los rayos solares, aparecen los protectores solares, donde parte de estos últimos, utilizan nanopartículas (NPs) como el óxido de zinc (ZnO), el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), el óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>), entre otros; ya que estos materiales son capaces de absorber, en mayor o menor medida la radiación UV.

Por otra parte, el deterioro acelerado de los polímeros biodegradables, por la exposición a la radiación UV, ha inducido a la comunidad científica a buscar aditivos que cumplan la función de prolongar la vida útil de estos materiales. Parte de estos aditivos estudiados se concentran en las NPs, como el ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, entre otros. Últimamente se ha planteado el uso del CeO<sub>2</sub>, como aditivo de refuerzo mecánico y absorbente de radiación UV en los materiales poliméricos.

Las nanoestructuras núcleo-coraza (NEsNC) son estructuras que se componen por dos materiales, donde uno de ellos se encuentra en el núcleo y el otro en la superficie, logrando una sinergia de propiedades que por solo no tendrían. Para obtener NPs que logren bloquear eficientemente la radiación UV, es necesario conocer los parámetros de síntesis y de proceso, y estudiar como afectan, cada una de estas variables, en las propiedades funcionales de los materiales.

En esta tesis doctoral se propuso obtener NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO que logran bloquear en un mayor espectro la radiación UV. Para conseguir estos resultados, se estudio el efecto de variables de procesamiento sobre NPs de CeO<sub>2</sub> y ZnO por separado, utilizando dos métodos de síntesis (Coprecipitación química y síntesis ultrasónica), con el fin de comparar propiedades funcionales y estudiar la capacidad de atenuación de la radiación UV, de las diferentes muestras.

Los resultados alcanzados permitieron concluir que es posible sintetizar NPs con los métodos propuestos. Las NEsNC obtenidas mostraron tener propiedades de absorción de UV relevantes para aplicación en protectores solares y como aditivos de polímeros biodegradables.

## ABSTRACT

The increase of diseases in the skin, product of the high levels of ultraviolet (UV) radiation, has made humanity aware in the care of the skin. Among the options proposed, to reduce the effects of exposure to sunlight, sunscreens appear, where part of the latter, using nanoparticles (NPs) such as zinc oxide (ZnO), titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), among others; since these materials are able to absorb, to a greater or lesser extent, UV radiation.

On the other hand, the accelerated deterioration of biodegradable polymers, due to exposure to UV radiation, has led the scientific community to look for additives that fulfill the function of prolonging the useful life of these materials. Part of these additives studied are concentrated in NPs, such as ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, among others. Lately, the use of CeO<sub>2</sub> has been proposed as a mechanical reinforcement additive and a UV absorber in polymeric materials.

The core-shell nanostructures (NEsNC) are structures that are composed of two materials, where one of them is in the nucleus and the other on the surface, achieving a synergy of properties that by themselves would not have. To obtain NPs that efficiently block UV radiation, it is necessary to know the synthesis and process parameters, and study how they affect, each of these variables, the functional properties of the materials.

In this doctoral thesis it was proposed to obtain CeO<sub>2</sub>-ZnO NEsNC that could block UV radiation in a greater spectrum. To achieve these results, the effect of processing variables on NPs of CeO<sub>2</sub> and ZnO was studied separately, using two synthesis methods (chemical co-precipitation and ultrasonic synthesis), in order to compare functional properties and study the attenuation capacity of the UV radiation, of the different samples.

The results obtained allowed to conclude that it is possible to synthesize NPs with the proposed methods. The obtained NEsNC showed to have relevant UV absorption properties for application in sunscreens and as biodegradable polymer additives.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	I
<b>RESUMEN</b> .....	II
<b>ABSTRACT</b> .....	III
<b>CONTENIDO</b> .....	IV
<b>LISTADO DE FIGURAS</b> .....	X
<b>LISTADO DE TABLAS</b> .....	XX
<b>NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES</b> .....	XXII
<b>CAPÍTULO 1 Introducción.</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 2 Estado del Arte.</b> .....	4
2.1. Nanopartículas, nanoestructuras núcleo coraza y sus aplicaciones. ....	4
2.2. Óxido de cerio, CeO <sub>2</sub> . ....	6
2.2.1. Estructura, propiedades y aplicaciones. ....	6
2.2.2. Síntesis mediante coprecipitación química. ....	6
2.2.3. Síntesis mediante ultrasonido. ....	10
2.3. Óxido de zinc, ZnO. ....	12
2.3.1. Estructura, propiedades y aplicaciones. ....	12
2.3.2. Síntesis mediante coprecipitación química ....	13
2.3.3. Síntesis mediante ultrasonido. ....	19
2.4. Nanoestructuras núcleo-coraza. ....	21
2.4.1. Estructura y variables que afectan la obtención de las NEsNC. ....	21
2.4.1.1. Medio de síntesis. ....	21
2.4.1.2. Efecto de la temperatura. ....	22

2.4.1.3. Efecto de la concentración de reactivo. . . . .	22
2.4.1.4. Efecto de la concentración de surfactantes. . . . .	23
2.4.1.5. Efecto del pH. . . . .	23
2.4.2. Síntesis mediante coprecipitación química. . . . .	23
2.4.3. Efecto de los surfactantes. . . . .	25
2.4.4. Síntesis mediante ultrasonido. . . . .	27
2.5. Interacción de radiación con Nanopartículas. . . . .	29
<b>CAPÍTULO 3 Hipótesis y Objetivos. . . . .</b>	<b>32</b>
3.1. Hipótesis. . . . .	32
3.2. Objetivos. . . . .	33
3.2.1. Objetivo general. . . . .	33
3.2.2. Objetivos específicos. . . . .	33
<b>CAPÍTULO 4 Metodología Experimental. . . . .</b>	<b>34</b>
4.1. Materiales y Reactivos. . . . .	35
4.2. Síntesis mediante coprecipitación química. . . . .	36
4.2.1. Nanopartículas de CeO <sub>2</sub> obtenidas mediante coprecipitación química. . . . .	37
4.2.2. Nanopartículas de ZnO obtenidas mediante coprecipitación química. . . . .	38
4.2.3. Nanoestructuras núcleo-coraza CeO <sub>2</sub> -ZnO obtenidas mediante coprecipitación química. . . . .	39
4.3. Síntesis mediante Ultrasonido. . . . .	41
4.3.1. Nanopartículas de CeO <sub>2</sub> obtenidas mediante síntesis ultrasónica. . . . .	42
4.3.2. Nanopartículas de ZnO obtenidas mediante síntesis ultrasónica. . . . .	43
4.4. Aplicaciones. . . . .	44
4.4.1. Actividad antibacteriana. . . . .	44



4.4.2. Nanocompositos poliméricos en base a PLA. . . . .	45
4.4.3. Actividad Fotoprotectora. . . . .	46
4.5. Técnicas de Caracterización. . . . .	47
4.5.1. Técnicas analíticas para caracterizar las NPs y las NEsNC. . . . .	47
4.5.1.1. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	47
4.5.1.2. Microscopía electrónica de Transmisión (MET). . . . .	48
4.5.1.3. Espectrofotometría UV visible (UV). . . . .	48
4.5.1.4. Fotoluminiscencia (PL). . . . .	49
4.5.1.5. Dispersión Dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS). . . . .	49
4.5.2. Técnicas analíticas para caracterizar los nanocompuestos poliméricos. . . . .	49
4.5.2.1. Microscopía electrónica de Barrido (MEB). . . . .	49
4.5.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). . . . .	50
4.5.2.3. Termogravimetría (TG). . . . .	50
4.5.2.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR). . . . .	50
4.5.2.5. Reometría de placas paralelas. . . . .	50
<b>CAPITULO 5 Síntesis de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. . . . .</b>	<b>51</b>
5.1. Resultados. . . . .	52
5.1.1. Síntesis mediante coprecipitación química. . . . .	52
5.1.1.1. Utilizando TMAOH. . . . .	52
5.1.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	52
5.1.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET). . . . .	53
5.1.1.1.3. Espectrofotometría UV visible (UV). . . . .	54
5.1.1.1.4. Fotoluminiscencia (PL). . . . .	56

5.1.1.2. Utilizando NaOH. . . . .	56
5.1.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	56
5.1.1.2.2. Microscopía electrónica de Transmisión (MET). . . . .	58
5.1.1.2.3. Espectrofotometría UV visible (UV). . . . .	59
5.1.1.2.4. Fotoluminiscencia (PL). . . . .	60
5.1.2. Síntesis mediante Ultrasonido. . . . .	61
5.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	61
5.1.2.2. Microscopía electrónica de Transmisión (MET). . . . .	62
5.1.2.3. Espectrofotometría UV visible (UV). . . . .	63
5.1.2.4. Fotoluminiscencia (PL). . . . .	64
5.2. Discusión. . . . .	65
5.3. Conclusiones. . . . .	69
<b>CAPITULO 6 Síntesis de nanopartículas de ZnO. . . . .</b>	<b>70</b>
6.1. Resultados. . . . .	71
6.1.1. Síntesis mediante coprecipitación química. . . . .	71
6.1.1.1. Utilizando NH <sub>4</sub> OH. . . . .	71
6.1.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	71
6.1.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET). . . . .	72
6.1.1.1.3. Espectrofotometría UV visible (UV). . . . .	73
6.1.1.1.4. Fotoluminiscencia (PL). . . . .	75
6.1.1.2. Utilizando NaOH. . . . .	75
6.1.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	75
6.1.1.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET). . . . .	77
6.1.1.2.3. Espectrofotometría UV visible (UV). . . . .	78
6.1.1.2.4. Fotoluminiscencia (PL). . . . .	79
6.1.2. Síntesis mediante Ultrasonido. . . . .	80
6.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	80

6.1.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET). . . .	82
6.1.2.3. Espectrofotometría UV visible (UV). . . . .	83
6.1.2.4. Fotoluminiscencia (PL). . . . .	84
6.2. Discusión. . . . .	85
6.3. Conclusiones. . . . .	92
<b>CAPITULO 7 Síntesis de nanoestructuras núcleo coraza. . . . .</b>	<b>93</b>
7.1. Resultados. . . . .	94
7.1.1. Síntesis de NEsNC utilizando una dispersión comercial de CeNPs. . . . .	94
7.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	94
7.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET). . . .	97
7.1.2. Síntesis de NEsNC utilizando CeNPs sintetizadas previamente. . . . .	99
7.1.2.1. Determinación del potencial Z mediante DLS. . . . .	99
7.1.2.2. Difracción de rayos X (DRX). . . . .	99
7.1.2.3. Microscopía electrónica de Transmisión (MET). . . .	104
7.1.2.4. Espectrofotometría UV visible (UV). . . . .	107
7.1.2.5. Fotoluminiscencia (PL). . . . .	111
7.2. Discusión. . . . .	114
7.2.1. Síntesis de NEsNC utilizando CeNPs comerciales. . . . .	114
7.2.2. Síntesis de NEsNC utilizando CeNPs sintetizadas previamente. . . . .	114
7.3. Conclusiones. . . . .	120
<b>CAPITULO 8 Aplicaciones. . . . .</b>	<b>122</b>
8.1. Actividad antibacteriana. . . . .	122
8.1.1. Resultados y Discusión. . . . .	123
8.1.2. Conclusiones. . . . .	128

	8.2. Nanocompositos poliméricos en base a PLA. ....	129
	8.2.1. Resultados y Discusión. ....	130
	8.2.2. Conclusiones. ....	140
	8.3. Actividad Fotoprotectora. ....	141
	8.3.1. Resultados y Discusión. ....	141
	8.3.2. Conclusiones. ....	144
<b>CAPÍTULO 9</b>	<b>Conclusiones. ....</b>	<b>145</b>
<b>REFERENCIAS</b>	.....	146
<b>ANEXOS</b>	Anexo 1: Rendimiento teórico y experimental de la síntesis de las CeNPs. ....	162
	Anexo 2: Parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld. ....	163
	Anexo 3: Determinación del tamaño de Nanopartículas desde imágenes MET usando software IMAGEJ. ....	174



## LISTADO DE FIGURAS

<b>Fig.</b>	<b>Descripción de Figuras</b>	<b>Pág.</b>
1.1	El espectro electromagnético completo, con la zona UV ampliada en la parte inferior. ....	1
2.1	Las NEsNC pueden exhibir una amplia variedad de geometrías (a) desde esféricas a tubulares, diferentes tamaños y formas del núcleo y espesores de la coraza, con su respectiva funcionalización (b). ....	5
2.2	Aplicaciones de NEsNC en distintas áreas tecnológicas. ....	5
2.3	Estructura cúbica centrada en las caras del óxido de cerio (IV). ....	6
2.4	Tipos de nucleación. ....	7
2.5	NEs de óxido de cerio sintetizadas a distintos pH. (a) medio ácido pH 4, (b) medio neutro, (c) medio alcalino pH 10. ....	9
2.6	Esquema de cavitación. Formación, crecimiento y colapso de una burbuja en un fluido. ....	10
2.7	Imágenes MET de CeNPs junto a la distribución de tamaño preparadas con TMAOH como aditivo a distintas relaciones molares de $Ce(NO_2)_3/AZO/TMAOH$ . (a) 1:1:0.25 (b) 1:1:1. ....	11
2.8	Nano bastones sintetizados mediante el método sonoquímico. ....	12
2.9	Imágenes MEB de CeNPs sintetizadas mediante el método sonoquímico y distintas relaciones de etilendiamina a hidracina. (a) 3:1, (b) 1:2. ....	12
2.10	Estructuras del óxido de zinc. (a) cúbica, (b) tipo zinc blenda, (c) wurtzita hexagonal. ....	13

<b>2.11</b>	(a) Imagen MET de alta resolución de ZnNPs sintetizadas con bromuro zinc a 55° C por 8.5 horas. (b) imagen de (a) mostrando el perímetro de la partícula.	15
<b>2.12</b>	Imagen MET de alta resolución de ZnNPs sintetizadas con acetato de zinc a 55° C por 8.5 horas. ....	15
<b>2.13</b>	Imagen MET de alta resolución de ZnNPs sintetizadas con perclorato de zinc a 55° C por 40 minutos. ....	16
<b>2.14</b>	Imágenes MEB de cristales de ZnO sintetizados con $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y bajo distintas concentraciones de NaOH. (a) 0.1, (b) 0.16, (c) 0.22, (d) 0.28, (e) 0.34 y (f) 0.40 mol/L. ....	17
<b>2.15</b>	Imágenes MEB de cristales de ZnO obtenidos a distintas relaciones molares (a) 1:6, (b) 1:7, (c) 1:4, (d) 1:8. ....	18
<b>2.16</b>	Capa externa de ZnO amorfo en la síntesis de ZnNPs mediante método sonoquímico. ....	19
<b>2.17</b>	Imágenes de MET: variación del tamaño de partícula de ZnO al variar la temperatura mediante el método sonoquímico. ....	20
<b>2.18</b>	Imágenes de MEB: ZnNPs obtenidas a distintos tiempos de sonicación 5, 15, 30 y 60 minutos. ....	20
<b>2.19</b>	NEsNC de CdSe-ZnO sintetizadas mediante coprecipitación. ....	24
<b>2.20</b>	Representación esquemática de un surfactante. Está compuesto por la cabeza también llamada parte tenso activa o hidrófila y la cola también llamada parte hidrofóbica. ....	25
<b>2.21</b>	(a) Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) y (b) Cloruro de dodeciltrimetilamonio (TMAC). ....	25
<b>2.22</b>	Imágenes MET de campo oscuro (a, b) y campo claro (c, d) de las NEsNC de Au-ZnO después de la calcinación a 500°C por 2 horas. ....	26

<b>2.23</b>	Imágenes MET NEsNC de CeO <sub>2</sub> -ZnO sintetizadas mediante coprecipitación asistida con surfactante. . . . .	26
<b>2.24</b>	(a) imagen MET de las NEs Ag-ZnO sintetizadas. (b) MET de alta resolución de las nano estructuras. . . . .	27
<b>2.25</b>	Imagen MET de las nanoestructuras núcleo-coraza CeO <sub>2</sub> -ZnO sintetizadas mediante el método sonoquímico. . . . .	28
<b>2.26</b>	Imágenes de MEB de los nanocompuestos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ZnO. (a), (b) 10% de ZnO y (c), (d) 50% de ZnO. . . . .	28
<b>2.27</b>	Imagen MEB de las NEs Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ZnO. (a), (b) 100 W y (c), (d) 150 W. . . . .	29
<b>2.28</b>	Esquema de los procesos fotoquímicos y fotofísicos. . . . .	30
<b>2.29</b>	Diagrama de Jablonski. . . . .	31
<b>4.1</b>	Etapas necesarias para la obtención de CeNPs y ZnNPs. Etapa 1: síntesis de CeO <sub>2</sub> (utilizando NaOH y TMAOH). Etapa 2: síntesis de ZnO (utilizando NaOH y NH <sub>4</sub> OH). . . . .	34
<b>4.2</b>	Etapas necesarias para la obtención de NEsNC de CeO <sub>2</sub> -ZnO. . . . .	35
<b>4.3</b>	Esquema general utilizado en la obtención de materiales nanoestructurados mediante síntesis por coprecipitación. . . . .	37
<b>4.4</b>	Equipo sonoquímico Vibra SONIC (modelo VCX 750) utilizado en la síntesis de CeNPs y ZnNPs. . . . .	42
<b>5.1</b>	Patrones de DRX de las CeNPs sintetizadas con TMAOH: a) CTCP-9, b) CTCP-10, c) CTCP-11 y d) CTCP-12, y obtenidas con los pH 9,10, 11 y 12 respectivamente. . . . .	52
<b>5.2</b>	Gráfico del tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld, además se incluyen los valores de Eg de cada muestra. . . . .	53

<b>5.3</b>	Imágenes MET de las muestras CeNPs sintetizadas con TMAOH a diferentes pH: a) CTCP-9, b) CTCP-10, c) CTCP-11 y d) CTCP-12. ....	54
<b>5.4</b>	Espectros de absorción UV-visible de las CeNPs sintetizadas con TMAOH. .	55
<b>5.5</b>	Gráficas de TAUC obtenidas de las curvas de absorción y que permiten obtener el valor de Eg: a) CTCP-9, b) CTCP -10, c) CTCP-11 y d) CTCP -12.	55
<b>5.6</b>	Espectros de PL correspondientes a las CeNPs sintetizadas con TMAOH a diferentes pH: a) CTCP-9, b) CTCP-10, c) CTCP-11 y d) CTCP-12. ....	56
<b>5.7</b>	Patrones de DRX de las CeNPs sintetizadas con NaOH: a) CNCP-9, b) CNCP-10, c) CNCP-11 y d) CNCP-12, y obtenidas con los pH 9, 10, 11 y 12, respectivamente. ....	57
<b>5.8</b>	Tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld de las CeNPs obtenidas con NaOH, además se incluyen los Eg de cada muestra (desde fig. 5.9). ....	57
<b>5.9</b>	Imágenes MET de las muestras de las CeNPs sintetizadas con NaOH a diferentes pH: a) CNCP-9, b) CNCP-10, c) CNCP-11 y d) CNCP-12. ....	58
<b>5.10</b>	Espectros de absorción UV-visible de las CeNPs sintetizadas con TMAOH. .	59
<b>5.11</b>	Gráficas de TAUC obtenidas de las curvas de absorción que permiten obtener el valor de Eg: a) CNCP-9, b) CNCP -10, c) CNCP-11 y d) CNCP-12. ....	59
<b>5.12</b>	Espectros de PL correspondientes a las CeNPs sintetizadas con NaOH a diferentes pH: a) CNCP-9, b) CNCP-10, c) CNCP-11 y d) CNCP-12. ....	60
<b>5.13</b>	Patrones de DRX de las CeNPs sintetizadas con TMAOH (pH 11) a diferentes tiempos de sonicación: a) CTSN-30, b) CTSN-60 y c) CTSN-120, específicamente a 30, 60 y 120 min, respectivamente. ....	61
<b>5.14</b>	Tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld de las muestras: a) CTSN-30, b) CTSN-60 y c) CTSN-120. ....	62



<b>5.15</b>	Imágenes MET de las CeNPs sintetizadas con TMAOH a diferentes tiempos de sonicación: a) CTSN-30, b) CTSN-60 y c) CTSN-120. ....	62
<b>5.16</b>	a) Espectros de absorción UV-visible de las CeNPs sintetizadas a diferentes tiempos de sonicación y gráficas de TAUC que permiten obtener el valor de Eg: b) CTSN-30, c) CTSN-60 y d) CTSN-120. ....	63
<b>5.17</b>	Espectros de PL correspondientes a las CeNPs sintetizadas con TMAOH a diferentes tiempos de sonicación: a) CTSN-30, b) CTSN-60 y c) CTSN-120.	64
<b>5.18</b>	(a) Estructura cristalina ideal del CeO <sub>2</sub> . (b) Estructura cristalina del CeO <sub>2</sub> en presencia de una vacancia de oxígeno acompañada con dos especies de Ce <sup>3+</sup> .	67
<b>6.1</b>	Patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas con NH <sub>4</sub> OH: a) ZACP-9, b) ZACP-10, c) ZACP-11 y d) ZACP-12, obtenidas con los pH 9, 10, 11 y 12, respectivamente. ....	71
<b>6.2</b>	Variación del tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld y la variación de Eg de las ZnNPs sintetizadas con NH <sub>4</sub> OH. ....	72
<b>6.3</b>	Imágenes MET de las muestras ZnNPs sintetizadas con NH <sub>4</sub> OH a diferentes pH: a) ZACP-9, b) ZACP-10, c) ZACP-11 y d) ZACP-12. ....	73
<b>6.4</b>	Espectros de absorción UV-visible de las ZnNPs sintetizadas con NH <sub>4</sub> OH. . .	74
<b>6.5</b>	Gráficas de TAUC obtenidas de las curvas de absorción y que permiten obtener el valor de Eg: a) ZACP-9, b) ZACP-10, c) ZACP-11 y d) ZACP-12.	74
<b>6.6</b>	Espectros de PL correspondientes ZnNPs sintetizadas con NH <sub>4</sub> OH a diferentes pH: a) ZACP-9, b) ZACP-10, c) ZACP-11 y d) ZACP-12. ....	75
<b>6.7</b>	Patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas con NaOH: a) ZNCP-9, b) ZNCP-10, c) ZNCP-11 y d) ZNCP-12, y obtenidas con los pH 9, 10, 11 y 12, respectivamente. ....	76

<b>6.8</b>	Tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld y los valores $E_g$ de las ZnNPs obtenidas con NaOH. ....	76
<b>6.9</b>	Imágenes MET de las ZnNPs sintetizadas con NaOH a diferentes pH: a) ZNCP-9, b) ZNCP-10, c) ZNCP-11 y d) ZNCP-12. ....	77
<b>6.10</b>	Espectros de absorción UV-visible de las ZnNPs obtenidas con NaOH, a diferentes pH. ....	78
<b>6.11</b>	Gráficas de TAUC obtenidas de las curvas de absorción y que permiten obtener el valor de $E_g$ : a) ZNCP-9, b) ZNCP-10, c) ZNCP-11 y d) ZNCP-12.	79
<b>6.12</b>	Espectros de PL correspondientes a las ZnNPs sintetizadas con NaOH a diferentes pH: a) ZNCP-9, b) ZNCP-10, c) ZNCP-11 y d) ZNCP-12. ....	80
<b>6.13</b>	Patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas con $\text{NH}_4\text{OH}$ (pH 10) a diferentes tiempos de sonicación: a) ZASN-30, b) ZASN-60 y c) ZASN-120, específicamente a 30, 60 y 120 min, respectivamente. ....	81
<b>6.14</b>	Tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld y los valores $E_g$ de las muestras de ZnNPs obtenidas con $\text{NH}_4\text{OH}$ . ....	81
<b>6.15</b>	Imágenes MET de las ZnNPs sintetizadas con $\text{NH}_4\text{OH}$ a diferentes tiempos de sonicación: a) ZASN-30, b) ZASN-60 y c) ZASN-120. ....	82
<b>6.16</b>	(a) Espectros de absorción UV-visible de las ZnNPs sintetizadas con $\text{NH}_4\text{OH}$ a diferentes tiempos de sonicación; (b) $E_g$ de ZASN-30; (c) $E_g$ de ZASN-60 y (d) $E_g$ de ZASN-120. ....	83
<b>6.17</b>	Espectros de PL correspondientes a las ZnNPs sintetizadas con $\text{NH}_4\text{OH}$ a diferentes tiempos de sonicación: a) ZASN-30, b) ZASN-60 y c) ZASN-120.	84
<b>6.18</b>	Estructura cristalina de la wurzita con sus superficies polares. ....	85
<b>6.19</b>	Diagrama de estabilidad de fases para el sistema $\text{ZnO-H}_2\text{O}$ a $25^\circ\text{C}$ . ....	86

<b>7.1</b>	Patrones DRX de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 18mM y se varió la concentración de CTAB (3, 6 y 9mM). a) CSCP-1, b) CSCP-4 y c) CSCP-7. ....	94
<b>7.2</b>	Patrones DRX de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 36 mM y se varió la concentración de CTAB (3, 6 y 9mM). a) CSCP-2, b) CSCP-5 y c) CSCP-8. ....	95
<b>7.3</b>	Patrones DRX de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 72 mM y se varió la concentración de CTAB (3, 6 y 9mM). Donde a) CSCP-3, b) CSCP-6 y c) CSCP-9. ....	95
<b>7.4</b>	Variación del tamaño de cristalita y microdeformación de las muestras sintetizadas con CeNPs comerciales y distintas concentraciones de $Zn^{2+}$ : a) 18 mM; b) 36 mM y c) 72 mM. ....	97
<b>7.5</b>	Imágenes MET de las muestras sintetizadas a partir de una dispersión comercial de CeNPs: a) CSCP-1; b) CSCP-2; c) CSCP-3; d) CSCP-4; e) CSCP-5; f) CSCP-6; g) CSCP-7; h) CSCP-8 y i) CSCP-9. ....	98
<b>7.6</b>	Determinación del potencial Z y del punto isoeléctrico de la muestra CNCP-12 a diferentes valores de pH. ....	99
<b>7.7</b>	Patrones DRX de las muestras, donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 9 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). a) CSCP-10, b) CSCP-13 y c) CSCP-16. ....	100
<b>7.8</b>	Patrones DRX de las muestras a partir de $Zn^{2+}$ de 18 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-11, b) CSCP-14 y c) CSCP-17. ....	101
<b>7.9</b>	Patrones DRX de las muestras, donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 36 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-12, b) CSCP-15 y c) CSCP-18. ....	101

<b>7.10</b>	Variación del tamaño de cristalita, microdeformación y $E_g$ de las muestras sintetizadas a partir de CeNPs (CNCP-12), que presentaron la fase del $CeO_2$ a distintas concentraciones de $Zn^{2+}$ : a) 9 mM; b) 18 mM y c) 36 mM. . . . .	102
<b>7.11</b>	Variación del tamaño de cristalita, microdeformación y $E_g$ de las muestras sintetizadas a partir de CeNPs (CNCP-12), que presentaron la fase del ZnO a distintas concentraciones de $Zn^{2+}$ : a) 18 mM y b) 36 mM. . . . .	102
<b>7.12</b>	Imágenes MET de las muestras donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 9mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-10, b) CSCP-13 y c) CSCP-16. . . . .	104
<b>7.13</b>	Imágenes MET de las muestras donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 18 mM ((a) CSCP-11, (b) CSCP-14, c) CSCP-(17) y 36 mM ((d) CSCP-12, (e) CSCP-15 y (f) CSCP-(18)), usando distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). . . . .	105
<b>7.14</b>	Patrones de difracción de las dos fases identificadas en figura 7.13a, donde a) corresponde a la fase oscura y b) a la fase clara. . . . .	106
<b>7.15</b>	Espectros de absorción UV-visible de las NEsNC y las CeNPs (CNCP-12) y las ZnNPs (ZACP-9). . . . .	107
<b>7.16</b>	(a) Espectros de absorción UV-visible de las muestras donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 9 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20 mM); además se incluyen las gráficas de TAUC para determinar $E_g$ de: (b) CSCP-10; (c) CSCP-13y (d) CSCP-16. . . . .	108
<b>7.17</b>	(a) Espectros de absorción UV-visible de las muestras donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 18 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20 mM); además se incluyen las gráficas de TAUC para determinar $E_g$ de: (b) CSCP-11; (c) CSCP-14y (d) CSCP-17. . . . .	109
<b>7.18</b>	(a) Espectros de absorción UV-visible de las muestras donde se utilizó una concentración de $Zn^{2+}$ de 36 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10	110

	y 20 mM); además se incluyen las gráficas de TAUC para determinar Eg de (b) CSCP-12; (c) CSCP-15 y (d) CSCP-18. ....	
<b>7.19</b>	Resultados de PL de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de Zn <sup>2+</sup> de 9mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-10, b) CSCP-13 y c) CSCP-16. ....	111
<b>7.20</b>	Resultados de PL asociados a las NEsNC, donde se utilizó una concentración de Zn <sup>2+</sup> de 18mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-11, b) CSCP-14 y c) CSCP-17. ....	112
<b>7.21</b>	Resultados de PL de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de Zn <sup>2+</sup> de 36 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-12, b) CSCP-15 y c) CSCP-18. ....	113
<b>7.22</b>	Mecanismo de crecimiento de las NEsNC en presencia de CTABr, donde a) corresponde a hidratación de las CeNPs; b) Interacción de CTA <sup>+</sup> y superficie de CeNPs y c) Nucleación del ZnO en la superficie de las CeNPs. ....	117
<b>7.23</b>	Mecanismo de crecimiento de las ZnNPs en presencia de CTABr. ....	118
<b>8.1</b>	Imágenes MET comparativas de las CeNPs utilizadas en este estudio. (a) CTCP-11; (b) CTSN-30; (c) CTSN-60 y (d) CTSN-120. ....	124
<b>8.2</b>	Imagen digital de las CeNPs utilizadas en este estudio. (a) CTCP11;(b) CTSN-30; (c) CTSN-60 y (d) CTSN-120. ....	124
<b>8.3</b>	(a) Patron de difracción y (b) variación del tamaño de cristalita y la microdeformación de las muestras analizadas. ....	125
<b>8.4</b>	Ensayo MTT para determinar el MBC de CeO <sub>2</sub> /PVP (CP) con <i>E. coli</i> ATCC 25922 (filas A - D) <i>S. aureus</i> ATCC 25923 (filas E-H). ....	126
<b>8.5</b>	Plastogramas obtenidos del procesamiento de las mezclas M1, M2, M3 y M4 a través de la mezcladora brabender. ....	131

<b>8.6</b>	(a) Imágenes de MEB, (b) Espectros del análisis EDS y (c) resultados numéricos del EDS correspondientes a las mezclas M1, M2, M3 y M4, respectivamente. ....	132
<b>8.7</b>	Resultados termogravimétricos de los NCsPol M1, M2, M3 y M4. ....	133
<b>8.8</b>	Estudios calorimétricos de los NCsPol M1, M2, M3 y M4. ....	135
<b>8.9</b>	Estudios por FT-IR de los NCsPol M1, M2, M3 y M4. ....	136
<b>8.10</b>	Estudios mediante Reología de platos paralelos a 170°C de los NCsPol, donde: (a) $\eta^*$ v/s tiempo, (b) $\eta^*$ v/s $\omega$ , (c) $G'$ v/s $\omega$ , y (d) $G''$ v/s $\omega$ . ....	137
<b>8.11</b>	Curvas de transmitancia obtenidas de los NCsPol mediante espectrofotómetro UV acoplado a esfera de integración. ....	138
<b>8.12</b>	Determinación del FPS in vitro, por medio de método espectrofotométrico. . .	142
<b>8.13</b>	Espectros UV de las muestras control. ....	143
<b>8.14</b>	Espectros de absorción de las muestras PPS 1, PPS 2 y PPS 3, considerados en esta evaluación in vitro. ....	143

## LISTADO DE TABLAS

<b>N°</b>	<b>Descripción de tablas</b>	<b>Pág.</b>
4.1	Reactivos utilizados en tesis doctoral. . . . .	36
4.2	CeNPs obtenidas a través de síntesis por coprecipitación, utilizando bases reductoras fuertes y considerando diferentes pH de trabajo. . . . .	38
4.3	ZnNPs obtenidas a través de síntesis por coprecipitación, utilizando distintos agentes reductores a diferentes pH. . . . .	39
4.4	NEsNC obtenidas por co-precipitación a partir de una dispersión acuosa de CeO <sub>2</sub> comercial. . . . .	40
4.5	NEsNC obtenidas por coprecipitación a partir de CeNPs sintetizadas en sección 4.2.1. . . . .	41
4.6	CeNPs obtenidas mediante síntesis ultrasónica a diferentes tiempos de exposición (30, 60 y 120 minutos). . . . .	43
4.7	ZnNPs obtenidas mediante síntesis ultrasónica a diferentes tiempos de exposición (30, 60 y 120 minutos). . . . .	43
4.8	Composición de nanocompuestos poliméricos en base a PLA. . . . .	46
4.9	Composición de los PPS basados en la formula P7. . . . .	47
5.1	Tabla resumen que relaciona el tamaño de cristalita y los valores E <sub>g</sub> , calculados para cada una de las muestras de CeNPs. . . . .	65
6.1	Tabla resumen que relaciona el tamaño de cristalita y los valores E <sub>g</sub> , calculados para cada una de las muestras de ZnNPs. . . . .	90
7.1	Patrones de difracción detectados en muestras provenientes de la dispersión comercial de CeNPs. . . . .	96
7.2	Patrones de difracción detectados en muestras de NEsNC, usando la muestra CNCP-12 como núcleo. . . . .	10
7.3	Parámetros cristalinos calculados a partir de los Patrones de difracción. . . . .	107

<b>7.4</b>	Tabla resumen que relaciona el tamaño de cristalita y los valores $E_g$ calculados para las muestras de NEsNC, donde estaba la fase del ZnO. . . . .	119
<b>8.1</b>	Concentración mínima bacterias (MBC; $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) de CeNPs sobre bacterias gram-positivas <i>S. aureus</i> (ATCC 25923) y las gran-negativas, <i>E. coli</i> (ATCC 25922). . . . .	127
<b>8.2</b>	Composición de las muestras obtenidas mediante reómetro de torque. . . . .	130
<b>8.3</b>	Propiedades térmicas de las mezclas M1-M4. . . . .	133
<b>8.4</b>	Propiedades calorimétricas de las mezclas M1-M4. . . . .	134
<b>8.5</b>	Porcentaje de luz transmitida (%T) de las láminas M1, M2, M3 y M4. . . . .	139
<b>8.6</b>	Composición de los PPS basados en la fórmula P7. . . . .	142

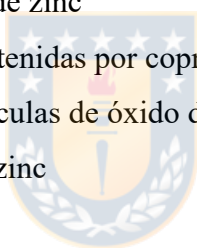




## NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

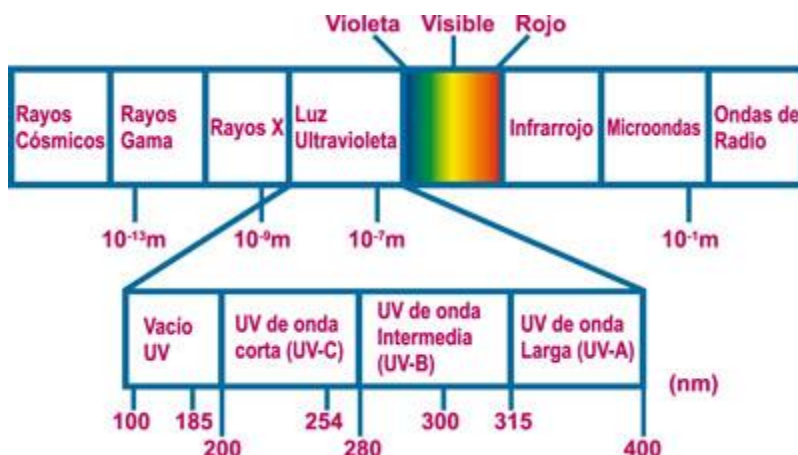
<b>(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub></b>	Polyvinylpyrrolidone
<b>°C</b>	Grados celsius
<b>°K</b>	Grados kelvin
<b>AgNPs</b>	Nanopartículas de plata
<b>C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN</b>	Bromuro de hexadeciltrimetil amonio
<b>CdSe</b>	Selenuro de cadmio
<b>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O</b>	Nitrato de cerio hexahidratado
<b>CeNPs</b>	Nanopartículas de óxido de cerio
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Óxido de cerio
<b>CNCP</b>	CeNPs obtenidas por coprecipitación usando NaOH
<b>CSCP</b>	Nanoestructuras núcleo-coraza obtenidas por coprecipitación
<b>CTCP</b>	CeNPs obtenidas por coprecipitación usando TMAOH
<b>CTSN</b>	CeNPs obtenidas por síntesis ultrasónica usando TMAOH
<b>γ</b>	Energía interfacial
<b>k</b>	Constante de Boltzman
<b>K<sub>sp</sub></b>	Constante de producto de solubilidad
<b>MEB</b>	Microscopía eletrónica de barrido
<b>MET</b>	Microscopía eletrónica de transmisión
<b>N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> OH</b>	Hidróxido de tretametilamonio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>NEs</b>	Nanoestructuras
<b>NEsNC</b>	Nanoestructuras núcleo-coraza
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	Hidróxido de amonio
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>PLA</b>	Ácido poliláctico
<b>r*</b>	Radio crítico
<b>S</b>	Supersaturación
<b>T</b>	Temperatura absoluta

<b>TiNPs</b>	Nanopartículas de óxido de titanio
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Óxido de titanio
<b>TMAC</b>	Cloruro dodecil trimetil amonio
<b>TMAOH</b>	Hidróxido de tretametilamonio
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UVA</b>	Ultravioleta de onda larga
<b>UVB</b>	Ultravioleta de onda intermedia
<b>UVC</b>	Ultravioleta de onda corta
<b>v</b>	Volumen molecular
<b>ZACP</b>	ZnNPs obtenidas por coprecipitación usando NH <sub>4</sub> OH
<b>ZASN</b>	ZnNPs obtenidas por síntesis ultrasónica usando NH <sub>4</sub> OH
<b>Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O</b>	Acetato de zinc dihidratado
<b>Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O</b>	Perclorato de zinc hexahidratado
<b>ZnBr<sub>2</sub></b>	Bromuro de zinc
<b>ZNCP</b>	ZnNPs obtenidas por coprecipitación usando NaOH
<b>ZnNPs</b>	Nanopartículas de óxido de zinc
<b>ZnO</b>	Óxido de zinc



## CAPITULO 1. Introducción

El sol es una fuente natural de radiaciones electromagnéticas, que se caracterizan por su frecuencia y longitud de onda y se clasifican atendiendo a estas dos propiedades en diferentes grupos (ver figura 1.1).



**Figura 1.1.** El espectro electromagnético completo, con la zona UV ampliada en la parte inferior<sup>1</sup>.

De todo el espectro solar, solo la luz visible, los infrarrojos y una parte de la radiación ultravioleta (UV) alcanzan la superficie terrestre, con un 50, 40 y 10%, respectivamente, el resto de las radiaciones son detenidas por la capa de ozono<sup>2</sup>. Sin embargo, pese a que la radiación UV es la que alcanza en menor porcentaje la superficie terrestre, es la causante de la mayoría de las enfermedades de la piel<sup>3-6</sup> y la degradación acelerada de polímeros biodegradables<sup>7-9</sup>.

La radiación UV se clasifica en tres bandas energéticas, donde la energía de cada banda es inversamente proporcional a su longitud de onda<sup>6,10</sup>, estas son UVC (200-280 nm), UVB (280-315 nm) y UVA (315-400 nm). De estas radiaciones, la UVA llega a la tierra en un 95%, la UVB lo hace en un 5% y la UVC es absorbida por la capa de ozono. Por lo tanto, la radiación más energética y más dañina que llega a la tierra es la UVB.

En relación con los posibles daños en la piel, el mercado ha dispuesto fotoprotectores, sustancias en cuya composición se incluyen filtros solares, que cumplen la función de prevenir los daños causados por la radiación UV. Los filtros solares se clasifican en químicos y físicos, los primeros tienen la función de absorber la radiación UV y convertirla en una ligera sensación de calor en la piel. Mientras que los filtros físicos, tienen la función de

dispersar y/o reflejar la radiación UV<sup>2,6</sup>. Los filtros físicos más utilizados en protectores solares son las nanopartículas (NPs), particularmente las de óxido de zinc (ZnNPs) y las NPs de dióxido de titanio (TiNPs)<sup>11-14</sup>, últimamente se ha reportado el uso de NPs de óxido de cerio (CeNPs) como ingrediente activo en productos cosméticos, por su capacidad de inhibir el crecimiento de células cancerígenas y su capacidad de bloquear la radiación UV<sup>15-18</sup>.

Con respecto a la degradación de polímeros biodegradables, en especial el ácido poli láctico (PLA), se sabe que este material sufre una degradación oxidativa cuando está expuesto a la radiación ultravioleta, acarreando decoloración y fragilidad mecánica<sup>19</sup>. Por este motivo, diversas nanopartículas se han utilizado como aditivos, a fin de prevenir la fotodegradación causada por la radiación UV<sup>9,20-23</sup>, destacándose las ZnNPs y las TiNPs. Por otra parte, las CeNPs también se han propuesto como aditivos eficientes en la protección UV de polímeros<sup>24-27</sup>.

Considerando que es necesario entregar protección UV (a los seres humanos y materiales), se ha planteado el uso de la combinación de diferentes nanopartículas, para generar un filtro óptimo a la radiación UV. Dentro de las alternativas planteadas se ha utilizado elementos de dopaje<sup>28,29</sup> e incluso se han desarrollado nanoestructuras (NEs), compuestas por un núcleo y un recubrimiento externo, comúnmente llamadas nanoestructuras núcleo-coraza (NEsNC) o *core-shell*<sup>30,31</sup>.

La presente investigación tiene por objetivo el desarrollo NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO, que posean propiedades bloqueantes de la radiación UV en un mayor rango de longitudes de onda de la radiación espectral. Para ello se sintetizaron CeNPs, ZnNPs y NEsNC (CeO<sub>2</sub>-ZnO), a través de coprecipitación química y síntesis ultrasónica, de modo de analizar el efecto de cada método en las propiedades finales de los materiales nanoestructurados. Algunos de los materiales sintetizados se adicionaron como aditivo a una formulación de protector solar y a una matriz polimérica con el fin de analizar su funcionalidad en las propiedades fotoprotectoras de estos materiales. Además, se estudió la actividad antibacteriana de algunas muestras de CeNPs, con el objetivo de validar sus propiedades inherentes frente a dos bacterias conocidas: *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, que tienden a habitar en la superficie de la piel.

Cabe resaltar que las ZnNPs fueron escogidas en este estudio por ser un material biocompatible, inhibidor de radiación UV (en el rango UVA y parte del UVB) y excelente semiconductor. Por otra parte, las CeNPs, han sido utilizadas como material absorbente de radiación UV y presenta características similares a las TiNPs, ya que absorbe a una longitud de onda de aproximadamente 300 nm y presenta un valor de  $E_g$  entre 3-3.6 eV.

Este trabajo de investigación se divide en nueve capítulos. En los cuatro primeros capítulos se presenta la introducción, estado del arte, hipótesis-objetivos y metodología experimental. Los capítulos quinto, sexto y séptimo corresponden a las síntesis de CeNPs, ZnNPs y NEsNC CeO<sub>2</sub>-ZnO, respectivamente. El octavo capítulo está relacionado con las aplicaciones de los materiales sintetizados y, por último, en el noveno capítulo se resumen las conclusiones de este trabajo doctoral.

Esta tesis doctoral fue desarrollada en el marco de un proyecto Fondef Idea Id 15I10500, titulado “Desarrollo de un prototipo de protector solar a base de nanoestructuras núcleo-coraza de ZnO-CeO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>- ZnO para el cuidado de la piel”.



## CAPITULO 2. Estado del Arte

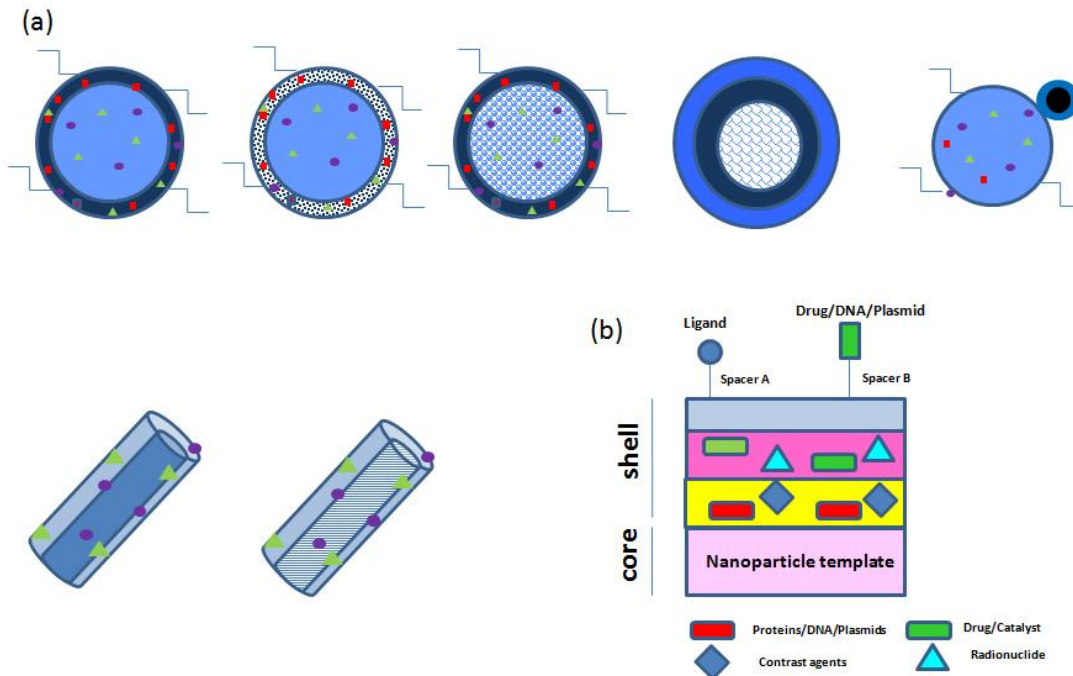
### 2.1. Nanopartículas, nanoestructuras núcleo coraza y sus aplicaciones

El término nanotecnología se emplea para describir los materiales que poseen, por lo menos unas de sus tres dimensiones espaciales en el rango nanométrico ( $1 \times 10^{-9}$  m)<sup>32,33</sup>. Las propiedades de este tipo de materiales son significativamente diferentes a las de los átomos y los materiales a granel. Esto es una consecuencia directa del pequeño tamaño de los nanomateriales y sus características cuánticas. Por ejemplo, la plata a granel no es tóxica, mientras que las NPs de plata (AgNPs) son capaces de matar un virus al contacto<sup>33</sup>. Propiedades como la conductividad eléctrica, el color y la densidad, cambian cuando se alcanzan tamaños nanométricos, por ejemplo, un mismo metal puede convertirse en un semiconductor o un aislante a nivel nanométrico.

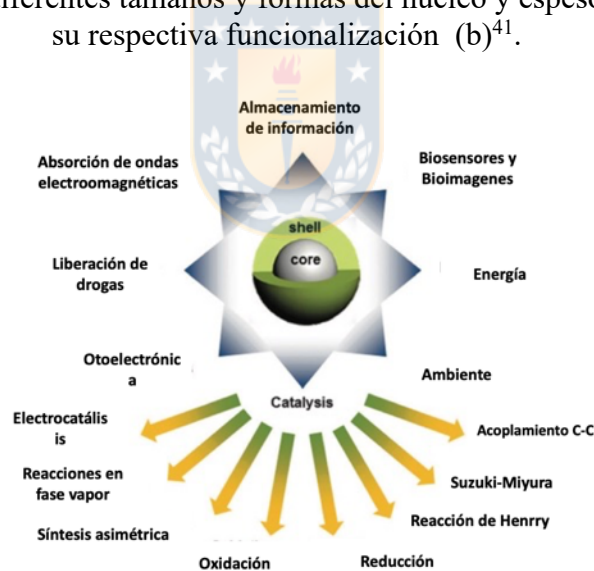
Las NPs poseen variadas aplicaciones, destacando su uso en catálisis, por ej. la captura de mercurio elemental usando CeNPs<sup>34</sup> (debido a por su mayor área superficial catalítica), su uso como materiales biomédicos basados en NPs de oro<sup>35</sup>, agentes antibacterianos basados en ZnNPs<sup>36</sup>, y dentro del contexto de esta investigación es importante mencionar el uso de CeNPs y ZnNPs como absorbentes de radiación ultravioleta en formulaciones de protectores solares<sup>37</sup>. También se han usado NPs como aditivo en la fabricación de materiales poliméricos para aumentar la resistencia mecánica y resistencia a la degradación por efecto de la radiación UV<sup>38</sup>.

Por su parte, las NEsNC están compuestas de dos o más materiales. Estas se conforman por un material interno llamado núcleo y uno externo llamado coraza, pueden exhibir una amplia gama de geometrías, diferentes tamaños, formas de núcleo y espesores de coraza, además pueden comprender múltiples núcleos y pueden diferir en cristalinidad y morfología superficial (figura 2.1).

Al igual que las NPs simples (figura 2.2), las NEsNC han despertado el interés de la comunidad científica por su potencial uso como catalizadores de reacciones químicas de hidrogenación, reducción química selectiva y reducción de compuestos orgánicos<sup>39</sup>, pero también por su utilidad como sensores de gas, tales como los basados en NEsNC de CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub><sup>40</sup>.



**Figura 2.1.** Las NEsNC pueden exhibir una amplia variedad de geometrías (a) desde esféricas a tubulares, diferentes tamaños y formas del núcleo y espesores de la coraza, con su respectiva funcionalización (b)<sup>41</sup>.



**Figura 2.2.** Aplicaciones de NEsNC en distintas área tecnológicas<sup>39</sup>.

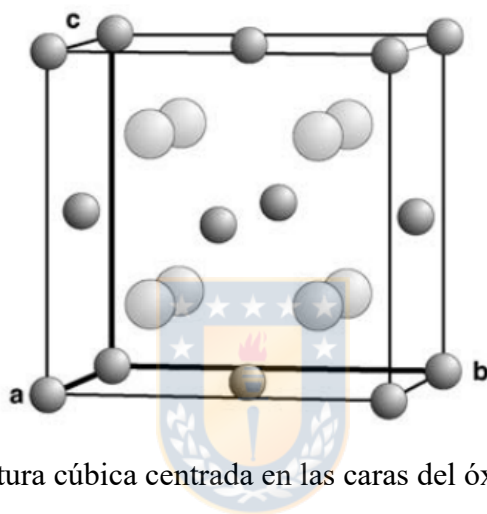
Los métodos comúnmente utilizados para sintetizar las NEsNC son los mismos que usualmente se ocupan para sintetizar NPs solas, estos son: Coprecipitación, ultrasonido, sol-gel, solvotermal-hidrotermal, entre otros<sup>31,32,39</sup>.

A continuación, se definen cada uno de los materiales utilizados en la obtención de CeNPs, ZnNPs y NEsNC, sus métodos de obtención y las variables que afectan dichas reacciones.

## 2.2. Óxido de cerio, CeO<sub>2</sub>

### 2.2.1. Estructura, propiedades y aplicaciones

El CeO<sub>2</sub> (IV) es un óxido de un elemento de la familia de los lantánidos, llamados también comúnmente tierras raras. Está conformado por dos átomos de oxígeno enlazados con un átomo de cerio, es de color pálido amarillo, tiene estructura cristalina cubica centrada en las caras como se muestra en la figura 2.3, su punto de fusión es de 2750 K y su densidad es 7.215 g/cm<sup>3</sup> <sup>42</sup>.



**Figura 2.3.** Estructura cúbica centrada en las caras del óxido de cerio (IV) <sup>43</sup>.

Este material es de gran importancia tecnológica, ya que sus aplicaciones comprenden catalizadores, sensores, recubrimientos, absorción de radiación ultravioleta, celdas de combustible en estado sólido, refuerzo de polímeros, entre otros <sup>26,44,45</sup>.

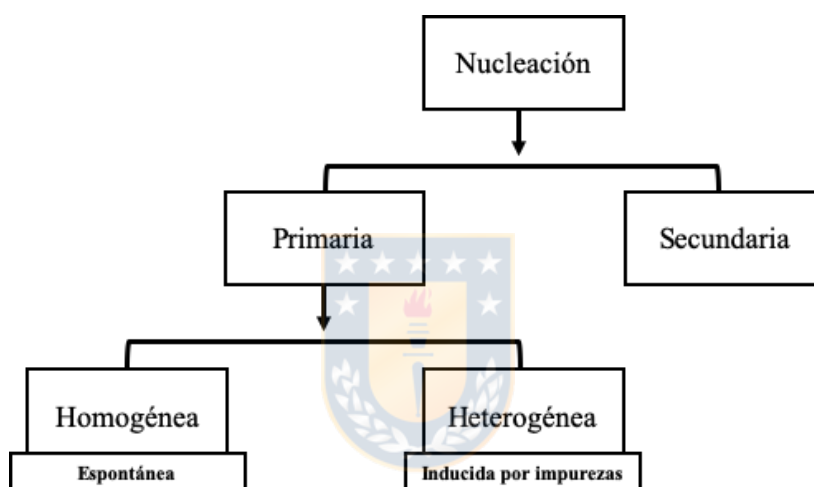
### 2.2.2. Síntesis mediante coprecipitación química

La coprecipitación es una de las técnicas más ampliamente usadas para la síntesis de NPs, ya que tiene la ventaja de obtener partículas ultra finas a escalas relativamente altas<sup>46</sup>. Se define como una cristalización rápida, que implica un proceso irreversible, ya que los productos son insolubles en el medio en que se lleva a cabo la reacción. Otra característica fundamental de este método es que en general la cristalización se lleva a cabo en condiciones de supersaturación, lo que resulta en la formación de un gran número de núcleos o cristales



primarios. Las etapas de este método son la nucleación o cristalización, seguida de una etapa de crecimiento y finalmente, una etapa de aglomeración y envejecimiento<sup>46</sup>.

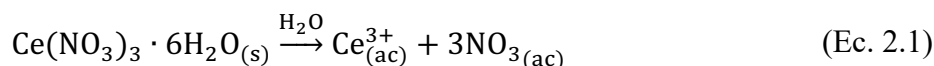
La coprecipitación de las CeNPs corresponde a una nucleación heterogénea, ya que eliminar completamente la presencia de impurezas durante la síntesis es prácticamente imposible. Los tipos de nucleación según Mullin y col.<sup>46</sup> se dividen en primaria y secundaria. La primaria a su vez se divide en homogénea, que es espontánea en una solución supersaturada y heterogénea si hay presencia de impurezas. La Secundaria está inducida principalmente por los cristales del material que van a precipitar<sup>47</sup>. En la figura 2.4. se resumen los tipos de nucleación.



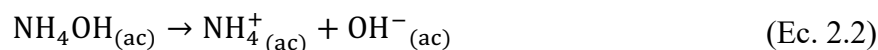
**Figura 2.4.** Tipos de nucleación.

Si se considera utilizar bases reductoras débiles o fuertes, se tienen las siguientes reacciones: Para una precipitación usando una base débil, la secuencia del proceso está representado en las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3<sup>47</sup>:

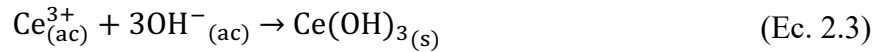
- i) Disolución de la sal de cerio



- ii) Disolución del hidróxido de amonio

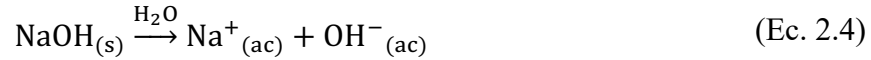


- iii) Precipitación del hidróxido

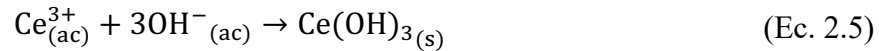


Para una base fuerte e.g. NaOH el proceso se resume en las ecuaciones 2.4 y 2.5.

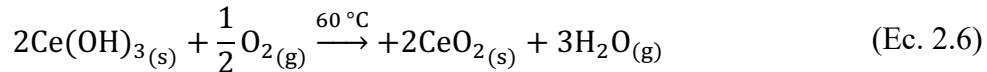
iv) Disolución del hidróxido de sodio



v) Precipitación del hidróxido



El óxido de cerio resultante se obtiene descomponiendo térmicamente el hidróxido de cerio según la reacción en la ecuación 2.6 <sup>48</sup>.



Por otra parte, la concentración de iones hidroxilo está relacionada con la concentración del precursor de cerio a una razón de 3:1. Se observa que la supersaturación aumenta exponencialmente en función de la concentración de iones hidroxilo, manteniendo las demás variables constantes como se muestra en la ecuación 2.7 <sup>47</sup>.

$$S = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3}{K_{\text{SP}}} \propto [\text{OH}^{-}]^3 \quad (\text{Ec. 2.7})$$

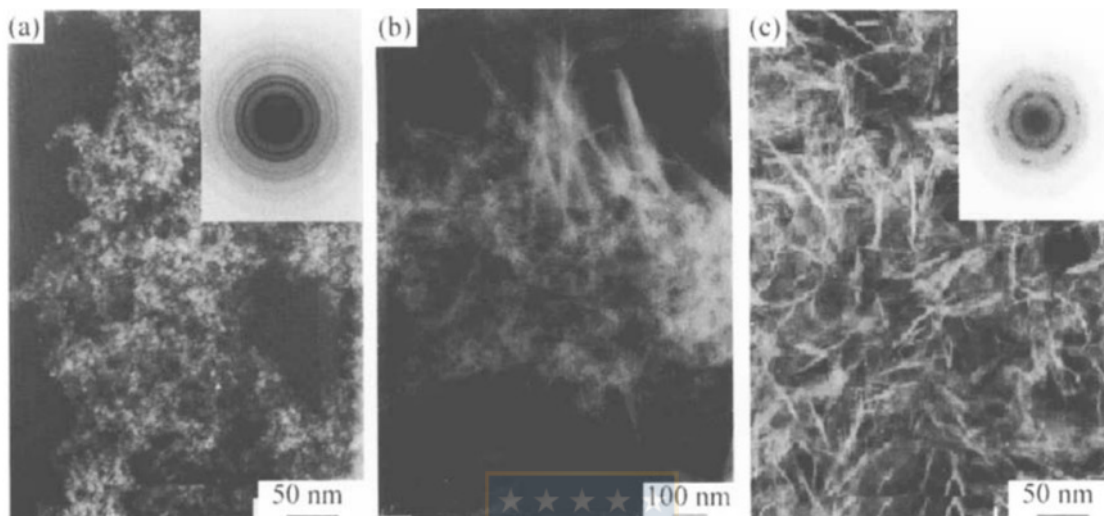
Donde S es la supersaturación,  $K_{\text{SP}}$  es la constante de producto de solubilidad a 25°C. Por lo tanto, al aumentar el valor del pH, se espera que disminuya el radio crítico de las partículas que se forman (ecuación 2.8), ya que aumentaría el valor de S.

$$r^* = \frac{2v\gamma}{kT \ln(S)} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Donde v es el volumen molecular del  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\gamma$  es la energía interfacial, k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Lo anterior es válido para una mezcla perfectamente homogénea.

En el trabajo de Yan y col. <sup>49</sup> se estudió el efecto del pH durante la síntesis de CeNPs mediante coprecipitación. Se encontró que el valor del pH durante la síntesis tiene un fuerte impacto en la morfología final de las NEs del  $\text{CeO}_2$ ; para síntesis en condiciones acidas se obtuvieron

partículas de 10 nm con morfología esférica. Para una síntesis llevada en un medio neutro resulto en una combinación de partículas esféricas y tipo bastón, mientras que para una síntesis en medio alcalino la morfología fue de bastones con una relación de diámetro a longitud de 1:10. Lo anterior se puede observar en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** NEs de óxido de cerio sintetizadas a distintos pH. (a) medio ácido pH 4, (b) medio neutro, (c) medio alcalino pH 10<sup>49</sup>.

De la ecuación N° 7, también se puede inferir que la concentración de los precursores del óxido de cerio tiene efectos sobre el radio crítico del cristal que se va a formar:

$$S = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{K_{\text{SP}}} \propto [\text{Ce}^{3+}] \quad (\text{Ec. 2.9})$$

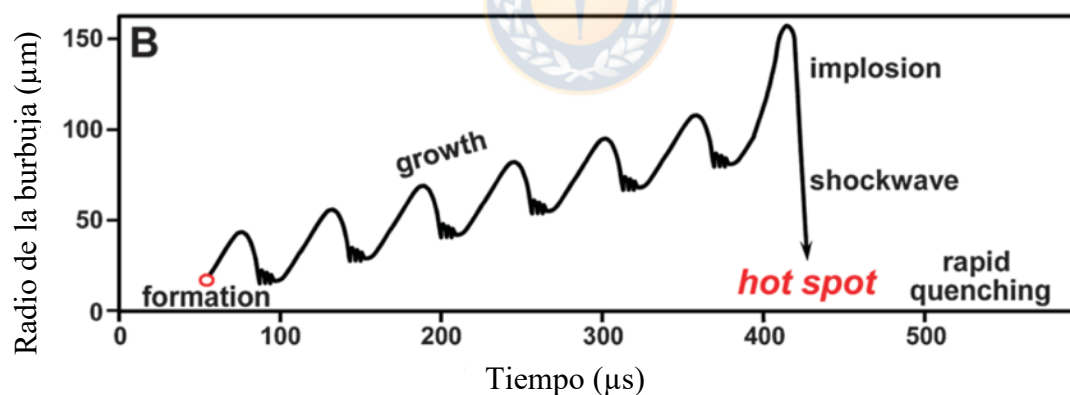
Por la tanto existe una dependencia de la saturación con la concentración inicial de precursor del óxido de cerio, con la cual se espera que disminuya el tamaño final de las NPs, ya que mantienen una relación inversamente proporcional (ecuación 2.8). Bajo condiciones de síntesis iguales no existen diferencias morfológicas para partículas de óxido de cerio obtenidas de distintos precursores, tal como se muestra en la investigación de Chang et al.<sup>50</sup> donde se obtiene óxido de cerio a partir de nitrato amonio de cerio, con cerio en estado de oxidación 4+ y nitrato de amonio con estado de oxidación 3+.

Chang et al.<sup>50</sup> también estudió las diferencias morfológicas de síntesis de óxido de cerio en condición isotérmicas y no isotérmicas en dos etapas. Se encontró que los precipitados iniciales tenían morfología acicular a 90 °C y morfología esférica a 0 °C. También se

encontró que se pueden obtener morfologías esféricas ya sea en condiciones isotérmicas y no isotérmicas, no así las morfologías aciculares, las cuales solo estaban presentes bajo síntesis no isotérmicas con precipitación a altas temperaturas y envejecimiento a bajas temperaturas.

### 2.2.3. Síntesis mediante ultrasonido

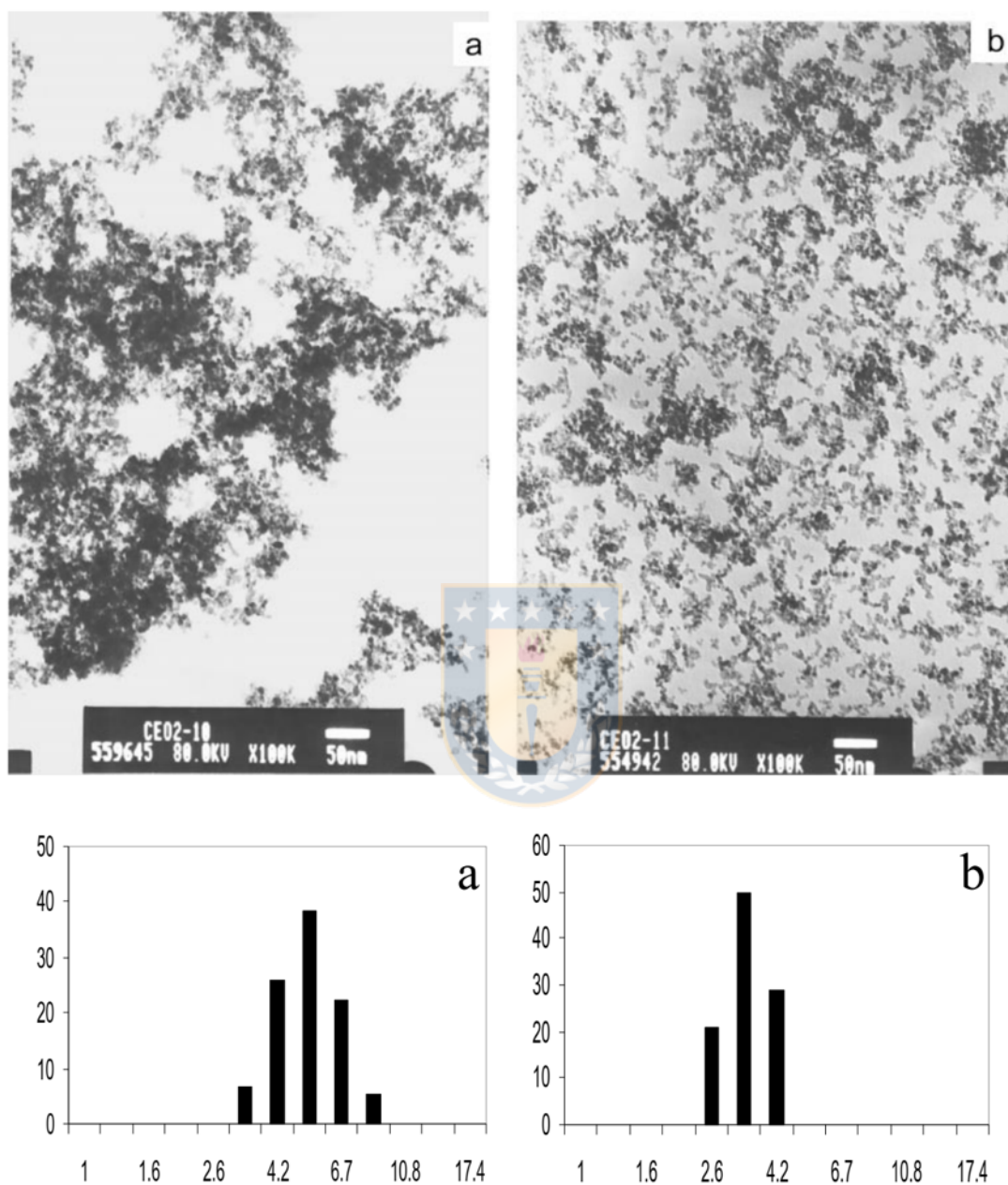
En contraparte a los métodos químicos de síntesis, la adición de energía mecánica para asistir una síntesis de NPs ha cobrado relevancia en el último tiempo. Las ondas de ultrasonido tienen frecuencias típicas en el rango de 20 kHz a 15 MHz. Las interacciones de estas ondas con los reactivos no son directas sino mediante un fenómeno llamado cavitación, es decir, la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas dentro del fluido. Estas burbujas se originan en “impurezas” existentes en el fluido, las cuales oscilan con el campo sonoro aplicado como se ejemplifica en la figura 2.6. El colapso de estas burbujas es cuasi adiabático en sus etapas finales lo que genera condiciones extremas. Esto permite la síntesis de materiales a temperatura ambiente que de otra manera requerirían condiciones de tiempo o temperatura mucho más grandes<sup>51</sup>.



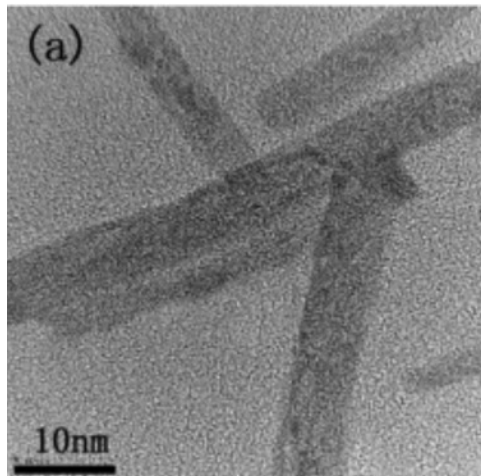
**Figura 2.6.** Esquema de cavitación. Formación, crecimiento y colapso de una burbuja en un fluido <sup>51</sup>.

Diversos autores han reportado la síntesis exitosa de CeNPs mediante este método. Yin y col. encontraron que la adición de Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y azodicarboamina produjeron una reducción del tamaño de partícula medio en la síntesis de CeNPs mediante ultrasonido <sup>52</sup>, lo que se puede observar en la figura 2.7. Dengsong y col. obtuvieron nano bastones, como se puede observar en la figura 2.8 <sup>53</sup>. Pinjari y col. encontraron que en

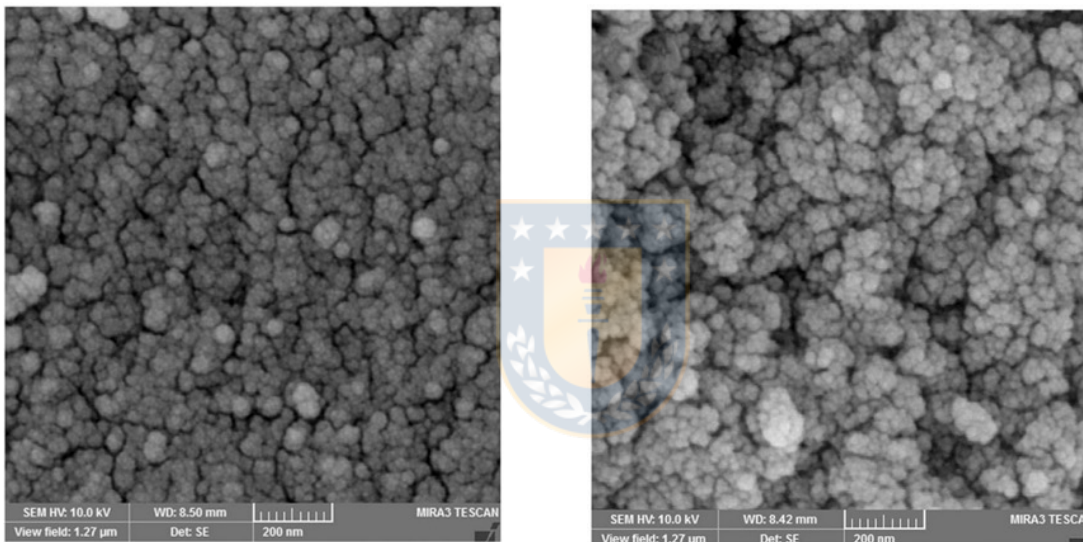
comparación a los métodos tradicionales, la síntesis de CeNPs mediante ultrasonido resultó en un ahorro de energía y tiempo<sup>54</sup>.



**Figura 2.7.** Imágenes MET de CeNPs junto a la distribución de tamaño preparadas con TMAOH como aditivo a distintas relaciones molares de  $\text{Ce}(\text{NO}_2)_3/\text{AZO}/\text{TMAOH}$ . (a) 1:1:0.25 (b) 1:1:1<sup>52</sup>.



**Figura 2.8.** Nano bastones sintetizados mediante el método sonoquímico <sup>55</sup>.



**Figura 2.9.** Imágenes MEB de CeNPs sintetizadas mediante el método sonoquímico y distintas relaciones de etilendiamina a hidracina. (a) 3:1, (b) 1:2.

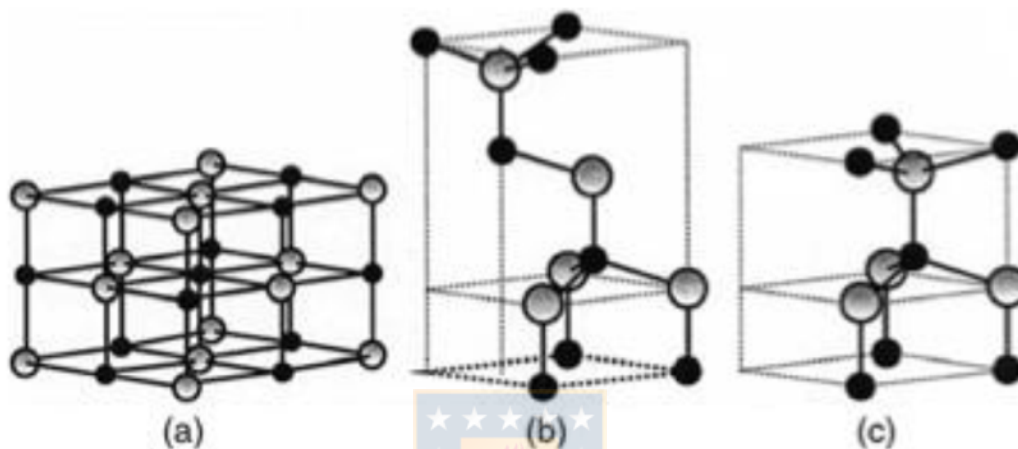
Por el contrario, en el trabajo de Vatanparast y col. se encontró una relación entre la concentración de etilendiamina e hidrazina y el tamaño de partícula, en donde se aumentaba y reducía su uniformidad. Lo anterior se puede observar en la figura 2.9 <sup>55</sup>.

## 2.3. Óxido de zinc, ZnO

### 2.3.1. Estructura, propiedades y aplicaciones

El óxido de zinc (ZnO) han sido un tema de investigación relevante debido a sus aplicaciones en electrónica y óptica, además de sus buenas propiedades piezoeléctricas y de absorción de radiación ultravioleta <sup>56</sup>.

El ZnO compuesto por un átomo de oxígeno enlazado a un átomo de zinc, distribuido espacialmente en una estructura tetraédrica. Su punto de fusión es de 2248 K y tiene una densidad de  $5.606 \text{ g/cm}^3$ <sup>57</sup>. Existen tres estructuras cristalinas conocidas para el ZnO; wurtzita hexagonal, zinc blenda cúbica y cúbica (similar al ordenamiento del cloruro de sodio), las que se muestran en la figura 2.10<sup>58</sup>.



**Figura 2.10.** Estructuras del óxido de zinc. (a) cúbica, (b) tipo zinc blenda, (c) wurtzita hexagonal<sup>58</sup>.

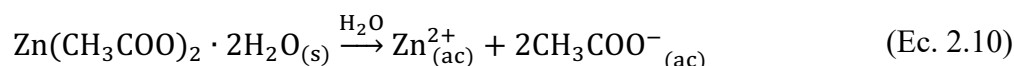
El ZnO es utilizado en un amplio rango de aplicaciones. En la industria electrónica es usado en sensores, LEDs, dispositivos de memoria y transistores<sup>59,60</sup>. En la industria de los cerámicos es usado como material de alta estabilidad térmica y como aditivo en cemento para mejorar la resistencia al agua<sup>59</sup>. En polímeros, se ha utilizado como refuerzo para mejorar sus propiedades mecánicas<sup>58</sup> y como agente protector de radiación UV. En productos cosméticos se ha usado como filtros solar<sup>56</sup> y en la industria de tratamientos de residuos orgánicos, como absorbente del sulfuro de hidrógeno para la reducción de bacterias<sup>61</sup>.

### 2.3.2. Síntesis mediante coprecipitación química

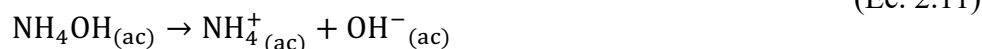
Este método es a menudo el más ampliamente utilizado debido a su simplicidad y rapidez de reacción. Variando condiciones tales como pH y temperatura de reacción, se pueden modificar el tamaño y morfología de las partículas.

El proceso de precipitación de las partículas se realiza a partir de un precursor, como el acetato de zinc y utiliza un agente reductor para formar precipitados. Las reacciones que ocurren son representadas en las siguientes ecuaciones <sup>47</sup>:

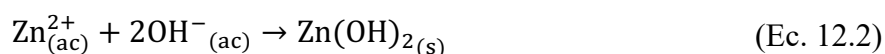
i) Disolución del precursor de zinc y una base débil



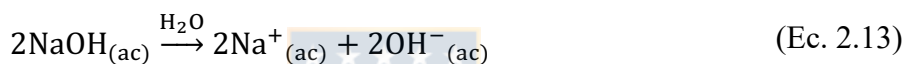
ii) Disolución del hidróxido de amonio



iii) Precipitación del hidróxido



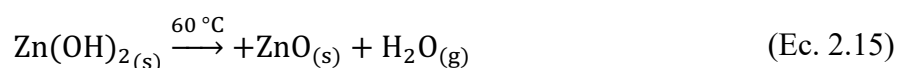
iv) Para una base fuerte, tal como el hidróxido de sodio



v) Precipitación del hidróxido



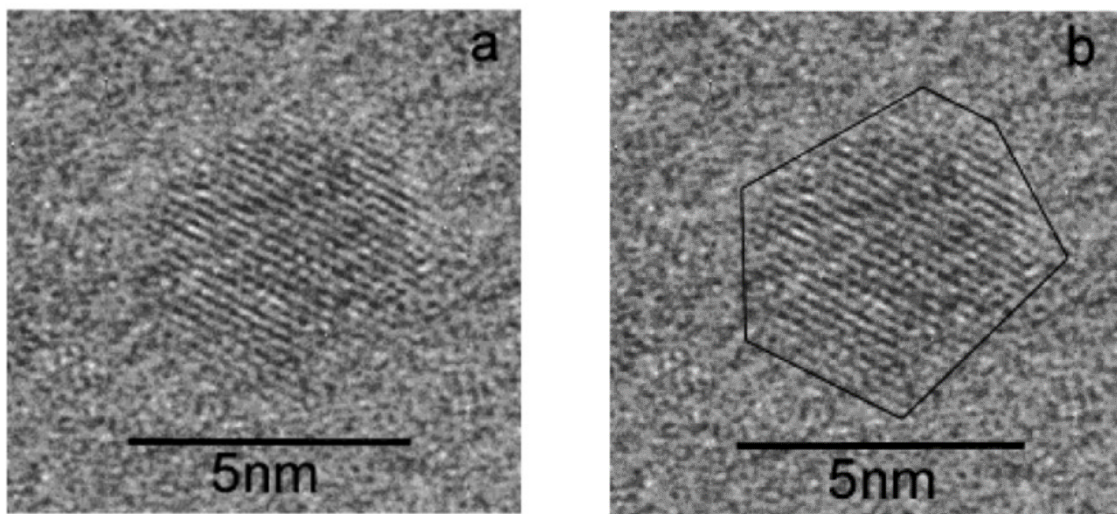
Para obtener el óxido de zinc final, el hidróxido de zinc fue descompuesto térmicamente según la reacción que se muestra en la ecuación 2.15 <sup>62</sup>.



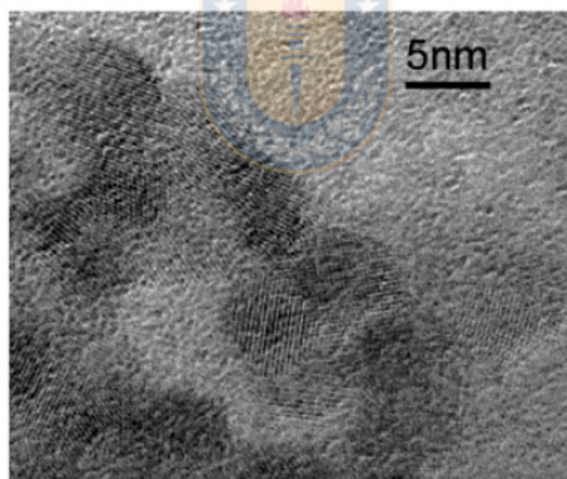
Hu y col. <sup>63</sup> estudiaron cómo el anión del precursor afecta el crecimiento de las partículas, utilizando tres tipos de sales de óxido de zinc, como precursores: Acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), bromuro de zinc ( $\text{ZnBr}_2$ ) y perclorato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Estos fueron reducidos con hidróxido de sodio en 2-propanol como solvente a 65°C. El objetivo de este trabajo fue discutir los efectos de los aniones acetato, bromuro y perclorato durante la nucleación. Las partículas de ZnO resultaron con morfología esférica irregulares para el bromuro como se muestra en la figura 2.11 a esféricas facetadas para el acetato como se muestra en la figura 2.12. El perclorato produjo morfologías elongadas irregulares como se puede observar en la figura 2.13. De estos resultados Hu y col.



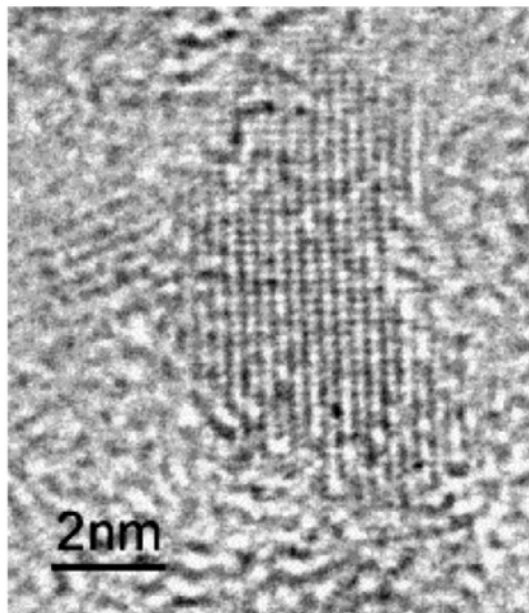
mostraron el efecto directo en el crecimiento secundario de las partículas. Estas diferencias se explican por la capacidad que tienen los aniones de adsorberse en las superficies<sup>63</sup>.



**Figura 2.11.** (a) Imagen MET de alta resolución de ZnNPs sintetizadas con bromuro zinc a 55° C por 8.5 horas. (b) imagen de (a) mostrando el perímetro de la partícula<sup>63</sup>.



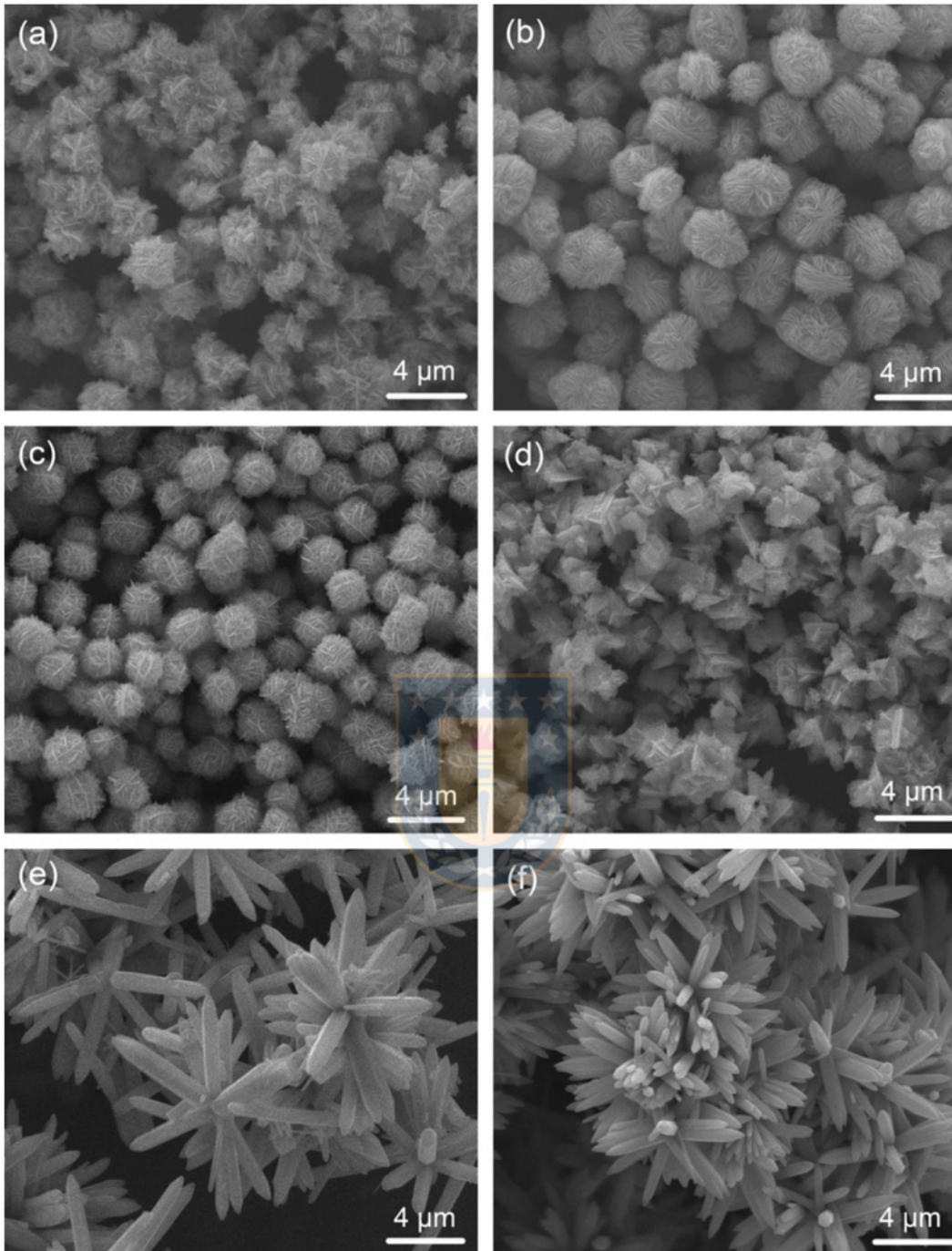
**Figura 2.12.** Imagen MET de alta resolución de ZnNPs sintetizadas con acetato de zinc a 55° C por 8.5 horas<sup>63</sup>.



**Figura 2.13.** Imagen MET de alta resolución de ZnNPs sintetizadas con perclorato de zinc a 55° C por 40 minutos<sup>63</sup>.

El efecto del pH dentro de la coprecipitación es considerado uno de los factores más importantes. Por ejemplo, durante una coprecipitación la carga de un óxido o hidróxido es dependiente del pH de la solución. A pH bajos la superficie del hidróxido adsorbe protones para producir un complejo cargado positivamente, mientras que a valores altos de pH conduce a la pérdida de protones para producir complejos cargados negativamente. Son estos complejos en solución los que finalmente actúan como precursores de las partículas, por lo que son considerados muy relevantes para la morfología final del óxido de zinc<sup>64</sup>.

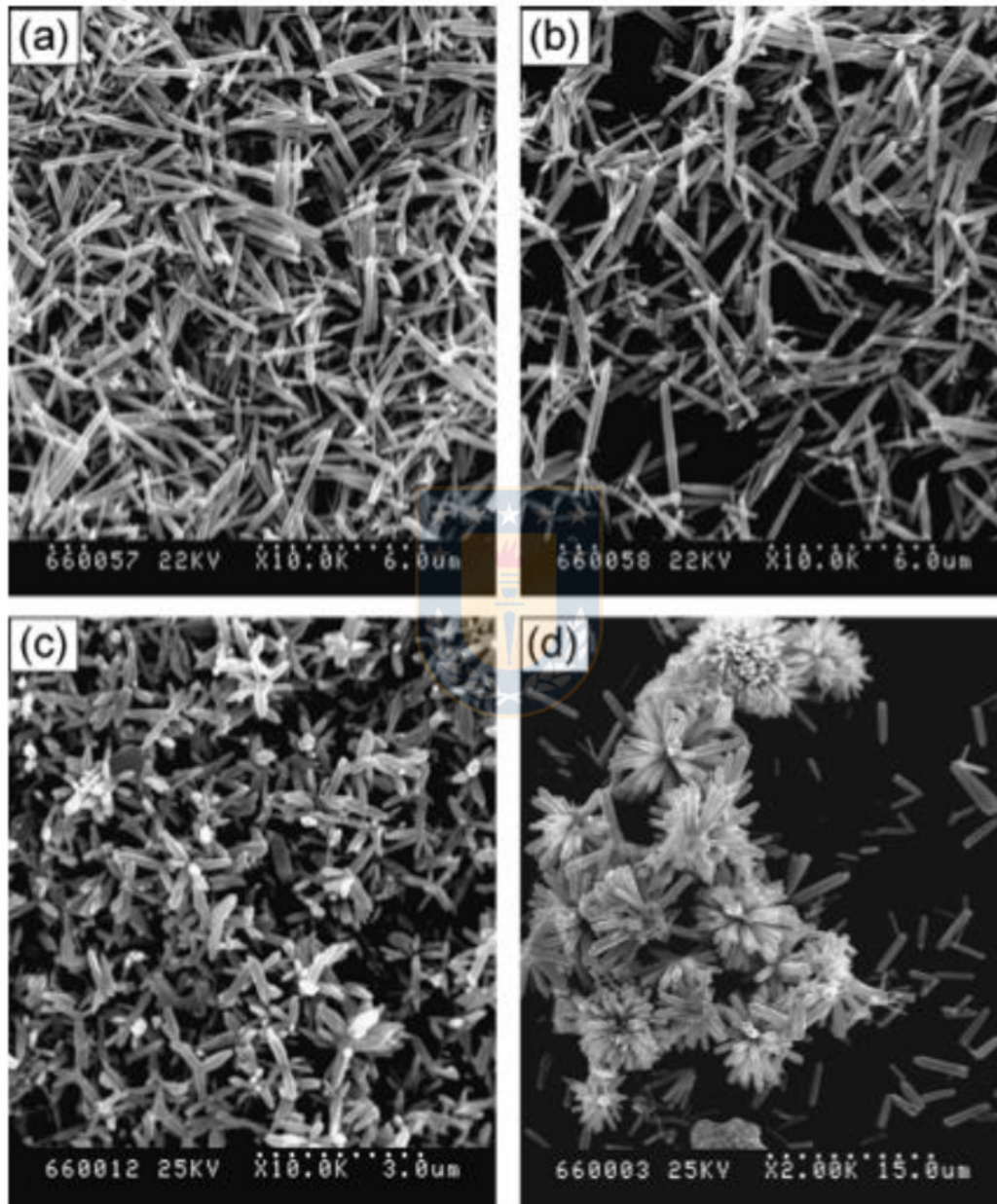
Xu y col.<sup>65</sup> también estudiaron el efecto del pH durante la precipitación usando  $Zn(NO_3)_2$  y NaOH. Se reportaron diferencias morfológicas significativas como se puede observar en la figura 2.14. Esto se explica por la adsorción de los iones hidróxido en la superficie durante el crecimiento cristalino.



**Figura 2.14.** Imágenes MEB de cristales de ZnO sintetizados con  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y bajo distintas concentraciones de NaOH. (a) 0.1, (b) 0.16, (c) 0.22, (d) 0.28, (e) 0.34 y (f) 0.40 todas en mol/L <sup>65</sup>.

Experimentalmente se ha reportado que el pH incide en la velocidad del crecimiento cristalino<sup>66</sup> y en las características superficiales<sup>67</sup>. A relaciones altas entre los iones zinc e hidroxilo, las velocidades de nucleación son altas, produciendo una gran cantidad de núcleos,

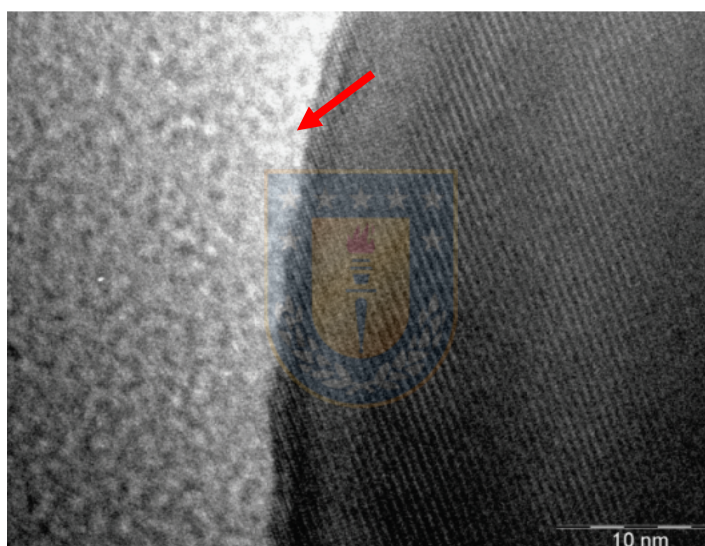
lo que lleva a un bajo crecimiento cristalino. A medida que la relación disminuye ocurre lo contrario. Li y col.<sup>66</sup> encontraron que nanobastones unidimensionales cambian su morfología a estructuras tridimensionales a medida que aumenta el pH, como se observa en la figura 2.15.



**Figura 2.15.** Imágenes MEB de los cristales de ZnO obtenidos a distintas relaciones molares (a) 1:6, (b) 1:7, (c) 1:4, (d) 1:8 <sup>66</sup>.

### 2.3.3. Síntesis mediante ultrasonido

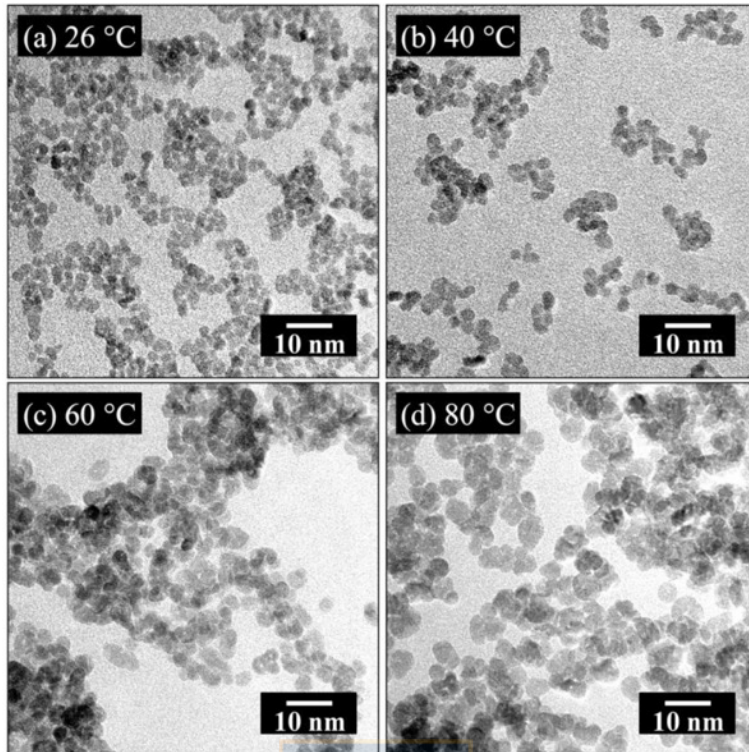
En el trabajo de Costa y col. se encontró que, en comparación a los métodos tradicionales de síntesis, el uso de ultrasonido en la síntesis de ZnNPs produce una disminución en el tamaño cristalino. Además, se observó un incremento en la diversidad morfológica de las NPs al aumentar la frecuencia de amplitud durante la síntesis. Con respecto a la variación del tiempo de síntesis a una amplitud constante, se encontró que a mayor tiempo mayores eran las diferencias morfológicas, específicamente en lo referente al espesor amorfo de las partículas, el cual aumentó de 3 nm por 10 horas a 10 nm por 17 horas, como se muestra en la figura 2.16<sup>68</sup>.



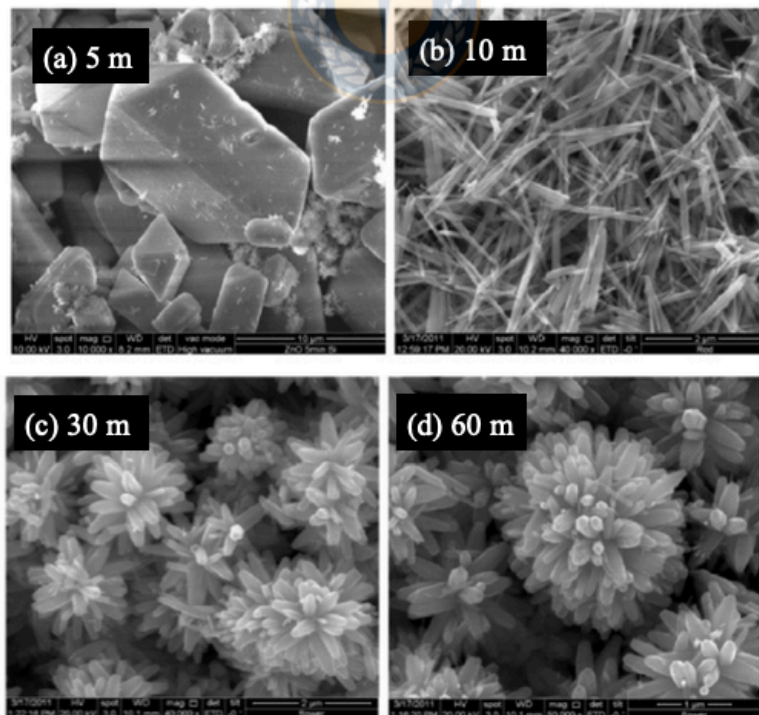
**Figura 2.16.** Capa externa de ZnO amorfo en la síntesis de ZnNPs mediante método sonoquímico<sup>68</sup>.

Pelicano y col. demostraron que el uso del método sonoquímico a partir de acetato de zinc con variación de la temperatura desde 26 a 80 °C, resulta en un incremento del tamaño medio de partícula de ZnO como se puede observar en la figura 2.17<sup>69</sup>.

En la investigación de Khorsand y col.<sup>70</sup>, se observó que NPs preparadas a partir de una solución de acetato de zinc cambian drásticamente su morfología al variar el tiempo de sonicación; inicialmente se observó una morfología tipo “partículas” de ZnO, seguida por “bastones” y finalmente por “rosetas”, tal y como se observa en la figura 2.18.



**Figura 2.17.** Imágenes de MET: variación del tamaño de partícula de ZnO al variar la temperatura mediante el método sonoquímico<sup>69</sup>.



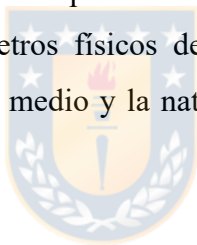
**Figura 2.18.** Imágenes de MEB: ZnNPs obtenidas a distintos tiempos de sonicación 5, 15, 30 y 60 minutos<sup>70</sup>.

## 2.4. Nanoestructuras núcleo-coraza

### 2.4.1. Estructura y variables que afectan la obtención de las NEsNC<sup>31,39</sup>

Como se dijo anteriormente las NEsNC se componen de un núcleo y una coraza, donde el núcleo debe ser seleccionado de acuerdo con el propósito de su aplicación, considerando la morfología que presenta y la distribución respectiva de su tamaño. Tanto el tamaño como la distribución de las partículas son parámetros importantes en la síntesis y aplicaciones de las NPs. Al aumentar el tamaño de partícula, disminuyen el área de superficie específica y el ancho de banda (*band gap*) entre las bandas de valencia y las bandas de conducción. Es por ello, que las partículas en todo el rango nanométrico (< 100 nm) no muestran las mismas propiedades. Por lo tanto, las partículas de menor tamaño con una distribución de tamaño estrecha y una menor tendencia a aglomerarse son los factores importantes para considerar a la hora de obtener una NEsNC.

Los factores mencionados anteriormente se pueden controlar mediante la selección criteriosa del medio de reacción y los parámetros físicos de esta, tales como la temperatura, la concentración del reactivo, el pH del medio y la naturaleza de la reacción, como también cualquier fuerza externa aplicada.



#### 2.4.1.1. Medio de síntesis

En el caso de la síntesis por microemulsión, la relación molar de agua a surfactante es el parámetro más importante para controlar el tamaño de las partículas y la morfología. Normalmente, al aumentar la relación molar, aumenta el tamaño de las gotas de agua, de modo que disminuye la rigidez de la capa de película de surfactante. Eso causa más nucleación intermicellar en comparación con la nucleación intramicellar. También aumenta la agregación de las partículas debido a la colisión entre las micelas inversas pobladas por NPs, o debido al intercambio intermicellar entre las micelas inversas. Finalmente, un mayor contenido de agua reduce la interacción entre los grupos funcionales de los surfactantes y las NPs, lo que implica un aumento en la aglomeración de estas últimas.

### **2.4.1.2. Efecto de la temperatura**

La temperatura es el parámetro de reacción más usado para controlar la cinética de reacción de formación de NPs. En el caso de las reacciones de precipitación, una reacción se puede dividir en tres pasos diferentes: (i) nucleación, (ii) crecimiento y (iii) aglomeración. Como resultado, el tamaño de las partículas depende de la velocidad relativa de estas tres etapas. El proceso de nucleación depende de la naturaleza de la reacción química, ya sea endotérmica o exotérmica, mientras que el proceso de crecimiento es más complicado. Depende de la naturaleza de la reacción, así como de la difusión de los átomos desde la masa hasta la superficie del núcleo.

En general, una baja temperatura es favorable para la síntesis de NEsNC. Esto se debe principalmente a la necesidad de mantener una baja tasa de formación de recubrimiento, que evitaría la formación de núcleos de coraza separados. Por otro lado, cuando se utilizan microemulsiones, una alta temperatura de reacción conduce a una menor densidad de adsorción del agente tensoactivo en la superficie del núcleo.

### **2.4.1.3. Efecto de la concentración de reactivo**

La concentración de reactivo es otro parámetro importante para el control del tamaño del núcleo o del grosor de la coraza. El establecimiento del equilibrio de reacción y el tamaño de partícula final probablemente consisten en dos pasos:

- (i) reacción entre los reactivos para formar núcleos y
- (ii) colisión entre núcleos o difusión de moléculas a la superficie de los núcleos y deposición para crear un tamaño final de partícula.

El primer paso puede considerarse como el de reacción de los reactivos, que puede ser muy rápido, seguido por el paso de crecimiento. Si la velocidad de reacción es rápida, el resultado es que el tamaño de partícula final depende totalmente del proceso de crecimiento.

La formación de la coraza normalmente ocurre a través de un proceso de nucleación heterogénea. Los embriones de material de la coraza se depositan directamente sobre la superficie del núcleo y continúan la formación de núcleos y el crecimiento en la propia superficie, en lugar de formar nuevos núcleos por separado. Como resultado, una velocidad



de reacción lenta favorece la formación de un recubrimiento uniforme. Por lo tanto, una baja concentración de reactivo es más favorable para la síntesis de NEsNC.

#### **2.4.1.4. Efecto de la concentración de surfactantes**

Los surfactantes se absorben en la superficie del núcleo y generan una carga uniforme en la superficie de la partícula. Por lo tanto, es posible generar partículas de núcleo de menor tamaño, reduciendo la tendencia de aglomeración de las partículas. En consecuencia, un material de coraza con carga opuesta se depositará selectiva y uniformemente sobre la superficie del núcleo.

#### **2.4.1.5. Efecto del pH**

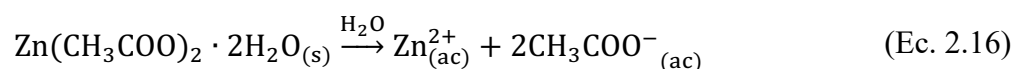
El efecto del pH sobre el tamaño de partícula depende principalmente del mecanismo de reacción involucrado. Las reacciones de reducción y precipitación se ven fuertemente afectadas por los cambios en el pH del medio. En una reacción redox, el compuesto con el mayor potencial de reducción se reduce oxidando el compuesto con el menor potencial de reducción. Por lo tanto, un pH favorable es altamente deseable para controlar la reacción.

#### **2.4.2. Síntesis mediante coprecipitación química**

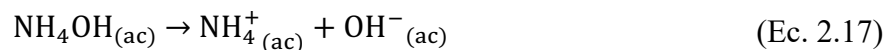
La formación del recubrimiento de óxido de zinc sobre las partículas de óxido cerio se hace mediante coprecipitación, a partir de una solución de precursor de zinc en la que están presentes las CeNPs<sup>47</sup>.

Las reacciones del proceso de precipitación del recubrimiento usando una base débil, por ej. hidróxido de amonio, se muestran en las ecuaciones 2.16 a 2.18<sup>47</sup>:

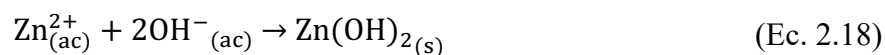
Disolución del precursor de zinc



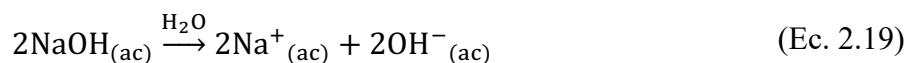
Disolución del hidróxido de amonio



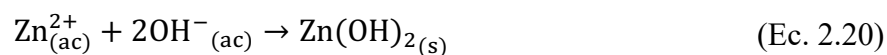
Precipitación del hidróxido



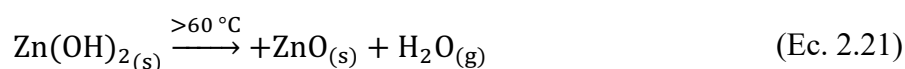
Para una base fuerte, tal como el hidróxido de sodio (ecuaciones 2.19 y 2.20)



Precipitación del hidróxido

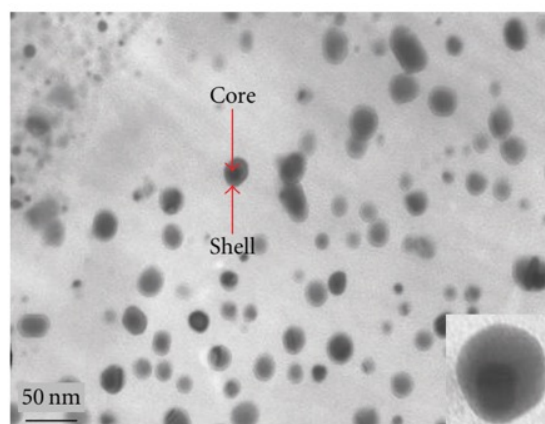


Para obtener el recubrimiento de óxido de zinc, el hidróxido de Zn debe ser descompuesto térmicamente según la reacción que se muestra en la ecuación 2.21 <sup>62</sup>.



La formación del hidróxido de zinc sobre las CeNPs, se atribuye a una nucleación heterogénea donde el óxido de cerio actúa como sustrato, disminuyendo la variación de energía libre del proceso.

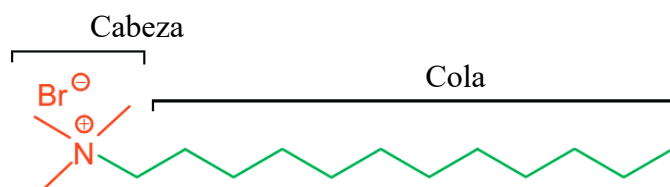
Rakgalakane y col. lograron sintetizar NEs con coraza de óxido de zinc. El CdSe-ZnO fue sintetizado por coprecipitación mediante una solución de NPs de CdSe y nitrato de amonio. La reducción se realizó con hidróxido de sodio. Las partículas resultantes se pueden observar en la figura 2.19 <sup>71</sup>.



**Figura 2.19.** NEsNC de CdSe-ZnO sintetizadas mediante coprecipitación<sup>71</sup>.

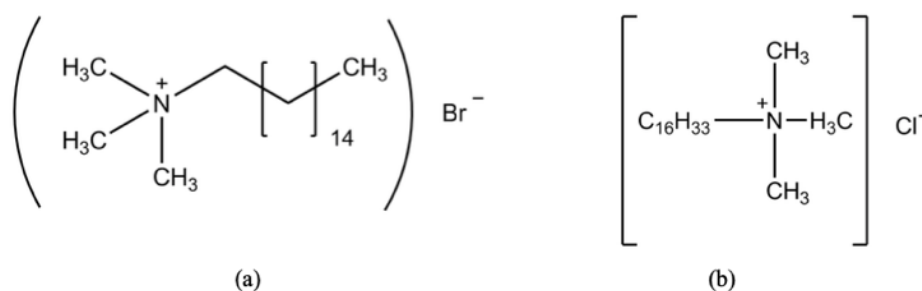
### 2.4.3. Efecto de los surfactantes

Los surfactantes son compuestos anfífilicos, es decir, son especies que poseen un extremo hidrofóbico y otro hidrófilo, como se observa en la figura 2.20. Esas moléculas se adsorben, modificando de manera significativa la superficie y las energías libres interfaciales entre dos fases que son inmiscibles<sup>72</sup>.



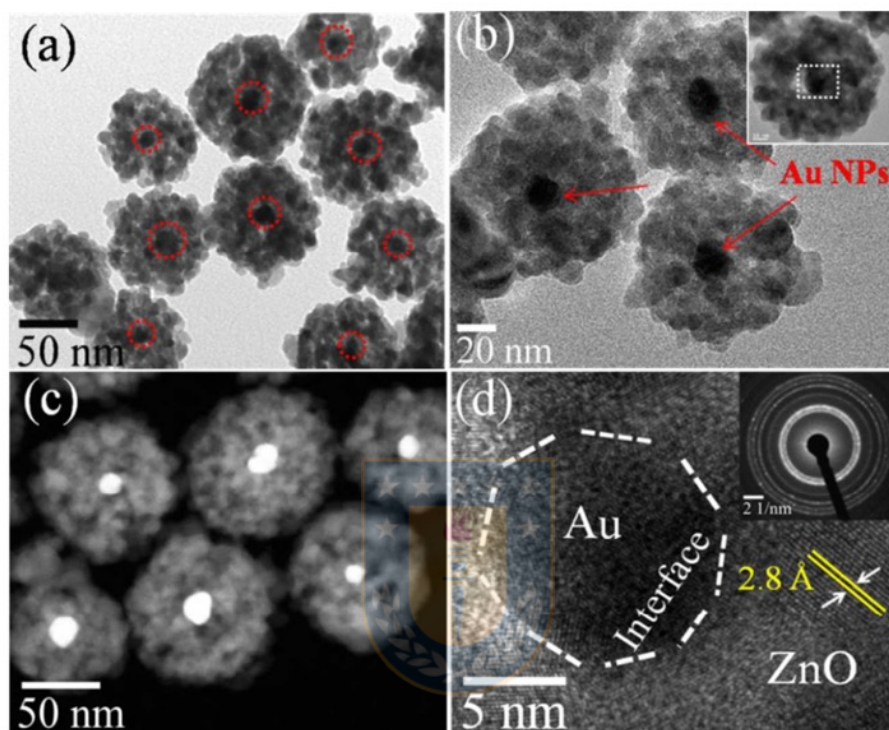
**Figura 2.20.** Representación esquemática de un surfactante. Está compuesto por la cabeza también llamada parte tensoactiva o hidrófila y la cola también llamada parte hidrofóbica<sup>73</sup>.

El grupo hidrofóbico es usualmente una cadena larga de carbono. El grupo hidrófilo, es en general un grupo iónico o altamente polar. Dependiendo de la naturaleza de los grupos hidrófilo, los surfactantes se clasifican en (i) aniónicos: la parte tensoactiva lleva una carga negativa, (ii) catiónicos: la parte activa lleva una carga positiva, por ej. bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr), el cual está representado en la figura 2.21 (a) y Cloruro de dodeciltrimetilamonio, el cual se muestra en la figura 2.21 (b). (iii) Los zwitteriónicos tienen cargas positivas y negativas, las cuales pueden estar presentes en la porción tensoactiva. (iv) Por último en los no iónicos, la parte tensoactiva no contiene carga iónica, por ej. polietilenglicol<sup>47</sup>.

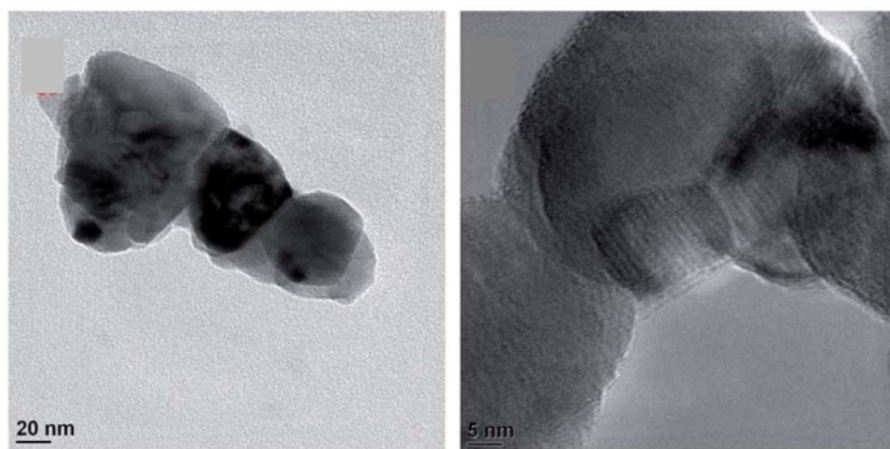


**Figura 2.21.** (a) Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr)<sup>8</sup> y (b) Cloruro de dodeciltrimetilamonio (TMAC)<sup>47</sup>.

En el trabajo de Manohar y col. se sintetizaron nano estructuras de Au-ZnO mediante coprecipitación a partir de solución de NPs de oro y nitrato de zinc asistido mediante surfactante (CTABr). El CTABr tuvo la función de ser el agente dispersante, permitiendo que las NPs actuaran como sustrato para el ZnO. Las nano estructuras NEsNC resultantes se pueden observar en la figura 2.22<sup>74</sup>.



**Figura 2.22.** Imágenes MET de campo oscuro (a, b) y campo claro (c, d) de las NEsNC de Au-ZnO después de calcinación a 500° C por 2 horas <sup>74</sup>.



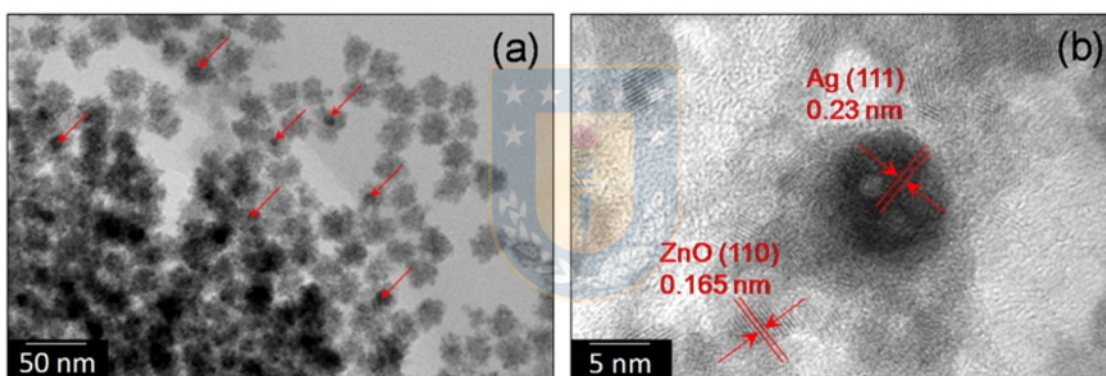
**Figura 2.23.** Imágenes MET NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO sintetizadas mediante coprecipitación asistida con surfactante<sup>62</sup>.

Selvi y col. lograron sintetizar, como etapa intermedia, NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO en su trabajo de síntesis de NEs de doble coraza de CeO<sub>2</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub> mediante coprecipitación.

En este trabajo se utilizó acetato de zinc como precursor del ZnO y el surfactante utilizado fue el cloruro de dodecil trimetil amonio (TMAC) como agente dispersante. El objetivo de su estudio fue evaluar las propiedades ópticas y magnéticas de nano estructuras (ver figura 2.23).

#### 2.4.4. Síntesis mediante ultrasonido

En la investigación de Sourav y col.<sup>75</sup> sobre las propiedades antibacterianas de NEsNC, se sintetizaron NEs de Ag-ZnO mediante el método sonoquímico a partir de nitrato de zinc. Las partículas sintetizadas se pueden observar en la figura 2.24.

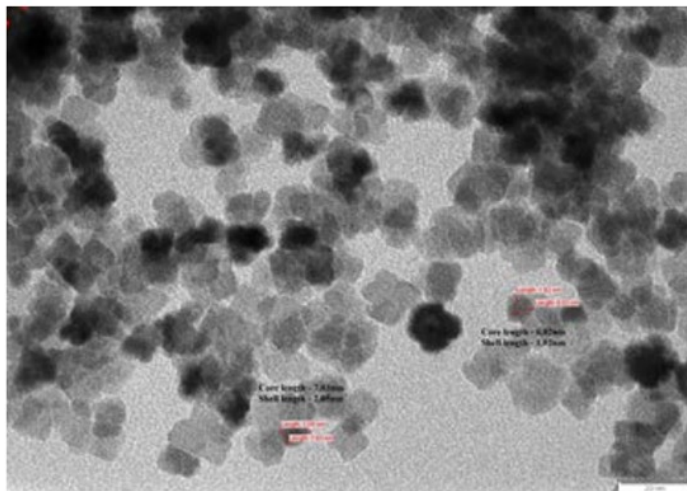


**Figura 2.24.** (a) imagen MET de las NEs Ag-ZnO sintetizadas. (b) MET de alta resolución de las nano estructuras <sup>75</sup>.

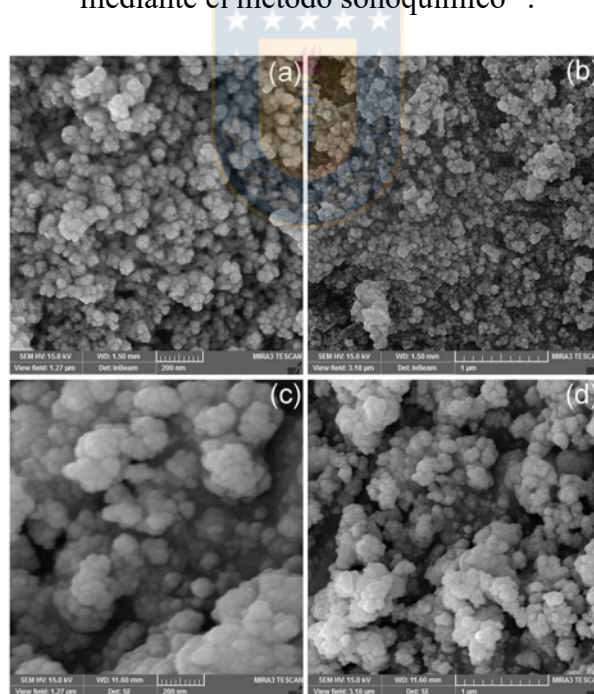
Shah y col. sintetizaron satisfactoriamente NPs de CeO<sub>2</sub>-ZnO en su investigación de fotocatalisis a partir de un precursor de acetato de zinc e hidróxido de sodio (figura 2.25). Se encontró que las NEs sintetizadas mediante ultrasonido tenían un menor diámetro promedio (26.41 nm vs 21.1 nm) y menor grado de cristalinidad (19.6% vs 24.25%) que las NEs sintetizadas por el método de coprecipitación tradicional<sup>76</sup>.

En el trabajo de Saffari y col.<sup>77</sup> se logró sintetizar NEsNC de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO mediante el método sonoquímico, a partir de una solución de NPs de óxido de hierro y acetato de zinc, para el estudio de sus propiedades fotocatalíticas. Los nanocompuestos obtenidos se pueden

observar en la figura 2.26, donde se muestra como resultado una menor aglomeración cuando la cantidad de precursor de ZnO es menor.



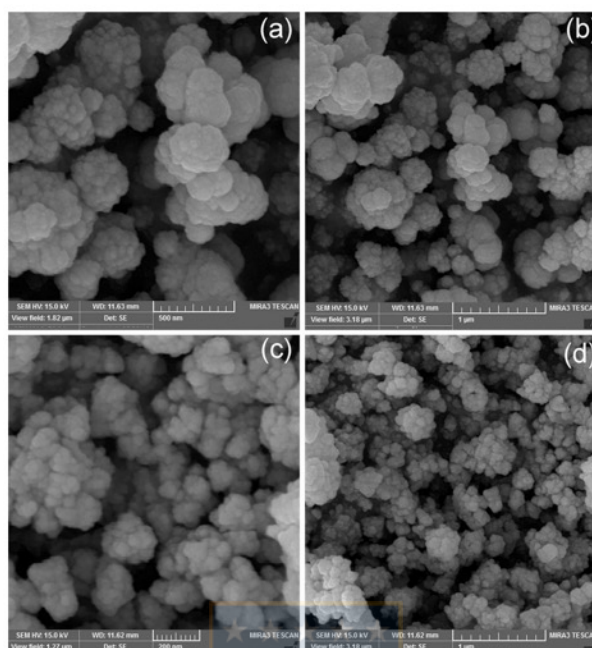
**Figura 2.25.** Imagen MET de las nanoestructuras núcleo-coraza  $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$  sintetizadas mediante el método sonoquímico<sup>76</sup>.



**Figura 2.26.** Imágenes del MEB de los nanocompuestos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ . (a), (b) 10% ZnO. (c), (d) 50% ZnO<sup>77</sup>.

Además, se estudió el efecto de la frecuencia de amplitud durante la síntesis. Como se esperaba, al aumentar la potencia desde 100 a 150 W hubo una reducción del tamaño de

partícula medio de 150-750 nm a 100-500 nm. Lo anterior se puede observar en la figura 2.27 <sup>77</sup>.



**Figura 2.27.** Imagen MEB de las NEs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO. (a), (b) 100 W. (c), (d) 150 W <sup>77</sup>.

## 2.5. Interacción de radiación con Nanopartículas

La radiación electromagnética puede interactuar con la materia de diferentes maneras, por ejemplo, la absorción de radiación electromagnética por una molécula, átomo o ion conduce a la excitación de un electrón desde un estado cuántico de menor energía a otro de mayor energía. Esta etapa se conoce como excitación electrónica y es producida por la colisión entre un fotón y una especie receptora (átomo, ion o molécula), por un proceso de transferencia de energía, descrito por la ecuación 2.22.



Donde M es la especie no excitada,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $M^*$  es la especie que ha absorbido la radiación<sup>78</sup>.

Una molécula no puede permanecer en estado electrónico excitado durante mucho tiempo, porque se encuentra en una situación muy inestable respecto de su estado basal. Para perder el exceso de energía y consecuentemente, regresar a su estado basal puede tomar diversos

caminos, que se pueden dividir en dos grupos: Procesos fotoquímicos o Procesos foto físicos. La figura 2.28 nos muestra un esquema simplificado de estos procesos.

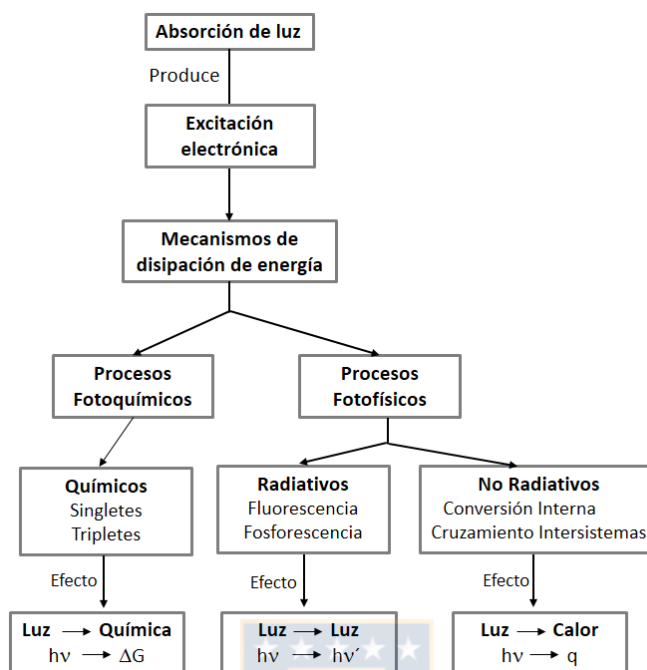


Figura 2.28. Esquema de los procesos fotoquímicos y fotofísicos.

Mediante el proceso fotoquímico la molécula se modifica o fragmenta y mediante el proceso foto físico, la molécula permanece químicamente estable, debido a que en este proceso los cambios ocurren en los estados cuánticos de las moléculas y no en su naturaleza química. Las vías foto físicas de des-excitación suelen ser muy rápidas y pueden clasificarse en:

- **Transiciones radiativas:** la molécula excitada emite radiación electromagnética para retornar al estado de menor energía. La cantidad de energía emitida es menor (de mayor longitud de onda) que la utilizada para crear el estado excitado.
- **Transiciones no radiativas:** un estado previamente excitado se convierte en otros sin emisión de energía por transferencia intramolecular de energía, sin emisión.
- **Procesos de quenching:** involucra la transferencia de energía de la molécula inicialmente excitada a otras moléculas que se encuentran en contacto con la primera, por colisiones.



En la Figura 2.29 se presenta un diagrama de Jablonski que representa las posibles transiciones en un esquema simplificado de niveles de energía, donde las transiciones se representan con flechas y los niveles vibracionales, asociados a cada estado, se representan con líneas horizontales.

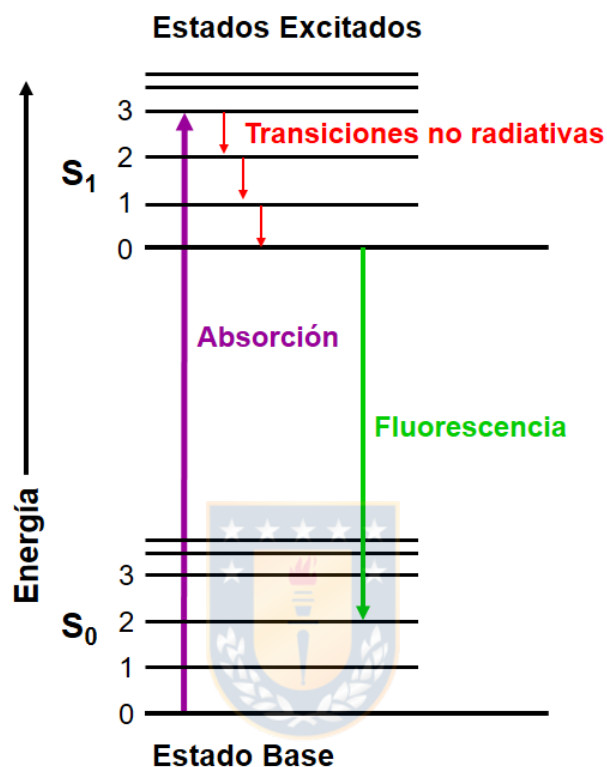


Figura 2.29. Diagrama de Jablonski.

La fluorescencia y fosforescencia son procesos en los cuales la especie es excitada por absorción de un haz de radiación electromagnética. La emisión de radiación se presenta cuando la especie excitada regresa a un estado fundamental (o basal). La fluorescencia ocurre más rápido que la fosforescencia y se completa después de 10 s a partir del tiempo de excitación. La emisión de fosforescencia tiene lugar por periodos mayores a 10 s y puede continuar durante minutos u horas después de que la radiación ha cesado.

En la industria cosmética la capacidad de absorber ciertas longitudes de onda y reemitirlas a una longitud de onda mayor (menor energía) en forma de luz o calor, es una propiedad ampliamente utilizada por los filtros solares<sup>79-81</sup>.

## **CAPITULO 3. Hipótesis y Objetivos**

En base en los antecedentes bibliográficos, se concluye que los métodos a utilizar en este trabajo doctoral son coprecipitación química y síntesis ultrasónica. Para la síntesis de las CeNPs y ZnNPs, se plantea el uso de una concentración fija de precursor, y se variará el pH en cada síntesis, utilizando dos agentes reductores fuertes, para las CeNPs y uno fuerte y otro débil, para las ZnNPs. Por otra parte, en la síntesis ultrasónica se considerará el tiempo de sonicación como variable de comparación.

Para la síntesis de NEsNC, se considerará una concentración fija de las CeNPs que actuarán como núcleo y se variará la concentración de surfactante y la concentración del precursor del material de la coraza.

### **3.1. Hipótesis**

En base a la evidencia reportada, la hipótesis que sustenta esta investigación es:

Las ZnNPs y CeNPs propuestas en esta tesis presentarán las morfologías y márgenes de tamaños estrechos y adecuados. Además, las ZnNPs y CeNPs sintetizadas serán modificadas superficialmente, lo que permitirá obtener las NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO, donde las ZnNPs actuarán como coraza y las CeNPs como núcleo. Se espera que la sinergia en estas NEs, mejore las propiedades de absorción UV, respecto a cada una de ellas por separado.

También se espera que:

- a) Las NPs sintetizadas presenten actividad antibacteriana,
- b) La incorporación de NEsNC a polímeros biodegradables mejoren sus propiedades térmicas, reológicas y capacidad de absorción de radiación UV, y
- c) La adición de NEsNC a formulaciones de protectores solares mejoren su capacidad de atenuación de radiación UV.

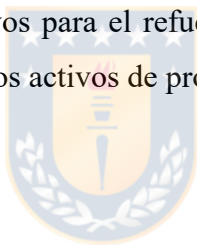
## **3.2. Objetivos**

### **3.2.1. Objetivo General**

Determinar el método de síntesis óptimo para la obtención de NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO y evaluar sus potenciales aplicaciones como absorbente de radiación UV, agente antibacteriano y aditivo para reforzamiento mecánico de polímeros.

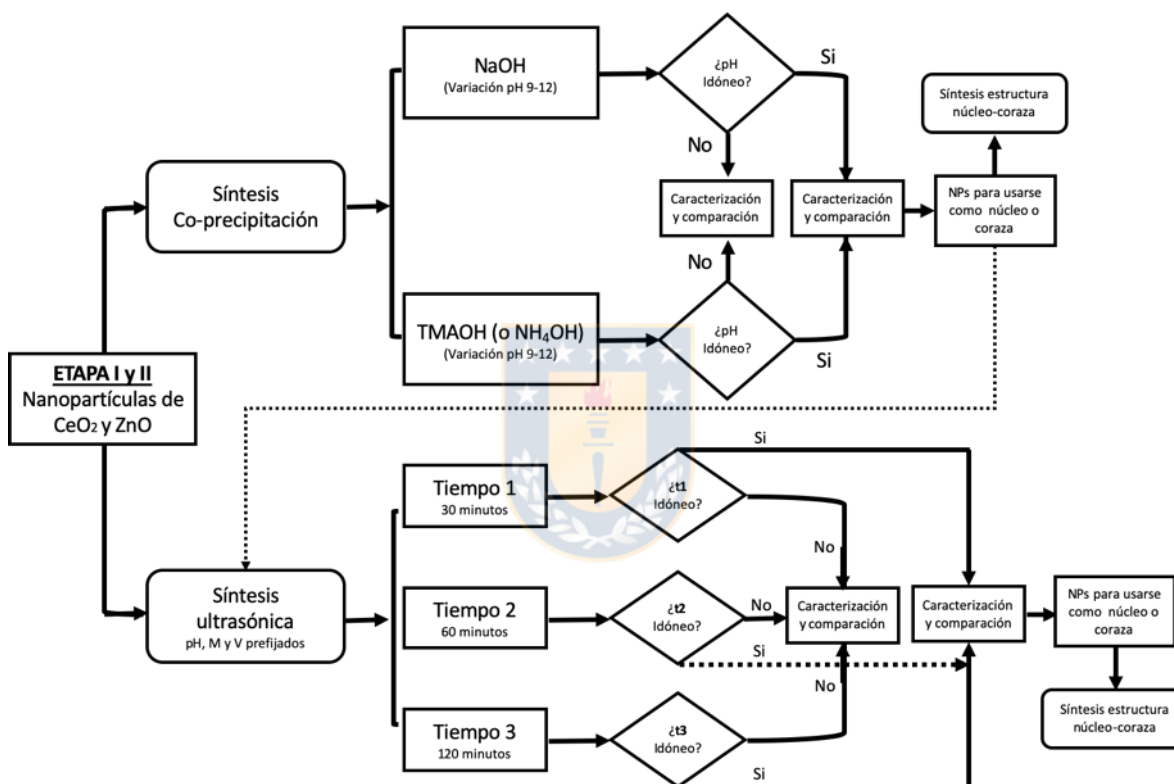
### **3.2.2. Objetivos Específicos**

- i. Evaluar el efecto del método de síntesis, coprecipitación química o síntesis ultrasónica, sobre el tamaño y morfología de las NPs y NEsNC.
- ii. Comparar el efecto del incremento del pH y la concentración de reactivos en las características de las NPs y NEsNC sintetizadas.
- iii. Establecer las potenciales aplicaciones de las NPs y NEsNC sintetizadas, como agentes antibacterianos, aditivos para el reforzamiento de propiedades ópticas del ácido poliláctico (PLA) y como filtros activos de protectores solares.



## CAPITULO 4. Metodología Experimental

La preparación de las NEsNC se efectuó en tres etapas: (i) síntesis de las CeNPs, que actuarían como núcleo; (ii) síntesis de las ZnNPs y su estudio de la forma de nucleación en la formación de la coraza de las NEs; (iii) síntesis de las NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO. Por último, se evaluaron algunas posibles aplicaciones de los materiales sintetizados. Cada una de estas etapas se describen con mayor detalle en los subcapítulos siguientes.

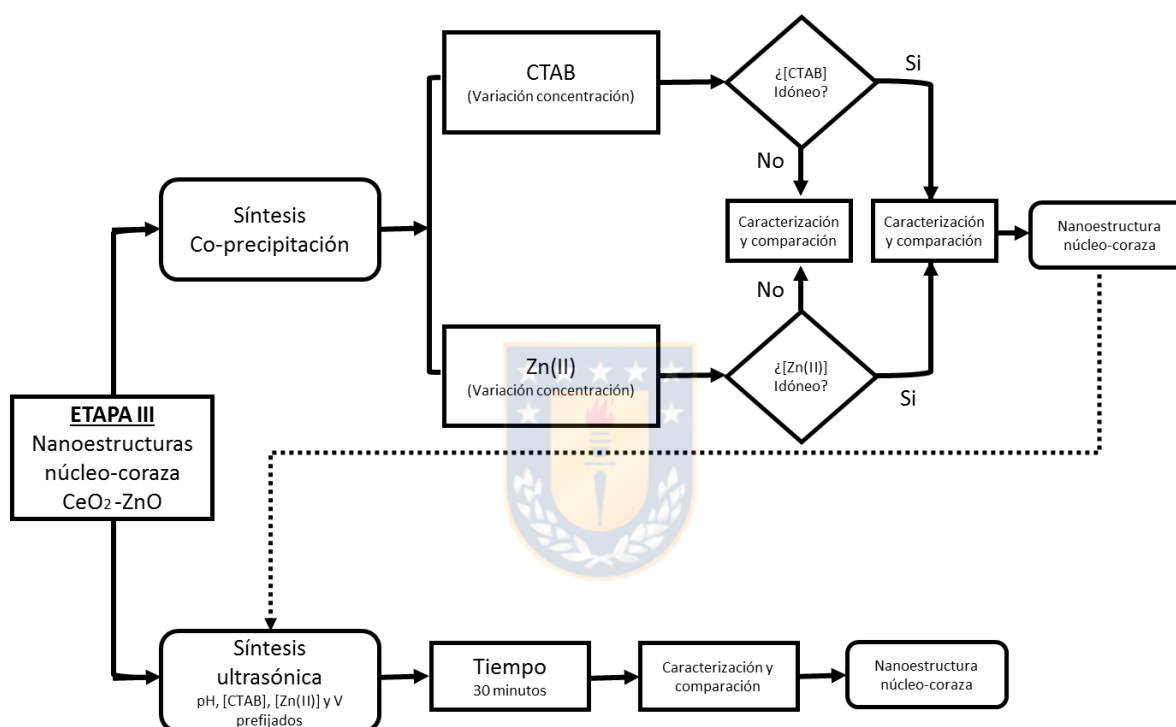


**Figura 4.1.** Etapas necesarias para la obtención de CeNPs y ZnNPs. Etapa 1: síntesis de CeO<sub>2</sub> (utilizando NaOH y TMAOH). Etapa 2: síntesis de ZnO (utilizando NaOH y NH<sub>4</sub>OH).

En la figura 4.1 se ilustra un diagrama de flujo utilizado para la síntesis de CeO<sub>2</sub> y ZnO, donde se utilizaron dos métodos para la obtención de estos materiales: (i) síntesis por coprecipitación, y (ii) síntesis ultrasónica; en el primer caso las variables de estudio fueron la naturaleza del agente reductor y la variación del pH; en el segundo caso la variable estudiada fue el incremento del tiempo de sonicación, manteniendo el pH, el volumen y la

concentración de precursores constante. Los resultados de cada síntesis se detallan en los capítulos 5 y 6 respectivamente.

El esquema general utilizado para la síntesis de NEsNC se muestra en la figura 4.2. En este se detalla la utilización de diferentes concentraciones de surfactante catiónico y distintas concentraciones de precursores de  $Zn^{2+}$ . A su vez, se realizaron pruebas con el fin de obtener este tipo de NEs a través de síntesis ultrasónica, estos resultados se discuten en profundidad en capítulo 7.



**Figura 4.2.** Etapas necesarias para la obtención de NEsNC de  $CeO_2-ZnO$ .

#### 4.1. Materiales y Reactivos

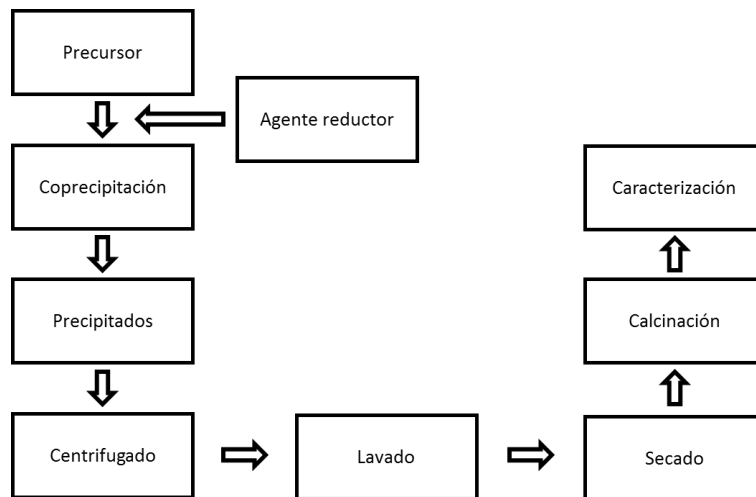
Todos los reactivos utilizados en este trabajo experimental están listados en la tabla 4.1, todos ellos son reactivos de alta pureza y se usaron sin purificación adicional.

**Tabla 4.1.** Reactivos utilizados en tesis doctoral.

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Pureza	Proveedor
Nitrato de cerio hexahidratado			Sigma
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	434.23	99%	Aldrich
Dispersión acuosa de nanopartículas de			Sigma
CeO <sub>2</sub> (10% de riqueza)	---	25%	Aldrich
Acetato de zinc dihidratado			Sigma
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	219.51	99%	Aldrich
Hidróxido de sodio			Sigma
NaOH	39.99	99%	Aldrich
Hidróxido de tretametilamonio,			Sigma
TMAOH	91.15	99%	Aldrich
Hidróxido de amonio			Sigma
NH <sub>4</sub> OH	35.05	99%	Aldrich
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio			Sigma
C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	364.45	99%	Aldrich
Polyvinylpyrrolidone			Sigma
(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	40.000	---	Aldrich
Ácido poli láctico (7001D)		---	Nature Works

#### 4.2. Síntesis mediante coprecipitación química

Estas reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, utilizando agitadores magnéticos (IKA model RCT basic), pH metro (Benchtop modelo 210) además de material básico de laboratorio. En la figura 4.3 se muestra el esquema general utilizado en las síntesis de NPs (CeO<sub>2</sub>, ZnO) y NEsNC (CeO<sub>2</sub>-ZnO) obtenidas mediante coprecipitación.



**Figura 4.3.** Esquema general utilizado en la obtención de materiales nanoestructurados mediante síntesis por coprecipitación.

Las reacciones comenzaron con la disolución del precursor bajo constante agitación magnética (concentración y volumen conocidos). Una vez homogenizados los reactivos, se procedió a añadir el agente reductor. Luego de algunas horas de agitación se obtuvieron los precipitados de interés, que luego fueron centrifugados y lavados, para posteriormente ser llevados a un proceso de secado y posterior calcinación.

#### 4.2.1. Nanopartículas de CeO<sub>2</sub> obtenidas mediante coprecipitación química

Las muestras de CeO<sub>2</sub> sintetizadas por coprecipitación se listan en la tabla 4.2. Para cada una de las reacciones, se utilizó un volumen de 100 mL de agua milliQ, luego se agregaron bajo agitación magnéticas (500 rpm), 0.868 g de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O y se mezcló durante 20 minutos para obtener una concentración molar de 20 mM. Posteriormente se añadió lentamente una cantidad suficiente del agente reductor alcalino (gota a gota), para obtener el pH de interés. Finalmente, el producto sólido se separó mediante centrifugación (12.000 rpm y 12 min) y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol. El precipitado resultante se secó durante 12 horas a 60 °C y se calcinó durante 1 hora a 550 °C. Las CeNPs fueron caracterizadas mediante las técnicas descritas en la sección 4.5 y los resultados se discuten en capítulo 5.

**Tabla 4.2.** CeNPs obtenidas a través de síntesis por coprecipitación, utilizando bases reductoras fuertes y considerando diferentes pH de trabajo.

Muestra	Precursor de CeO <sub>2</sub>	Reductor	pH	Volumen (mL)	M (mol L <sup>-1</sup> )
CTCP-9	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	TMAOH	9	100	0.2
CTCP-10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	TMAOH	10	100	0.2
CTCP-11	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	TMAOH	11	100	0.2
CTCP-12	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	TMAOH	12	100	0.2
CNCP-9	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	NaOH	9	100	0.2
CNCP-10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	NaOH	10	100	0.2
CNCP-11	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	NaOH	11	100	0.2
CNCP-12	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	NaOH	12	100	0.2

<sup>a</sup>: Hidróxido de tretametilamonio

#### 4.2.2. Nanopartículas de ZnO obtenidas mediante coprecipitación química

Las síntesis de las ZnNPs, a través de coprecipitación se listan en la tabla 4.3. Para cada una de estas síntesis, se utilizó un volumen de 100 mL de agua milliQ y se agregaron bajo agitación magnética (500 rpm) 0.876 g del precursor del ZnO [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O]. La solución se mezcló durante 20 minutos para obtener una concentración molar de 40 mM. Posteriormente, se añadió lentamente (gota a gota) una cantidad suficiente del agente reductor (se utilizó una base fuerte y otra débil para efectos de comparación), para obtener el pH de interés. Finalmente, el producto sólido se separó mediante centrifugación (12.000 rpm por 12 min) y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol. El precipitado resultante se secó durante 12 horas a 60 °C y se calcinó durante 1 hora a 250 °C. Las ZnNPs fueron caracterizadas mediante las técnicas descritas en la sección 4.5 y los resultados se discuten en el capítulo 6.



**Tabla 4.3.** ZnNPs obtenidas a través de síntesis por coprecipitación, utilizando distintos agentes reductores a diferentes pH.

Muestra	Precursor de ZnO	Reductor	pH	Volumen (mL)	M (mol L <sup>-1</sup> )
ZACP-9	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	9	100	40 mM
ZACP-10	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	10	100	40 mM
ZACP-11	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	11	100	40 mM
ZACP-12	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	12	100	40 mM
ZNCP-9	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	NaOH	9	100	40 mM
ZNCP-10	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	NaOH	10	100	40 mM
ZNCP-11	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	NaOH	11	100	40 mM
ZNCP-12	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	NaOH	12	100	40 mM

#### 4.2.3. Nanoestructuras núcleo-coraza CeO<sub>2</sub>-ZnO obtenidas mediante coprecipitación química

Inicialmente se utilizó una dispersión acuosa de CeO<sub>2</sub> comercial, material que actuaría como núcleo de estas NEsNC (Tabla 4.4). Para cada una de estas reacciones se usó una concentración fija de CeO<sub>2</sub>, equivalente a 36 mM disueltos en 50 mL de agua (milliQ), luego de homogeneizar la suspensión bajo agitación magnética constante (500 rpm), se disolvieron 3 mM de surfactante Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABr) durante 20 minutos. Luego se procedió a agregar 50 mL de una solución acuosa de 18 mM de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O. La solución resultante se mezcló durante 30 minutos, posteriormente se añadió una cantidad suficiente de NH<sub>4</sub>OH para obtener el pH de interés. Finalmente, el producto sólido se separó mediante centrifugación (12.000 rpm por 12 min) y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol. El precipitado resultante se secó durante 12 horas a 60°C y se calcinó durante 1 hora a 250 °C. Lo anterior se repitió para tres concentraciones distintas de CTABr (3, 6 y 8 mM) y tres concentraciones de Zn<sup>2+</sup> (18, 36 y 72 mM). Las NEsNC fueron caracterizadas mediante las técnicas descritas en la sección 4.6 y los resultados se discuten en capítulo 7.

Por otra parte, se trabajó en la síntesis de las NEsNC utilizando como núcleo una de las NPs sintetizadas en la sección 4.2.1 (ver tabla 4.5). Para seleccionar dicha NPs, se consideró los resultados obtenidos en capítulo 5 y el rendimiento alcanzado en su reacción (ver anexo 1).

**Tabla 4.4.** NEsNC obtenidas por coprecipitación a partir de una dispersión acuosa de CeO<sub>2</sub> comercial.

Muestra	Concentración M (mol L <sup>-1</sup> )			Agente reductor	pH
	CeO <sub>2</sub>	CTABr	Zn <sup>2+</sup>		
CSCP-1	0.036	0.003	0.018	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-2	0.036	0.003	0.036	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-3	0.036	0.003	0.072	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-4	0.036	0.006	0.018	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-5	0.036	0.006	0.036	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-6	0.036	0.006	0.072	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-7	0.036	0.009	0.018	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-8	0.036	0.009	0.036	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-9	0.036	0.009	0.072	NH <sub>4</sub> OH	9

Para cada una de estas reacciones se utilizó una concentración fija de CeO<sub>2</sub>, equivalente a 18 mM disueltos en 50 mL de agua (milliQ); luego de homogeneizar la suspensión bajo agitación magnética constante (500 rpm), se adicionó 5 mM de surfactante (CTABr) y la mezcla se agitó durante 20 minutos. Luego se procedió a agregar 50 mL de solución acuosa de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O a una concentración de 9 mM. La solución resultante se mezcló durante 30 minutos y posteriormente, se añadió una cantidad suficiente de NH<sub>4</sub>OH, para obtener el pH de interés. Finalmente, el producto sólido se separó mediante centrifugación (12.000 rpm por 12 min) y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol. El precipitado resultante se secó durante 12 horas a 60 °C y se calcinó durante 1 hora a 250 °C. Lo anterior se repitió para tres concentraciones distintas de CTABr (5, 10 y 20 mM) y precursor de Zn<sup>2+</sup> (9, 18 y 36 mM). Las NEsNC fueron caracterizadas mediante las técnicas descritas en la sección 4.5 y los resultados se discuten en el capítulo 7.

**Tabla 4.5.** NEsNC obtenidas por coprecipitación a partir de CeNPs sintetizadas en sección 4.2.1.

Muestra	Concentración M (mol L <sup>-1</sup> )			Agente reductor	pH
	CeO <sub>2</sub>	CTABr	Zn <sup>2+</sup>		
CSCP-10	0.018	0.005	0.009	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-11	0.018	0.005	0.018	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-12	0.018	0.005	0.036	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-13	0.018	0.010	0.009	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-14	0.018	0.010	0.018	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-15	0.018	0.010	0.036	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-16	0.018	0.020	0.009	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-17	0.018	0.020	0.018	NH <sub>4</sub> OH	9
CSCP-18	0.018	0.020	0.036	NH <sub>4</sub> OH	9

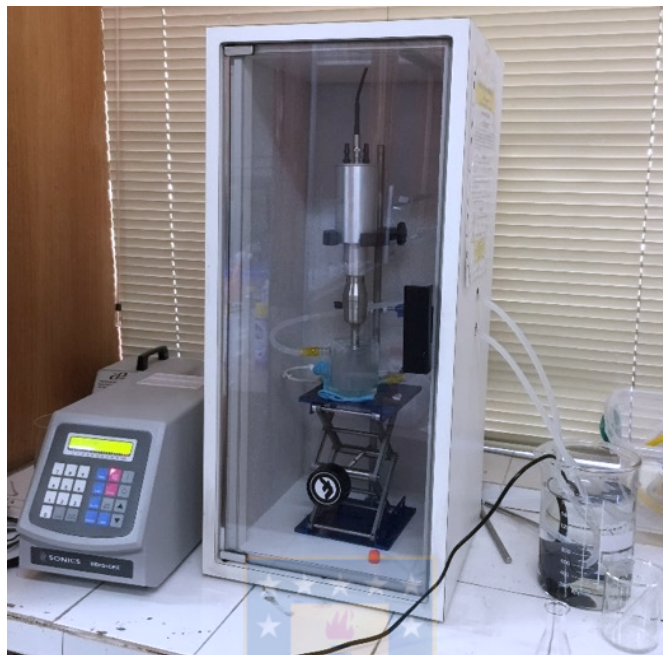
### 4.3. Síntesis mediante Ultrasonido

En estas reacciones se utilizó un reactor sonoquímico Vibra SONIC (modelo VCX 750 con 750 vatios y 20 kHz) ilustrado en la figura 4.4. Este equipo se configuró a una amplitud del 40%, con 20 segundos de pulso y 10 segundos de ciclo de relajación. Además, para mantener la temperatura constante de cada reacción, se utilizó un sistema de recirculación de agua fría a través de un vaso encamisado (*glass jacket*) que permitió mantener la temperatura de reacción constante.

Para proceder con la síntesis ultrasónica de CeNPs y ZnNPs, primero se seleccionaron las muestras más idóneas procedentes de la síntesis por coprecipitación. Una vez conocidas estas NPs, se utilizaron las variables utilizadas en su síntesis (tipo de precursor, agente reductor y pH) como variables fijas en la síntesis ultrasónica.

Al igual que en la síntesis por coprecipitación (figura 4.3), la síntesis ultrasónica de CeNPs y ZnNPs comienzan con la disolución del precursor, pero en este último caso, bajo la acción de la sonda ultrasónica. Una vez que se homogenizan los reactivos, se procede a añadir el agente reductor. Luego de los diferentes tiempos de exposición (30, 60 y 120 minutos) se obtienen los precipitados de interés, que necesitan ser centrifugados y lavados, antes de

llevarlos a un proceso de secado y posterior calcinación. Finalmente, los polvos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas descritas en la sección 4.5.



**Figura 4.4.** Equipo sonoquímico Vibra SONIC (modelo VCX 750) utilizado en la síntesis de CeNPs y ZnNPs.

#### **4.3.1. Nanopartículas de CeO<sub>2</sub> obtenidas mediante síntesis ultrasónica**

Todas las síntesis se llevaron a cabo utilizando una cantidad de 100 mL de agua milliQ al interior de un reactor de camisa configurado con sonda ultrasónica, luego se agregaron 0.868 g de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O para obtener una concentración 20 mM de Ce<sup>3+</sup>. La solución resultante se mezcló mediante sonicación durante 5 minutos. Posteriormente, se añadió lentamente (gota a gota) una cantidad suficiente de TMAOH (2,7 M) para obtener un pH 11. Durante el proceso, la temperatura de reacción se mantuvo a 28°C. Para finalizar, en cada síntesis (30, 60 y 120 minutos), se repite el mismo procedimiento de centrifugación, secado y calcinación mencionado anteriormente.

**Tabla 4.6.** CeNPs obtenidas mediante síntesis ultrasónica a diferentes tiempos de exposición (30, 60 y 120 minutos).

Muestra	M (mol L <sup>-1</sup> )	Reductor	pH	Volumen (mL)	Tiempo reacción (min)
CTSN-30	0.020	TMAOH	11	100	30
CTSN-60	0.020	TMAOH	11	100	60
CTSN-120	0.020	TMAOH	11	100	120

#### 4.3.2. Nanopartículas de ZnO obtenidas mediante síntesis ultrasónica

Todas las síntesis se llevaron a cabo utilizando una cantidad de 100 mL de agua milliQ al interior de un reactor de camisa, configurado con sonda ultrasónica, luego se agregaron 0.876 g de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O para obtener una concentración 40 mM de Zn<sup>2+</sup>. La solución resultante se mezcló mediante sonicación durante 5 minutos. Posteriormente, se añadió lentamente (gota a gota) una cantidad suficiente de NH<sub>4</sub>OH para obtener un pH 9. Durante el proceso, la temperatura de reacción se mantuvo a 28°C. Para finalizar, en cada síntesis (30, 60 y 120 minutos), se repite el mismo procedimiento de centrifugación, secado y calcinación mencionado anteriormente.

**Tabla 4.7.** ZnNPs obtenidas mediante síntesis ultrasónica a diferentes tiempos de exposición (30, 60 y 120 minutos).

Muestra	M (mol L <sup>-1</sup> )	Reductor	pH	Volumen (mL)	Tiempo reacción (min)
ZASN-30	0.040	NH <sub>4</sub> OH	9	100	30
ZASN-60	0.040	NH <sub>4</sub> OH	9	100	60
ZASN-120	0.040	NH <sub>4</sub> OH	9	100	120

En base a que los resultados obtenidos en las síntesis ultrasónicas de CeNPs y ZnNPs no fueron los óptimos, se desistió continuar con la síntesis de NEsNC por este método. Los resultados correspondientes se discuten en los capítulos 5 y 6, respectivamente.

## 4.4. Aplicaciones

Las aplicaciones de los nanomateriales son amplias, entre las que podemos nombrar esta su uso como materiales de construcción, en envasado de alimentos, purificación de agua, sensores y en el área biomédica. En esta tesis doctoral se analizaron las propiedades fotoprotectoras y antibacterianas de las NEs, además de analizar su uso como material de refuerzo de un polímero biodegradable.

### 4.4.1. Actividad antibacteriana

Mediante este trabajo, se intentó comprender el efecto que tiene el tiempo de sonicación en las propiedades estructurales y morfológicas de las NPs de CeO<sub>2</sub>, como también conocer su incidencia en el crecimiento de dos bacterias: *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Para la evaluación de estas propiedades antibacterianas se consideró una de las muestras obtenidas por coprecipitación. La variación de los parámetros de red y la morfología de las NPs se evaluaron a través de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET). El tamaño promedio de los cristalitas y la microdeformación se calcularon mediante el refinamiento de Rietveld. Además, se analizó la influencia de la morfología y la microdeformación en la energía de ancho de banda, en la luminiscencia y en la actividad antibacteriana de las muestras sintetizadas.

Las cepas bacterianas utilizadas en este estudio fueron *E. coli* (ATCC 25922) y *S. aureus* sensible a meticilina (ATCC 25923), estas cepas son almacenadas en el biorepositorio del Laboratorio de Investigación en Agentes Antibacterianos de la Universidad de Concepción.

Las concentraciones bactericidas mínimas (MBC) de las CeNPs se determinaron mediante el método de microdilución en caldo según las directrices del Instituto de Estándares Clínicos y de Laboratorio<sup>82</sup>. Se inocularon alícuotas de 10 µL de cada prueba de cepa bacteriana en 10 mL de caldo Muller-Hinton (MHB) y se incubaron durante 24 horas a 37 °C. Luego, las suspensiones bacterianas de cada prueba de cepa bacteriana se ajustaron a 0.5 McFarland ( $1.5 \cdot 10^8$  CFU mL<sup>-1</sup>).

Todas las muestras de CeO<sub>2</sub> se mezclaron con polivinilpirrolidona (PVP) para una mejor dispersión de las NPs según la recomendación de Faure et al<sup>83</sup>.

En microplacas de 96 pocillos se realizaron cuatro experimentos diferentes utilizando soluciones de caldo Muller-Hinton:

- (i) 10  $\mu\text{L}$  de suspensión bacteriana a una concentración final de  $10^5$  CFU  $\text{mL}^{-1}$  en cada pocillo (control de viabilidad bacteriana, sin  $\text{CeO}_2$ ),
- (ii) 100  $\mu\text{L}$  de cada tipo de suspensión de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  hasta una concentración final de 2000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  en cada cavidad (control de crecimiento negativo para el material, sin bacterias),
- (iii) suspensión de PVP (control de crecimiento negativo de PVP, sin  $\text{CeO}_2$ , sin bacterias) y PVP con cultivo bacteriano a  $10^5$  CFU  $\text{mL}^{-1}$  (10  $\mu\text{L}$ ) (control de viabilidad bacteriana para PVP) y
- (iv) concentraciones 30, 65, 125, 250, 500, 1000, 2000, 3000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{CeO}_2$ , inoculado con  $10^5$  CFU  $\text{mL}^{-1}$  de cada cepa para determinar las concentraciones bactericidas mínimas (MBC).

Antes de cada prueba, las muestras de NPs se sonicaron durante 1 h para obtener una suspensión clara y bien dispersada. Todas las muestras de  $\text{CeO}_2$  se agitaron en vórtice antes de colocarlas en cada pocillo. Después de la inoculación, todas las suspensiones se mezclaron mediante pipeteo. La microplaca con todas las pruebas descritas anteriormente se incubó a 37 °C durante 24 h. El crecimiento bacteriano se visualizó al agregar bromuro de 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium (MTT) a una concentración final de 0.05 mg  $\text{mL}^{-1}$  e incubando durante 10 min.

#### **4.4.2. Nanocompositos poliméricos en base a PLA**

Mediante este trabajo se estudió el efecto que tiene la adición de NPs ( $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) y NEsNC ( $\text{CeO}_2$ - $\text{ZnO}$ ) en una matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA); en específico se estudió el efecto que tienen estos materiales sobre las propiedades térmicas (DSC y TGA), reológicas y ópticas del PLA. Para complementar, los nanocompuestos poliméricos se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido con detector EDS (MEB-EDS) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La composición de las mezclas y la concentración de NPs utilizadas por cada muestra se detallan en la tabla 4.7. En la sección 8.2 se hace mención a los materiales seleccionados para esta aplicación. Hay que destacar que el PLA utilizado fue previamente secado al vacío a 40 °C durante 12 horas.

**Tabla 4.8.** Composición de nanocompuestos poliméricos en base a PLA.

Muestras	Composición			
	PLA (7001D)	CeNPs	ZnNPs	NEsNC CeO <sub>2</sub> -ZnO
M1	40 g	---	---	---
M2	40 g	200 mg	---	---
M3	40 g	---	200 mg	---
M4	40 g	---	---	200 mg

Los nanocompuestos poliméricos fueron preparados por mezclado en fundido en una mezcladora tipo Brabender (Plastograph ® EC plus, Mixer 50EHT32, Alemania) a 60 rpm por 10 minutos a 165 °C. En primer lugar, se adicionaron 20 g de PLA 7001D, para continuar con la adición de las NPs (200 mg en todos los casos) y se esperaron 5 minutos para optimizar el mezclado; posteriormente se añadieron los 20 g restantes de polímero para completar un total de 10 min de mezcla. Una vez preparados los nanocompuestos poliméricos, se obtuvieron placas de cada una de las muestras por medio de una prensa en caliente (Labtech Scientific Benchtop Press Type LP-20B), utilizando una presión de 30 bares, a una temperatura de 165°C por 10 minutos, con el objetivo de realizar el análisis FTIR. Los resultados obtenidos se discuten en la sección 8.2.

#### 4.4.3. Actividad Fotoprotectora

En relación al efecto fotoprotector que presentan las CeNPs, ZnNPs y una de las NEsNC (CeO<sub>2</sub>-ZnO) previamente sintetizadas, se procedió a elaborar un prototipo de protector solar (PPS), empleando como estándar de referencia la fórmula P7 propuesta en el Método Internacional para la determinación del factor de protección solar (FPS)<sup>84</sup>.

Para la evaluación *invitro* de los PPS se utilizó el método espectrofotométrico propuesto por Vogelmann J.H et al<sup>85</sup>. Las lecturas se realizaron tomando en cuenta el espectro de absorción UVB y la longitud de onda crítica (308 nm).



**Tabla 4.9.** Composición de los PPS basados en la formula P7.

<b>Ingredientes</b>	<b>Composición (% p/p)</b>				
	<b>P7</b>	<b>Control</b>	<b>PPS 1</b>	<b>PPS 2</b>	<b>PPS 3</b>
(A) Lanolina	5.0	6.0	5.0	5.0	5.0
Homosalato	8.0	---	---	---	---
Petrolato	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Ácido esteárico	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0
Propilparabeno	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(B) Metilparabeno	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
EDTA disódico	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Propilenglicol	5.0	7.0	5.0	5.0	5.0
Trietanolamina	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Agua	74.3	78.3	74.3	74.3	74.3
CeNPs	---	---	8	---	---
ZnNPs	---	---	---	8	---
NEsNC CeO <sub>2</sub> -ZnO	---	---	---	---	8
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Una vez obtenidas todas las formulaciones, estas fueron aplicadas sobre la superficie de una placa de polimetacrilato de 2 mm de espesor y de dimensiones conocidas (3x3 cm), con el fin de conocer la actividad fotoprotectora de cada una de estas. Procedimiento en concordancia con lo recomendado por el método internacional.

Dichas formulaciones fueron desarrolladas en el Laboratorio de Química y Farmacia de la Universidad de Concepción. Los resultados obtenidos se discuten en la sección 8.3.

#### **4.5. Técnicas de Caracterización**

##### **4.5.1. Técnicas analíticas para caracterizar las NPs y las NEsNC**

###### **4.5.1.1. Difracción de rayos X (DRX)**

Los estudios por difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro Bruker D4 Endeavor utilizando un ángulo de difracción entre 20-80° (2θ). La información microestructural de los nanopulvos se obtuvo por refinamiento de los patrones de difracción de rayos X mediante el método Rietveld (ver anexo 2), utilizando el software de Análisis de

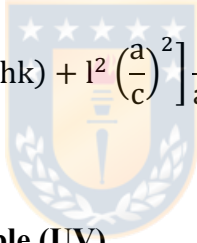
materiales MAUD<sup>86,87</sup> y la muestra de referencia Corundum A13-B73 proporcionada por Bruker como estándar externo para determinar la ampliación instrumental<sup>88</sup>.

#### 4.5.1.2. Microscopía electrónica de Transmisión (MET)

El tamaño y las morfologías de las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL/JEM 1200 EX II, y el tamaño medio de las NPs se determinó mediante análisis de imagen utilizando el programa ImageJ (ver anexo 3). Además, en el caso de corresponder, se determinaron los patrones de difracción, con el objetivo de conocer las fases presentes en las muestras. Las distancias calculadas de los patrones de difracción se correlacionaron con los parámetros cristalinos del material según las ecuaciones 4.1 (un sistema cúbico, CeO<sub>2</sub>) o 4.2 (un sistema hexagonal, ZnO).

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad (\text{Ec. 4.2})$$



#### 4.5.1.3. Espectrofotometría UV visible (UV)

Las medidas de Espectrofotometría UV visible fueron realizadas a temperatura ambiente utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2600 en el rango de 200-600 nm.

Los valores del ancho de banda (*band gap*,  $E_g$ ) de las NPs y NEsNC, se determinaron a partir de los espectros de absorción utilizando la fórmula Tauc

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^n \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $E_g$  es la banda de energía,  $hv$  es la energía de un fotón,  $B$  es una constante y  $n$  es el índice que asume un determinado valor, dependiendo de su naturaleza de transición electrónica.

El  $\alpha$  se determinó desde la absorbancia óptica ( $A$ ) mediante la relación:

$$\alpha = \left( \frac{2.303 \times 10^3 * A * \rho}{l * c} \right) \quad (\text{Ec. 4.4})$$

donde  $\rho$  es la densidad real del material,  $c$  es la concentración de la suspensión y  $l$  es la longitud de recorrido de la cubeta. La porción lineal de los gráficos de Tauc “ $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ ” se extrapola para obtener los valores de  $E_g$ .

#### **4.5.1.4. Fotoluminiscencia (PL)**

Esta técnica consiste en medir la distribución de energía de los fotones emitidos después de la excitación óptica. Esta distribución de energía se analiza para determinar las propiedades del material, incluidas las especies defectuosas, las concentraciones de defectos, las posibles emisiones estimuladas, etc. Se reconoce ampliamente como una herramienta útil para caracterizar la calidad de los materiales semiconductores, así como para dilucidar la física que puede acompañar las recombinaciones radiativas. PL es útil para cuantificar (1) eficiencias de emisión óptica, (2) composición del material (composición de aleación), (3) contenido de impurezas, y (4) espesor de la capa (es decir, espesor del pozo cuántico), etc.

Las medidas de PL fueron realizadas en un espectrofotómetro Perkin Elmer a una longitud de excitación de 350 nm.

#### **4.5.1.5. Dispersión Dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS)**

Esta técnica se utilizó para determinar el potencial Z a distintos pH y el punto isoeléctrico (PI) de las CeNPs que servirán como núcleo de las NEsNC. El equipo utilizado corresponde a Brookhaven 90 Plus.

### **4.5.2. Técnicas analíticas para caracterizar los nanocompuestos poliméricos**

#### **4.5.2.1. Microscopía electrónica de Barrido (MEB)**

Las imágenes MEB de los compuestos poliméricos fueron obtenidas con un microscopio JEOL modelo JSH 6380LV funcionando en alto vacío. Los espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) se obtuvieron con el espectrómetro acoplado al microscopio.

#### **4.5.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Las propiedades térmicas de las muestras fueron evaluadas usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC), modelo Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Las curvas DSC fueron obtenidas a una velocidad de barrido de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno (20 mL/min) y un rango de 25 a 250 °C. A partir de los termogramas obtenidos se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización en frío ( $T_c$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ) y entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ).

#### **4.5.2.3. Termogravimetría (TG)**

Las medidas termogravimétricas (TG) se realizaron utilizando una termobalanza TA-Q500 de TA Instruments y un analizador termogravimétrico (TGA) marca Netzsch TGA 209 F3. Los barridos fueron realizados a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min desde 35 hasta 600 °C, bajo atmósfera de nitrógeno (20 mL/min).

#### **4.5.2.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

Las medidas de FT-IR fueron realizadas en un espectrofotómetro Jasco FT-IR 4100 con el fin de determinar la presencia de los grupos funcionales presentes en el PLA. Estas medidas fueron obtenidas en un espectroscopio en modo reflectancia total atenuada (ATR) desde 500 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , a una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.5.2.5. Reometría de placas paralelas**

El análisis reológico se realizó en un equipo TA Instrument modelo DHR3 de platos paralelos. Se utilizó un diámetro de plato de 25 mm, con una separación de 1000 micrones. La temperatura de trabajo fue de 170 °C, con un tiempo de acondicionamiento de 120 s y un rango de frecuencia entre 0.1 a 10 Hz.

## CAPITULO 5. Síntesis de Nanopartículas de CeO<sub>2</sub>

En este capítulo, los resultados de las caracterizaciones de las CeNPs fueron ordenados considerando el tipo de síntesis utilizada y los agentes reductores citados en la metodología.

Los resultados fueron ordenados de la siguiente manera:

- i. Síntesis mediante coprecipitación química
  - Utilizando TMAOH
    - Resultados de DRX, TEM, UV y PL
  - Utilizando NaOH
    - Resultados de DRX, TEM, UV y PL
- ii. Síntesis mediante ultrasonido
  - Resultados de DRX, TEM, UV y PL.

La discusión de todos los resultados está en la sección 5.2 y sus respectivas conclusiones en la sección 5.3.

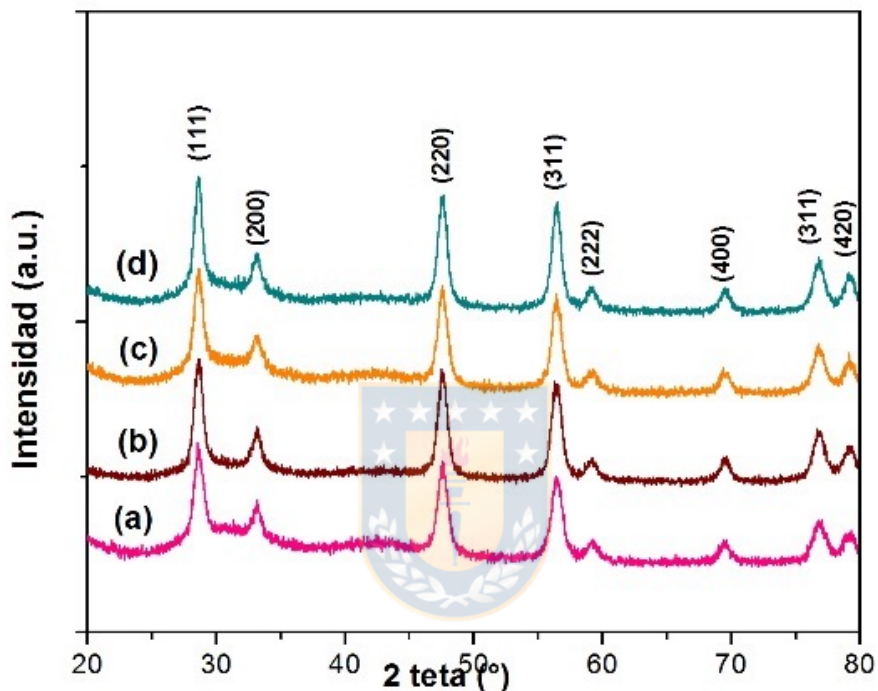


## 5.1. Resultados

### 5.1.1. Síntesis mediante coprecipitación química

#### 5.1.1.1. Utilizando TMAOH

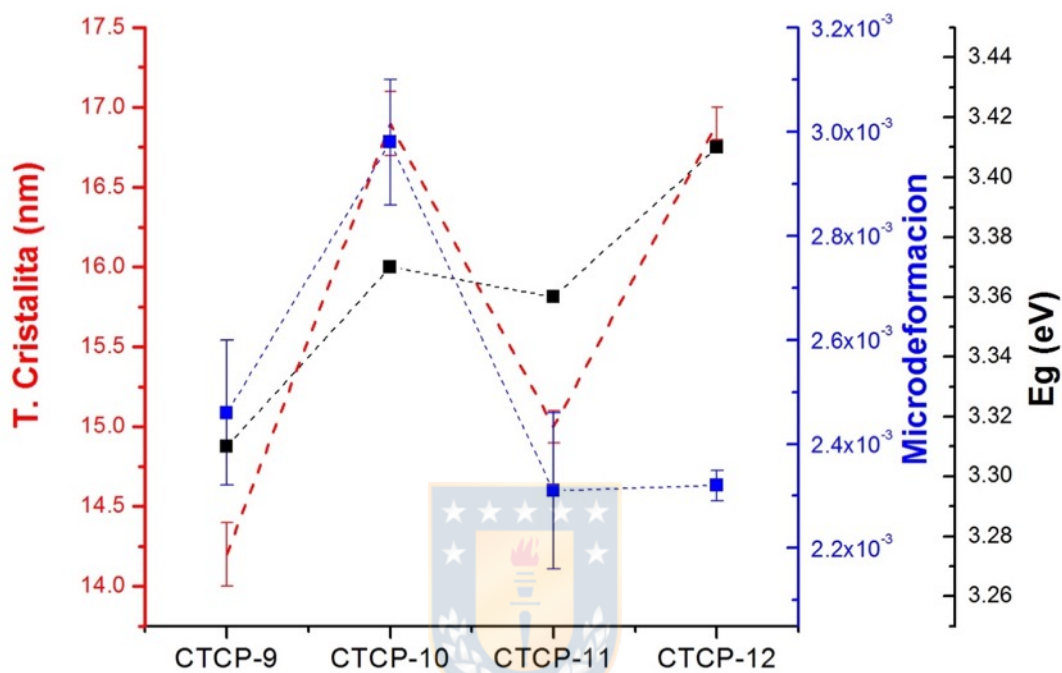
##### 5.1.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX)



**Figura 5.1.** Patrones de DRX de las CeNPs sintetizadas con TMAOH: a) CTCP-9, b) CTCP-10, c) CTCP-11 y d) CTCP-12, y obtenidas con los pH 9 ,10, 11 y 12 respectivamente.

Los patrones de DRX de las CeNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando TMAOH se muestran en las figuras 5.1. Se identificaron picos a  $28.6^\circ$ ,  $33.0^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.4^\circ$ ,  $59.1^\circ$ ,  $69.6^\circ$ ,  $76.8^\circ$  y  $79.3^\circ$ , y se correlacionaron con los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) y (420) del  $\text{CeO}_2$  cúbico con grupo espacial Fm-3m, respectivamente, de acuerdo a su datos de difracción (JCPDS 34-0394). La ausencia de picos adicionales confirmó la formación exitosa de las CeNPs que estaban libres de cualquier fase secundaria. En la figura 5.2 se muestra la variación del tamaño de cristalita, la microdeformación calculada por análisis Rietveld y la variación de  $E_g$  de cada muestra. Es evidente que entre

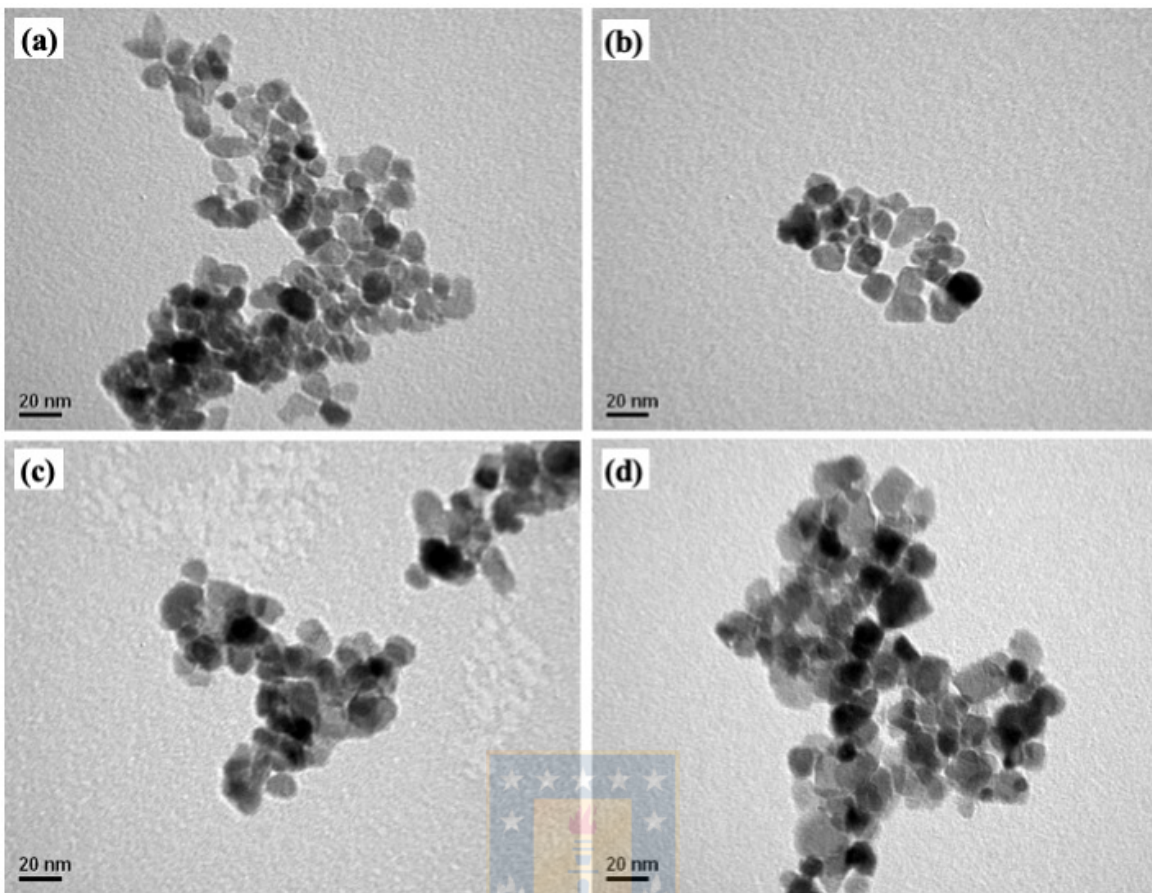
pH 9-10, el tamaño de cristalita y la microdeformación presentaron un incremento, no así  $E_g$ ; luego entre pH 10-11, todos los valores disminuyen. Por otra parte, la muestra sintetizada entre pH 11-12, mostró un incremento en la magnitud de cada una de las variables, a excepción de la microdeformación que se mantuvo constante.



**Figura 5.2.** Gráfico del tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld, además se incluyen los valores de  $E_g$  de cada muestra.

#### 5.1.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las imágenes MET de las CeNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando TMAOH se muestran en la figura 5.3. La muestra que se preparó a pH 9 (CTCP-9), exhibió morfologías esféricas y esferoidales (esta última en un bajo porcentaje), donde su tamaño promedio fue de 12.5 nm. Por otra parte, la muestra que se sintetizó a pH 10 (CTCP-10), exhibió una morfología mayoritariamente esférica, donde su tamaño promedio fue de 12.7 nm. Asimismo, la muestra sintetizada a pH 11, también presentó morfologías esféricas y esferoidales y su tamaño promedio fue de 12.4 nm.



**Figura 5.3.** Imágenes MET de las muestras CeNPs sintetizadas con TMAOH a diferentes pH: a) CTCP-9, b) CTCP-10, c) CTCP-11 y d) CTCP-12.

En relación con la muestra obtenida a pH 12 (CTCP-12), presenta morfologías esféricas, con presencia de esferas/cubos truncados, su tamaño promedio fue de 12.7 nm.

#### 5.1.1.1.3. Espectrofotometría UV visible (UV)

Los espectros normalizados (Norm.) de absorción de las CeNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando TMAOH se muestran en la figura 5.4 y las curvas de TAUC que permitieron calcular  $E_g$ , se muestran en figura 5.5. Las CeNPs sintetizadas a pH 9, 10, 11 y 12 presentaron un pico de absorción a 301.2, 300.5, 299.9 y 296.2 nm, respectivamente, por otra parte, los valores de  $E_g$  de cada una de ellas fue de 3.31, 3.37, 3.36 y 3.41 eV, respectivamente.



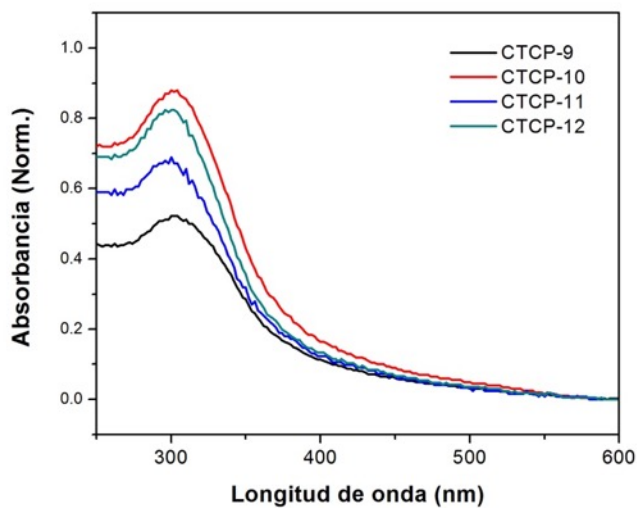


Figura 5.4. Espectros de absorción UV-visible de las CeNPs sintetizadas con TMAOH.

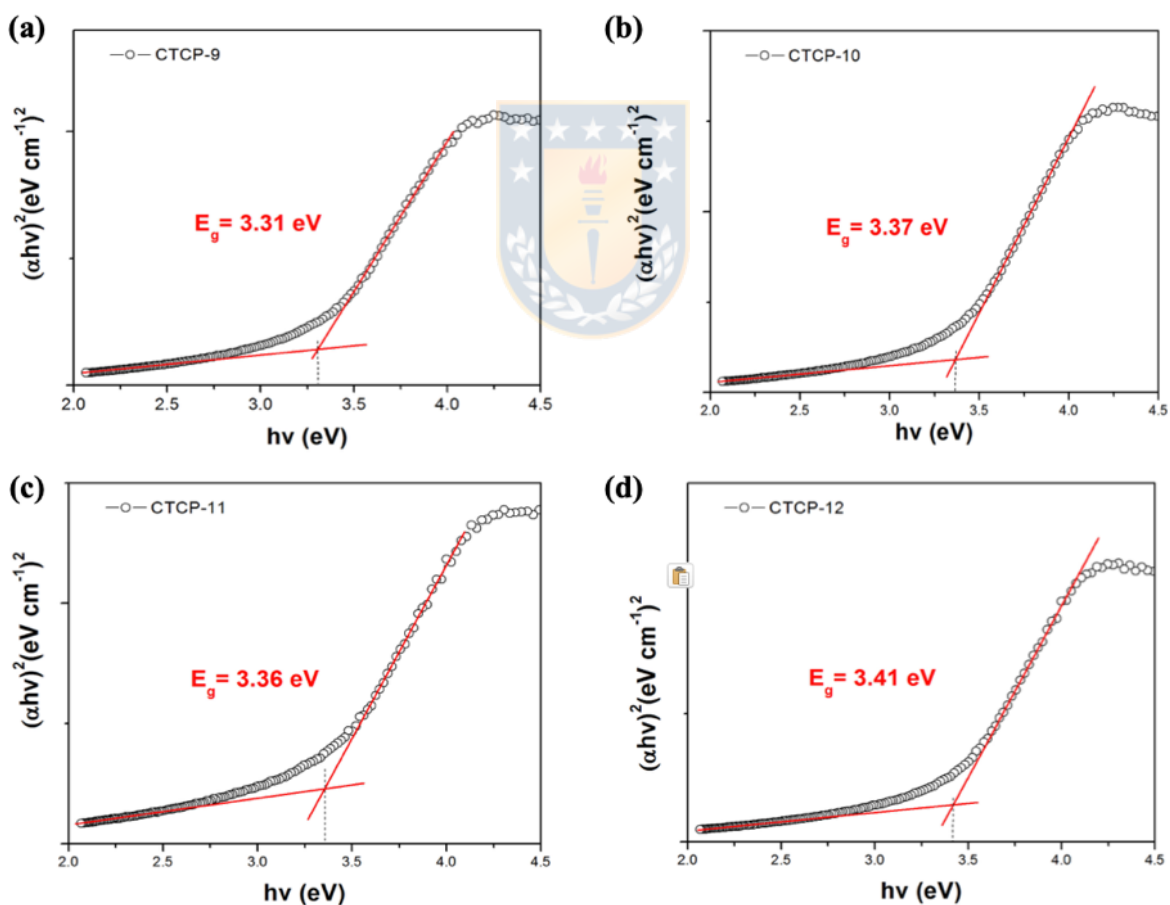
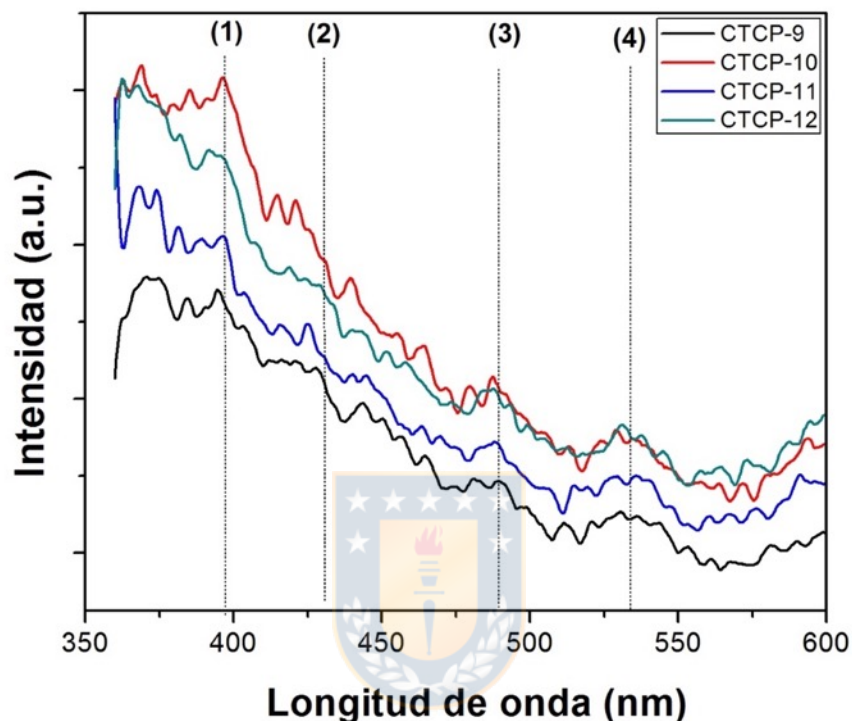


Figura 5.5. Gráficas de TAUC obtenidas de las curvas de absorción y que permiten obtener el valor de  $E_g$ : a) CTCP-9, b) CTCP -10, c) CTCP-11 y d) CTCP -12.

#### 5.1.1.1.4. Fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia de las CeNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando TMAOH se muestran en la figura 5.6. En general, no se observan picos de emisión bien definidos, solo existe una leve tendencia entre 380-400, 480 y 530 nm.

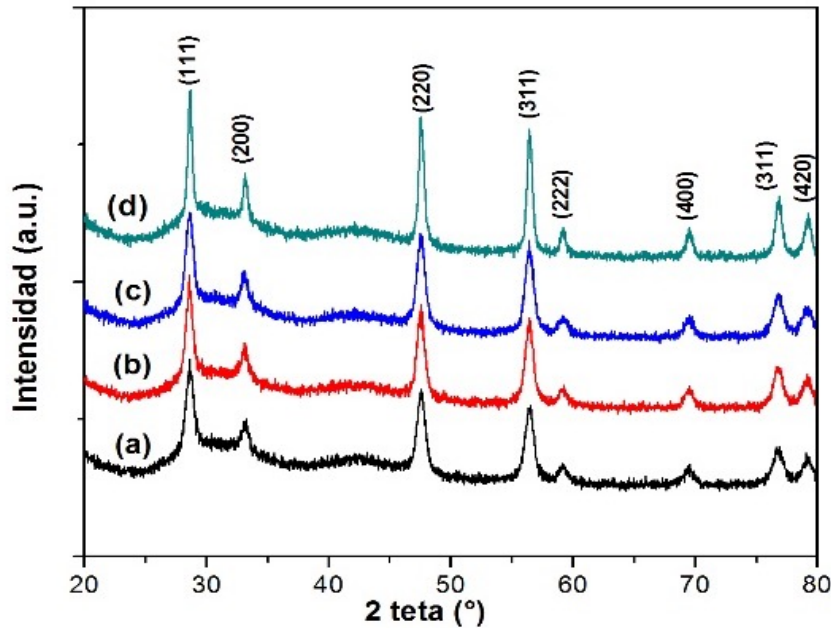


**Figura 5.6.** Espectros de PL correspondientes a las CeNPs sintetizadas con TMAOH a diferentes pH: a) CTCP-9, b) CTCP-10, c) CTCP-11 y d) CTCP-12

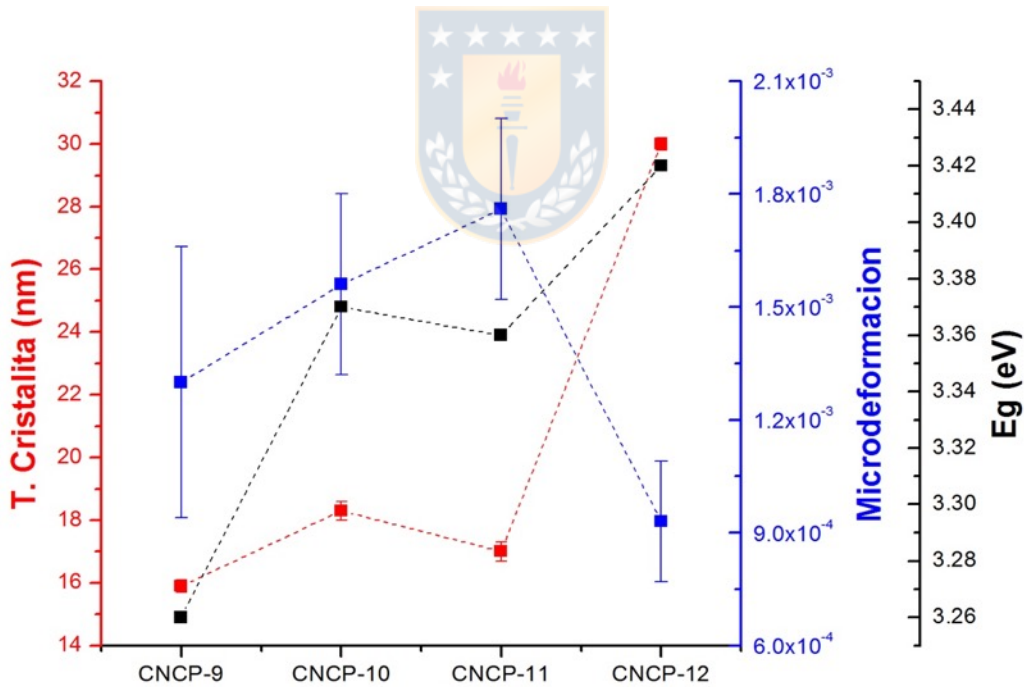
#### 5.1.1.2. Utilizando NaOH

##### 5.1.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de las CeNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando NaOH se muestran en la figura 5.7. Los picos identificados en  $28.7^\circ$ ,  $33.1^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.4^\circ$ ,  $59.2^\circ$ ,  $69.5^\circ$ ,  $76.8^\circ$  y  $79.3^\circ$  se correlacionaron con los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) del  $\text{CeO}_2$  cúbico con grupo espacial Fm-3m, respectivamente, de acuerdo a su datos de difracción (JCPDS 34-0394). La ausencia de picos adicionales confirmó la formación exitosa de las CeNPs que estaban libres de cualquier fase secundaria. En todos los casos, la muestra sintetizada a pH 12, presenta los picos de mayor intensidad.



**Figura 5.7.** Patrones de DRX de las CeNPs sintetizadas con NaOH: a) CNCP-9, b) CNCP-10, c) CNCP-11 y d) CNCP-12, y obtenidas con los pH 9, 10, 11 y 12, respectivamente.

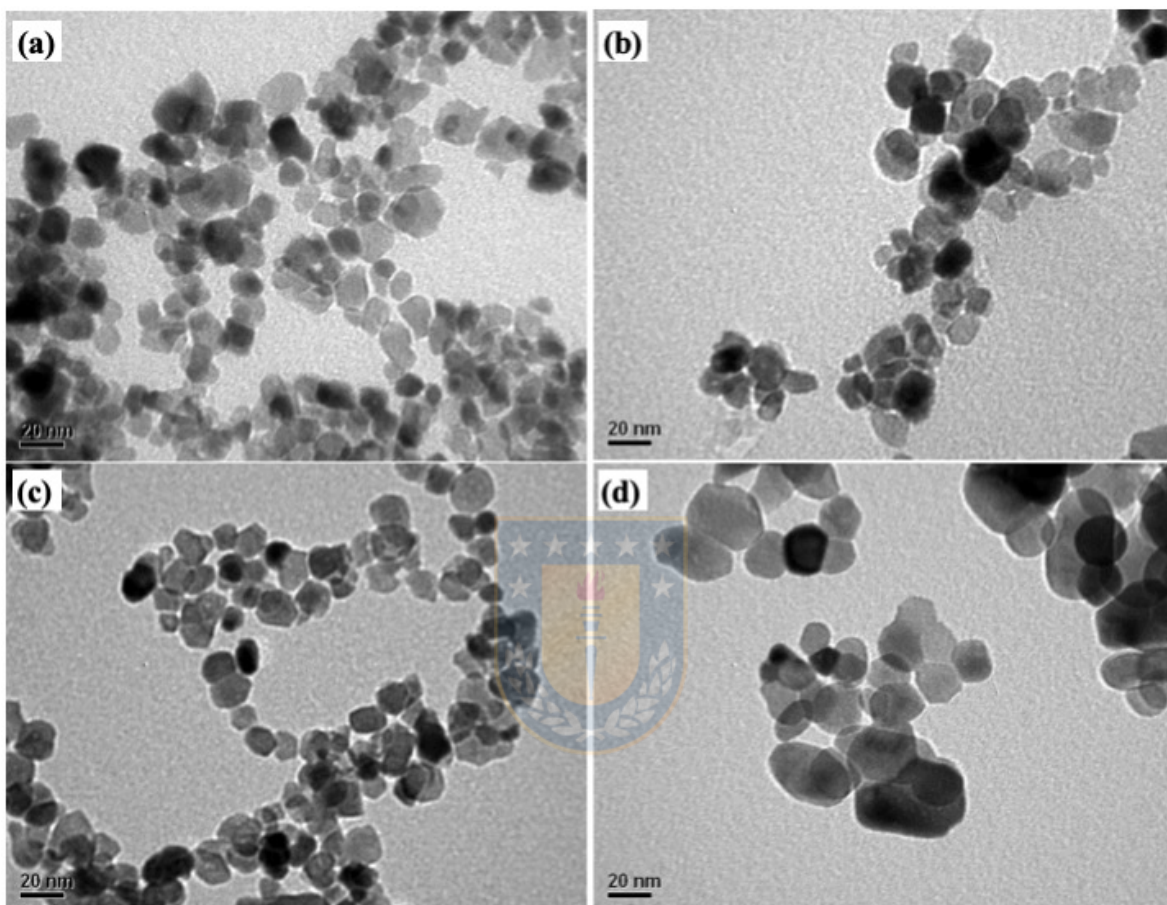


**Figura 5.8.** Tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld de las CeNPs obtenidas con NaOH, además se incluyen los  $E_g$  de cada muestra.

En la figura 5.8 se muestra la variación del tamaño de cristalita, la microdeformación calculada por análisis Rietveld y la variación  $E_g$  de cada muestra. Entre pH 9-10, todos los valores se incrementan, luego entre pH 10-11 el tamaño de cristalita y  $E_g$  disminuyen y la

microdeformación aumenta. Entre pH 10-12, el tamaño de cristalita y  $E_g$  aumentan y la microdeformación disminuye.

#### 5.1.1.2.2. Microscopía electrónica de Transmisión (MET)



**Figura 5.9.** Imágenes MET de las muestras de las CeNPs sintetizadas con NaOH a diferentes pH: a) CNCP-9, b) CNCP-10, c) CNCP-11 y d) CNCP-12.

Las imágenes MET de las CeNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando NaOH se muestran en la figura 5.9. La muestra que se preparó a pH 9 (CNCP-9), exhibió morfologías esféricas, donde su tamaño promedio fue de 7.9 nm. Por otra parte, la muestra que se sintetizó a pH 10 (CNCP-10), exhibió una morfología esférica, donde su tamaño promedio fue de 15.8 nm. Asimismo, la muestra sintetizada a pH 11, también presentó morfologías esféricas y su tamaño promedio fue de 16.1 nm. En relación con la muestra obtenida a pH 12 (CNCP-12), presenta morfologías esféricas de un tamaño promedio de 20 nm. En general, el tamaño de las CeNPs aumenta, a medida que se aumentó el pH de la síntesis de cada muestra.

### 5.1.1.2.3. Espectrofotometría UV visible (UV)

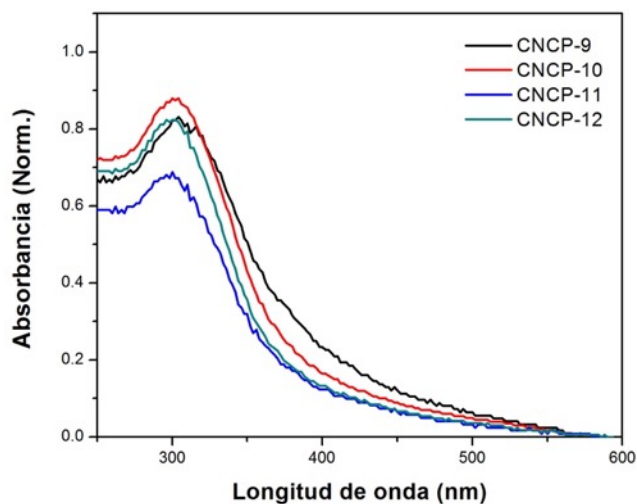


Figura 5.10. Espectros de absorción UV-visible de las CeNPs sintetizadas con TMAOH.

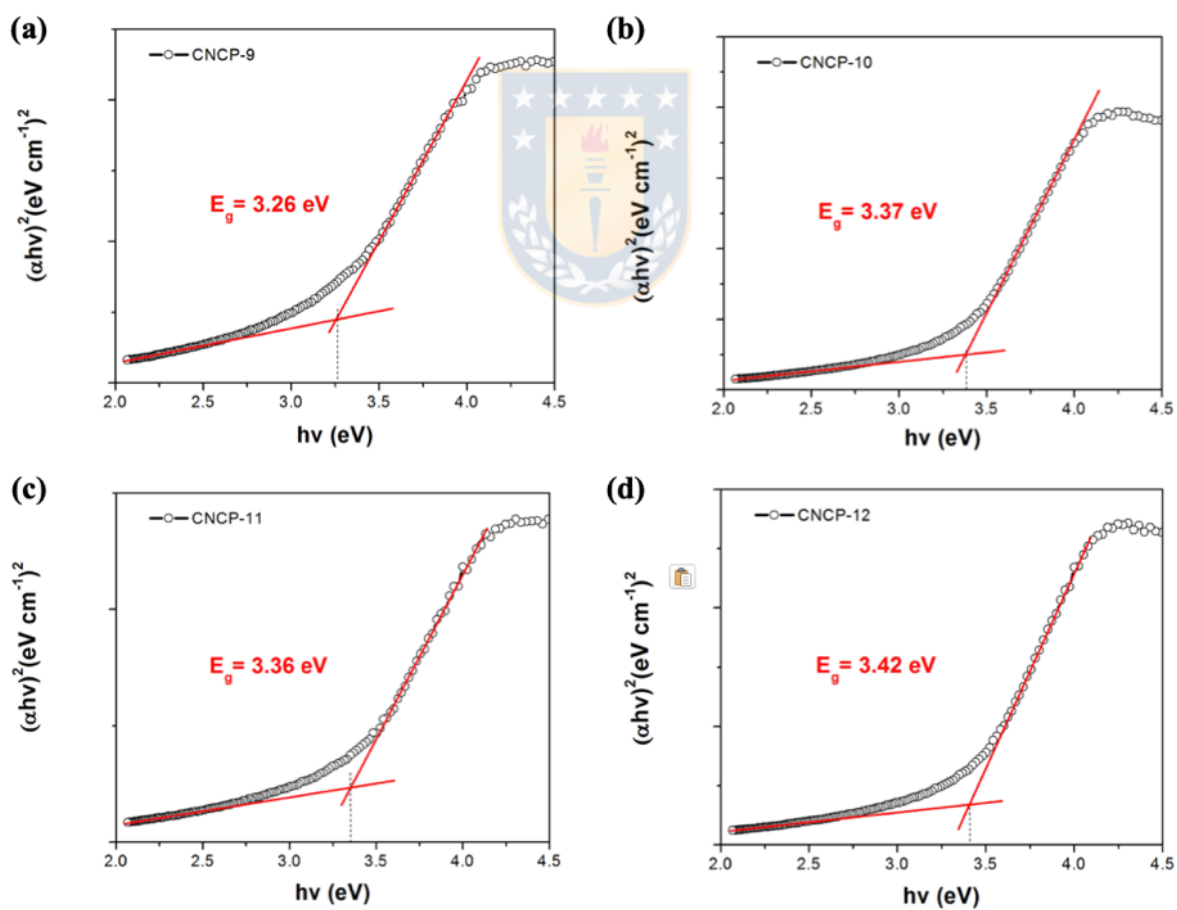
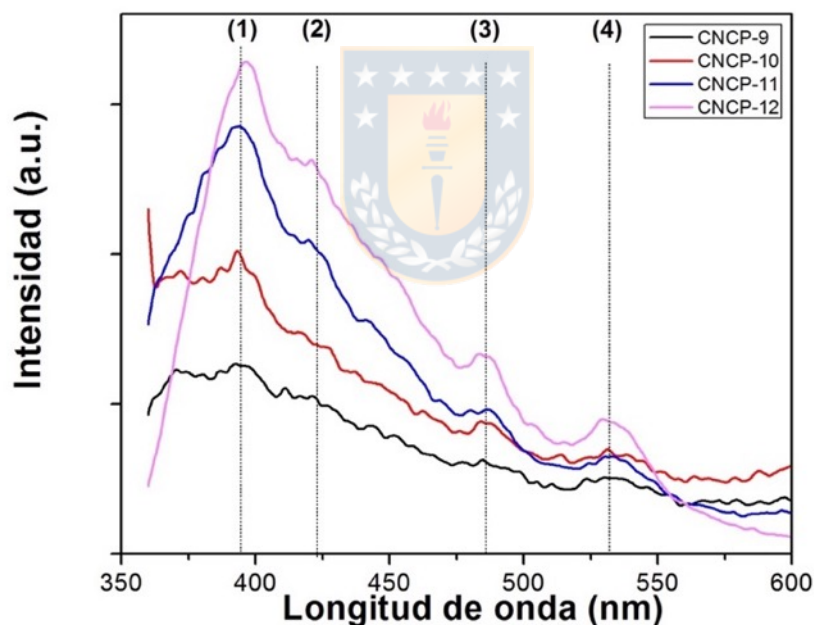


Figura 5.11. Gráficas de TAUC obtenidas de las curvas de absorción que permiten obtener el valor de  $E_g$ : a) CNCP-9, b) CNCP -10, c) CNCP-11 y d) CNCP -12.

Los espectros de absorción de las CeNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando NaOH se muestran en la figura 5.10 y los valores de  $E_g$ , calculados a partir de las gráficas de TAUC, se muestran en figura 5.11. Las CeNPs sintetizadas a pH 9, 10, 11 y 12 presentaron un pico de absorción a 304.5, 300.8, 300.1 y 300.8 nm, respectivamente, por otra parte, el  $E_g$  de cada una de ellas fue de 3.26, 3.37, 3.36 y 3.42 eV, respectivamente.

#### 5.1.1.2.4. Fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia de las CeNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando NaOH se muestran en la figura 5.12. En general, se logran identificar cuatro picos de emisión que aumentan su definición, a medida que se incrementa el pH utilizado en las síntesis respectivas. Se identificaron cuatro picos a 395, 420, 488 y 530 nm.

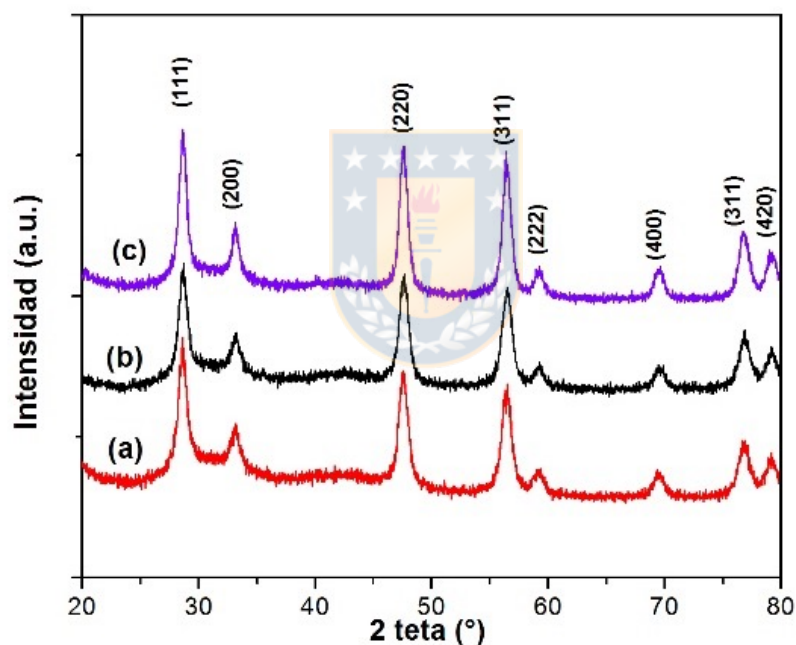


**Figura 5.12.** Espectros de PL correspondientes a las CeNPs sintetizadas con NaOH a diferentes pH: a) CNCP-9, b) CNCP-10, c) CNCP-11 y d) CNCP-12.

## 5.1.2. Síntesis mediante Ultrasonido

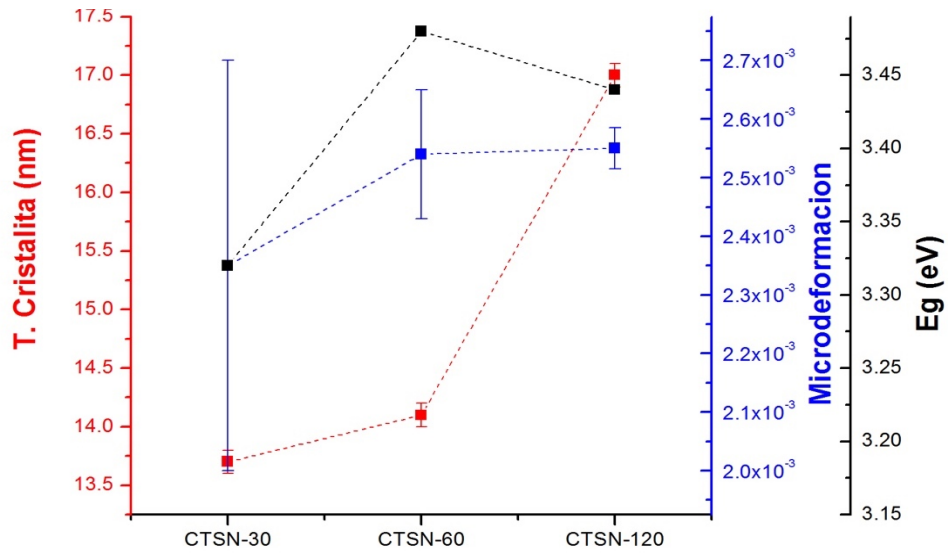
### 5.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de las CeNPs obtenidas por síntesis ultrasónica usando TMAOH se muestran en la figura 5.13. Los picos identificados en  $28.7^\circ$ ,  $33.3^\circ$ ,  $47.7^\circ$ ,  $56.7^\circ$ ,  $59.2^\circ$ ,  $69.6^\circ$ ,  $76.8^\circ$  y  $79.2^\circ$  se correlacionaron con los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) y (420) del  $\text{CeO}_2$  cúbico con grupo espacial Fm-3m, respectivamente, de acuerdo a su datos de difracción (JCPDS 34-0394). No se encontraron picos adicionales, por lo tanto, se confirmó la formación exitosa de las CeNPs libres de cualquier fase secundaria. Se observó que a medida que aumentaba el tiempo de sonicación, la intensidad de los picos también aumentó.



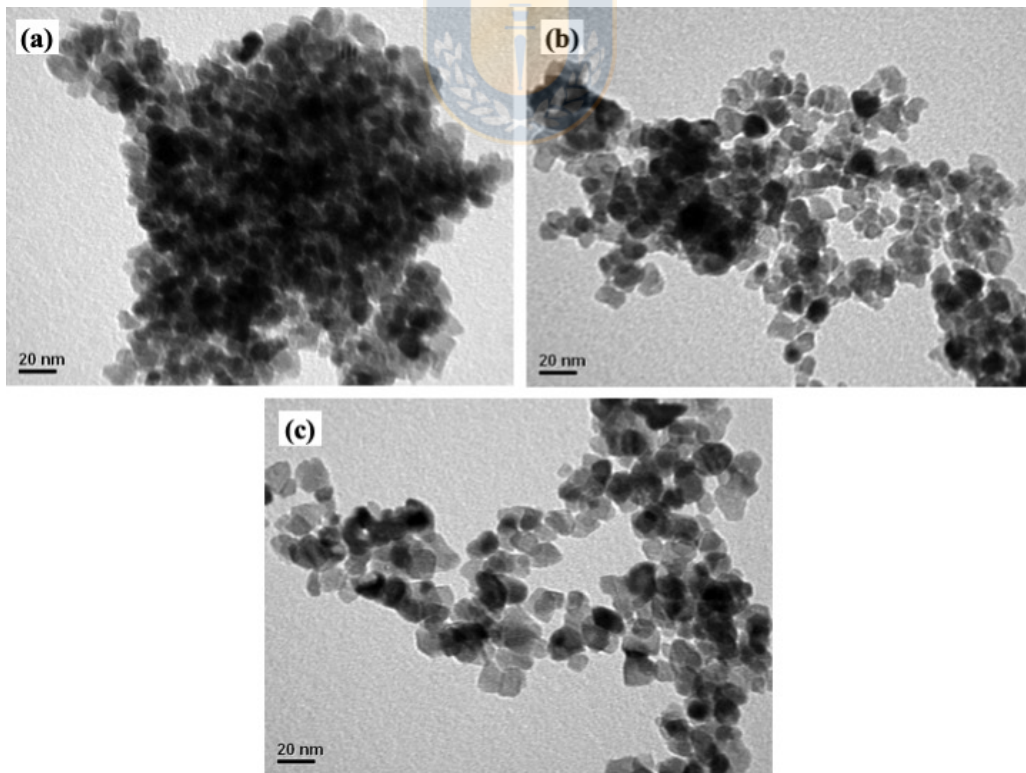
**Figura 5.13.** Patrones de DRX de las CeNPs sintetizadas con TMAOH (pH 11) a diferentes tiempos de sonicación: a) CTSN-30, b) CTSN-60 y c) CTSN-120, específicamente a 30, 60 y 120 min, respectivamente.

En la figura 5.14 se muestra la variación del tamaño de cristalita, la microdeformación calculada por análisis Rietveld y la variación  $E_g$  de cada muestra. La variación del tamaño de cristalita, aumenta de manera coherente a la intensidad de los picos detectados en figura 5.13, lo mismo ocurre para  $E_g$  y la microdeformación también tiende a aumentar, sin embargo, al considerar el error respectivo podemos ver que la microdeformación tiende a disminuir.



**Figura 5.14.** Tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld de las muestras: a) CTSN-30, b) CTSN-60 y c) CTSN-120.

### 5.1.2.2. Microscopía electrónica de Transmisión (MET)



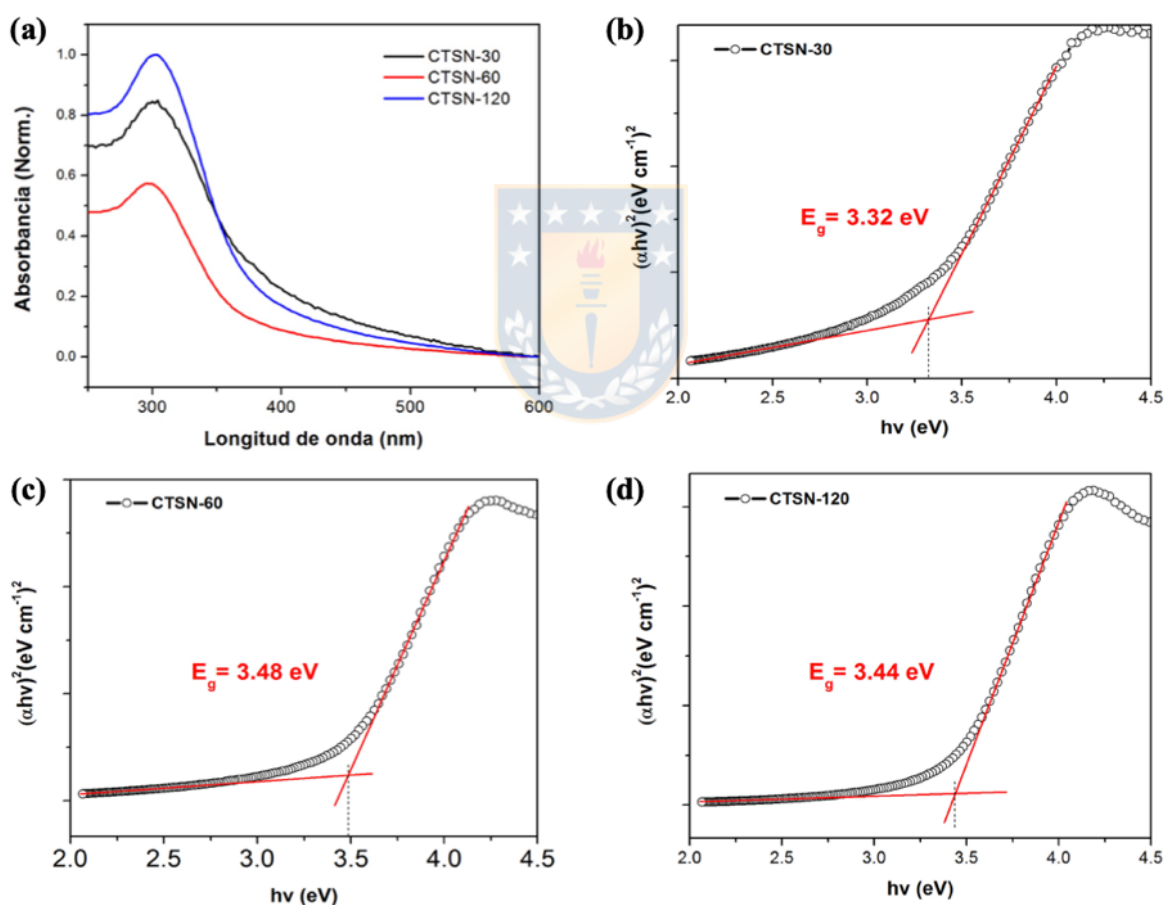
**Figura 5.15.** Imágenes MET de las CeNPs sintetizadas con TMAOH a diferentes tiempos de sonicación: a) CTSN-30, b) CTSN-60 y c) CTSN-120.



Las imágenes MET de las CeNPs sintetizadas a través de ultrasonido, se muestran en la figura 5.15. En general todas las muestras presentan tamaños uniformes de NPs.

En particular CTSN-30, exhibió morfologías esferoidales, donde su tamaño promedio fue de 9.6 nm. Por otra parte, CTSN-60 presentó una morfología tipo plaqueta, donde su tamaño promedio fue de 9.5 nm. Asimismo, CTSN-120, también presentó morfologías tipo plaquetas con un tamaño de 13.4 nm. En general, a medida que se aumentó el tiempo de sonicación, mas irregular se hacen las morfologías de las NPs.

### 5.1.2.3. Espectrofotometría UV visible (UV)

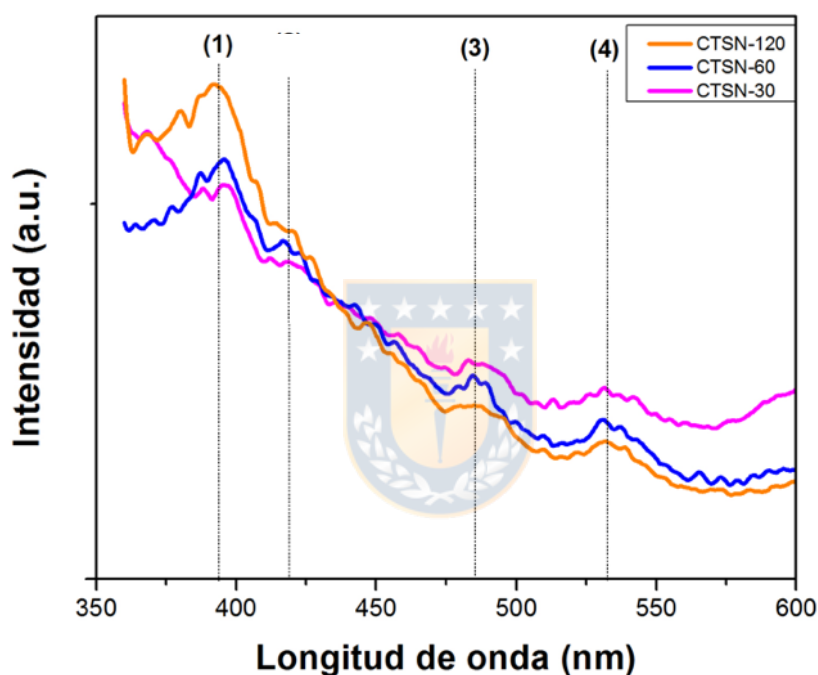


**Figura 5.16.** a) Espectros de absorción UV-visible de las CeNPs sintetizadas a diferentes tiempos de sonicación y gráficas de TAUC que permiten obtener el valor de  $E_g$ : b) CTSN-30, c) CTSN-60 y d) CTSN-120.

Los espectros de absorción de las CeNPs sintetizadas a través de síntesis ultrasónica, utilizando TMAOH como agente reductor a un pH igual a 11 se muestran en la figura 5.16,

Además, en la misma figura se muestran las curvas de TAUC respectivas, que permitieron calcular los valores de  $E_g$  por cada una de las muestras. Las CeNPs sintetizadas presentaron un pico de absorción a 302.9, 300 y 303.8 nm, respectivamente, por otra parte, el ancho de banda de cada una de ellas fue de 3.18, 3.45 y 3.44 eV, respectivamente.

#### 5.1.2.4. Fotoluminiscencia (PL)



**Figura 5.17.** Espectros de PL correspondientes a las CeNPs sintetizadas con TMAOH a diferentes tiempos de sonicación: a) CTSN-30, b) CTSN-60 y c) CTSN-120.

Los espectros de fotoluminiscencia de las CeNPs sintetizadas a través de síntesis ultrasónica, utilizando TMAOH como agente reductor a un pH de 11 se muestran en la figura 5.17. Se logró identificar tres picos de emisión que aumentan su intensidad a medida que se aumentó el tiempo de sonicación. Los picos detectados fueron a 395, 488 y 534 nm respectivamente.

## 5.2. Discusión

Los resultados de difracción muestran que todas las CeNPs, obtenidas a través de coprecipitación química y síntesis ultrasónica (figuras 5.1, 5.7 y 5.13), coinciden con la muestra indexada del CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394); en todos los casos, no se detectaron picos adicionales. Sin embargo, no está demás mencionar que las muestras de polvos fueron analizadas en un porta muestra de polimetacrilato, por lo mismo en todos los difractogramas se observan levemente dos picos amorfos (2θ) a 30° y 40°, que coincide con lo reportado en la literatura para este material<sup>89</sup>.

**Tabla 5.1.** Tabla resumen que relaciona el tamaño de cristalita y los valores E<sub>g</sub>, calculados para cada una de las muestras de CeNPs.

<b>Tipo de Síntesis</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tamaño Cristalita (nm)</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>
	CTCP-9	14.2	3.31
Coprecipitación Usando TMAOH	CTCP-10	16.9	3.37
	CTCP-11	15.0	3.36
	CTCP-12	16.9	3.41
	CNCP-9	15.9	3.26
Coprecipitación Usando NaOH	CNCP-10	18.3	3.37
	CNCP-11	17.0	3.36
	CNCP-12	30.0	3.42
Ultrasónica con TMAOH	CTSN-30	13.7	3.32
	CTSN-60	14.1	3.48
	CTSN-120	17.0	3.44

En general, las morfologías y tamaños de cada una de las síntesis de las CeNPs (figuras 5.3, 5.9 y 5.15) fueron similares en todas las muestras (esféricas, esferoidales, plaquetas), esto podría explicarse pues no se utilizaron aditivos adicionales y se utilizaron bases fuertes en cada síntesis que facilitan los procesos de hidrólisis de las reacciones<sup>90,91</sup>. En general, para el caso de la coprecipitación, el proceso de nucleación y crecimiento de las NPs sintetizadas, estaría gobernado por la concentración de iones OH<sup>-</sup> disponibles en la reacción (agente reductor), ya que a medida que avanzan las reacciones, la concentración de OH<sup>-</sup> disminuye<sup>92</sup>.

En el trabajo de Yin y col.<sup>93</sup>, se demostró que usando TMAOH como agente reductor, se obtienen morfologías y tamaños uniformes de las CeNPs. Asimismo, en el trabajo de Ramachandran y col.<sup>94</sup>, donde se estudió el efecto del incremento de pH (9-12), se encontró que al aumentar el pH, se disminuye el tamaño de las CeNPs, resultado que difiere a lo encontrado en este trabajo, debido a que ellos utilizaron PVP como surfactante.

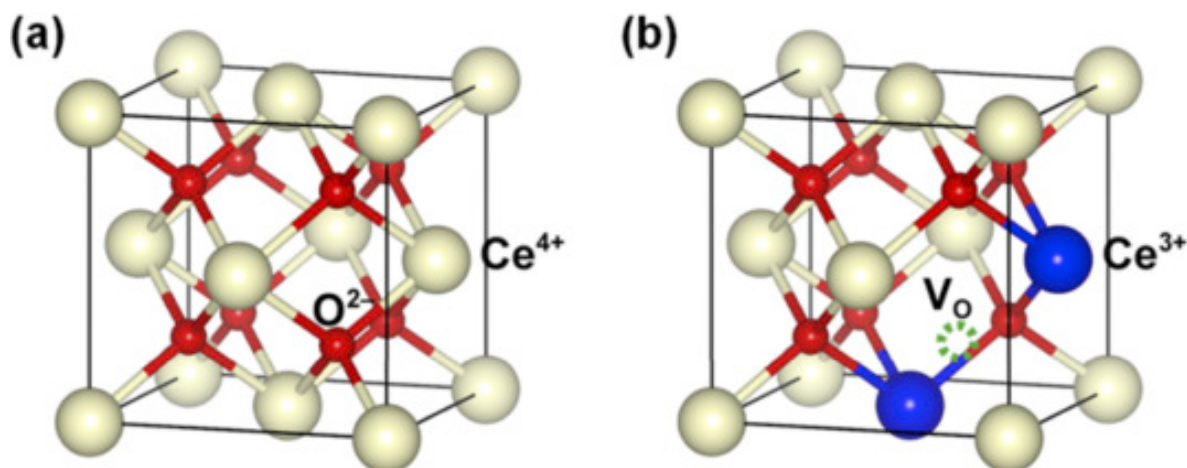
Por otra parte y en relación con la síntesis ultrasónica, diversos autores coinciden<sup>90,95,96</sup>, que el posible mecanismo de reacción en la síntesis de CeNPs es inducido por el mayor grado de hidrólisis que presenta la solución y que es proporcional al tiempo de sonicación<sup>91</sup>, generando núcleos de Ce(OH)<sub>4</sub> con morfología aleatoria y en los tiempos de reacción subsiguientes, dicho núcleos se deterioran y reaglomeran en morfologías definidas. Se entiende que en los primeros minutos de sonicación los núcleos de NPs recién formados en la solución, son inestables y tienen la tendencia a crecer en partículas grandes. Una vez que se forman los núcleos, hay una gran cantidad de enlaces disponibles, defectos o irregularidades en las superficies de los núcleos, que disminuirán gradualmente y las partículas crecerán hasta que el estado de la superficie se estabilice y el tamaño de las partículas deje de aumentar<sup>54,92</sup>.

De los espectros de absorción (figuras 5.4, 5.10 y 5.16a), se pudo determinar el pico de absorción característico de cada muestra, en todos los casos fue en la región UVB aproximadamente a 300 nm, además todas las muestras comenzaron a absorber cerca de los 400 nm. Además, se pudo obtener los valores de E<sub>g</sub>, a través de la fórmula de TAUC. Está reportado que los valores de E<sub>g</sub> están asociados con las transiciones de transferencia de carga de las bandas desde O 2p a Ce 4f<sup>97,98</sup>.

Desde el análisis por el método de Rietveld fue posible obtener la variación del tamaño de cristalita y la microdeformación para cada muestra, valores que se correlacionaron con las respectivas energías E<sub>g</sub>, a partir de las figuras 5.2, 5.8 y 5.14, información que se resume en la tabla 5.1. De forma general, se puede apreciar que, en el caso de la coprecipitación química, cuando se usó TMAOH (figura 5.2), a medida que aumenta el pH (9-12), el tamaño de cristalita y E<sub>g</sub> tienden a aumentar, mientras que la microdeformación tiende a disminuir. Por otra parte, las muestras obtenidas usando NaOH como agente reductor (figura 5.8), se puede indicar que entre pH 9-10 el tamaño de cristalita, E<sub>g</sub> y la microdeformación aumentaron. Entre pH 10-11, el tamaño de cristalita y E<sub>g</sub> disminuyeron, mientras que la microdeformación

aumentó; entre pH 11-12 ocurrió exactamente lo contrario, aumentó la microdeformación y disminuyeron el tamaño de cristalita y  $E_g$ . Es sabido que a medida que aumenta la cristalinidad de una muestra, la microdeformación del material debería disminuir, sin embargo, en los resultados encontrados se encontraron discordancia en esta tendencia, esto podría explicarse pues, en algunos casos, el error asociado es considerable con respecto a la magnitud de la variable estudiada.

Para el caso de las CeNPs obtenidas por síntesis ultrasónica a diferentes tiempos de sonicación (figura 5.14), se puede indicar que entre 30 y 60 min. de sonicación el tamaño de cristalita y la microdeformación aumentan. Entre 60-120 min, el tamaño de cristalita aumenta y  $E_g$  se mantiene relativamente constante, algo similar ocurre con la microdeformación. Para el caso de 30 min, la discordancia podría explicarse pues la magnitud del error es bastante considerable. El aumento de la microdeformación en este tipo de síntesis podría explicarse ya que la síntesis sonoquímica es un proceso altamente energético, basado en la cavitación del medio. Específicamente, el ultrasonido genera microburbujas que colapsan con las superficies de cristales que están nucleando, generando energía localizada en solo en unas milésimas de segundo. La magnitud de la intensidad de esta energía es proporcional al número de burbujas colapsadas durante la cavitación que es proporcional al tiempo de sonicación<sup>99</sup>. Por lo tanto, a mayor tiempo de sonicación, mayor es la energía alrededor de las Nanopartículas que nuclean y crecen, por lo tanto mayor es el porcentaje de tensiones residuales que se quedan en la estructura de las nanopartículas<sup>97</sup>.



**Figura 5.18.** (a) Estructura cristalina ideal del  $\text{CeO}_2$ . (b) Estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$  en presencia de una vacancia de oxígeno acompañada con dos especies de  $\text{Ce}^{3+}$ .<sup>100</sup>

En general se puede concluir que la variación de  $E_g$  y la microdeformación, fue influenciada por la variación del tamaño de cristalita de cada muestra<sup>96,101</sup>, ya que el  $CeO_2$  a granel presenta un valor de  $E_g$  igual a 3.15 eV. Además, el aumento de los valores de  $E_g$  con el pH (coprecipitación química) y el tiempo de sonicación, significa una disminución de los iones  $Ce^{3+}$  disponibles en la superficie de las CeNPs <sup>96</sup> (figura 5.18). En otras palabras, al incrementar el pH y el tiempo de sonicación de las síntesis, favoreció la disminución desde  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ , que a su vez influyó en los valores de  $E_g$  de las CeNPs.

Por lo tanto, a partir de los datos de DRX y de absorción, fue evidente que el aumento en el tiempo de sonicación llevó a la formación de CeNPs con una cristalinidad mejorada y un mayor valor de  $E_g$ . El cambio de azul observado en el valor del intervalo de banda significó la concentración más baja de los iones  $Ce^{3+}$  superficiales, lo que a su vez significó la disminución de los defectos relacionados con el oxígeno en las CeNPs. Esto fue apoyado aún más por la insignificante luminiscencia del rango visible como se discute en la sección posterior.

Los espectros de emisión de PL se muestran en las figuras 5.6, 5.12 y 5.17. Para el caso de las CeNPs preparadas con TMAOH (figura 5.6), no se muestran picos bien definidos, a excepción de una leve tendencia a 400, 485 y 530 nm, por otra parte, en las CeNPs sintetizadas con NaOH (figura 5.12), se identificaron cuatro picos a 395, 420, 488 y 530 nm que aumentaron su intensidad, en la medida que se aumentó el pH. Así también las CeNPs preparadas a través del método sonoquímico (figura 5.17) exhibieron tres picos de emisión diferentes centrados en 395, 488 y 534 nm, para este caso la muestra sintetizada a 120 m de sonicación presenta mayor intensidad en el primer pico, no así en el rango visible. El pico centrado a 395 (3.14 eV) nm corresponde a la emisión relacionada con el intervalo de banda de las CeNPs que se originan a partir de la recombinación de electrones del estado de Ce-4f localizado a los agujeros en la banda de valencia O-2p<sup>94,102</sup>. Los otros picos de menor intensidad, ubicados en la región visible a 420, 488 y 530 correspondientes a la energías a 2.95, 2.54 y 2.34 eV respectivamente, se deben a la presencia de varios niveles de defectos relacionados con vacantes de oxígeno que se encuentran dentro del intervalo de banda del óxido de cerio<sup>96,98,103</sup>. En general, la emisión de rango visible en CeNPs surge de la recombinación de los electrones excitados en los centros F que eran de las vacantes de oxígeno. La emisión visible es despreciablemente débil, lo que significa que las NEs

preparadas están libres de defectos<sup>104</sup>. Además, la ausencia de banda de emisión relacionada con iones  $Ce^{3+}$  superficiales confirmó la variación observada en los valores de intervalo de banda de las CeNPs preparadas<sup>96,103</sup>.

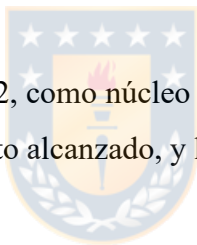
### 5.3. Conclusiones

Se lograron sintetizar CeNPs a través de dos métodos, síntesis ultrasónica y coprecipitación química. Por ambos métodos se obtuvieron NPs con regularidad en tamaños y morfologías.

Se logró caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las NPs sintetizadas, mediante las técnicas de DRX, MET, UV y PL, dando como resultado que las NPs presentan una alta cristalinidad, presentan morfología preferencialmente esférica.

Se determinó el rendimiento alcanzado por cada síntesis (anexo 1), concluyendo que las reacciones más eficientes fueron las realizadas por coprecipitación a pH 12 y por sonicación a 120 m de exposición.

Se decide utilizar la muestra CNCP-12, como núcleo de las NEsNC, debido a la regularidad en morfología y tamaño, el rendimiento alcanzado, y los resultados de sus caracterizaciones.



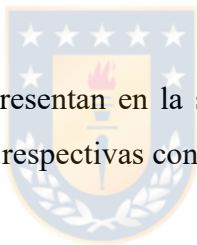
## CAPITULO 6. Síntesis de Nanopartículas de ZnO

En este capítulo, los resultados de las caracterizaciones de las ZnNPs fueron ordenados considerando el tipo de síntesis utilizada y los agentes reductores citados en la metodología.

En concreto el orden de los resultados es el siguiente:

- i. Síntesis mediante coprecipitación química
  - Utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ 
    - Resultados de DRX, TEM, UV y PL
  - Utilizando  $\text{NaOH}$ 
    - Resultados de DRX, TEM, UV y PL
- ii. Síntesis mediante ultrasonido  
Resultados de DRX, TEM, UV y PL.

Los resultados por cada síntesis se presentan en la sección 6.1, la discusión de todos los resultados está en la sección 6.2 y sus respectivas conclusiones en la sección 6.3.



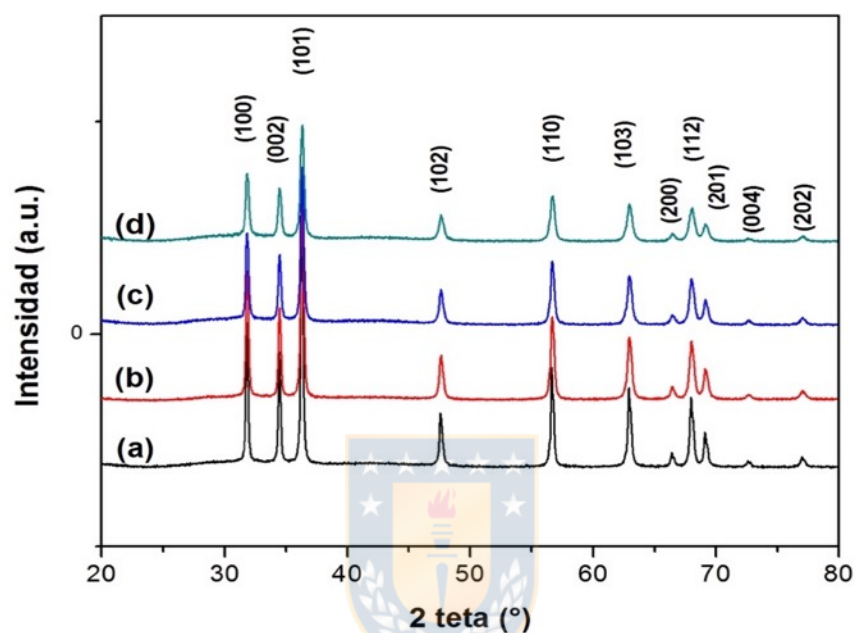


## 6.1. Resultados

### 6.1.1. Síntesis mediante coprecipitación química

#### 6.1.1.1. Utilizando $\text{NH}_4\text{OH}$

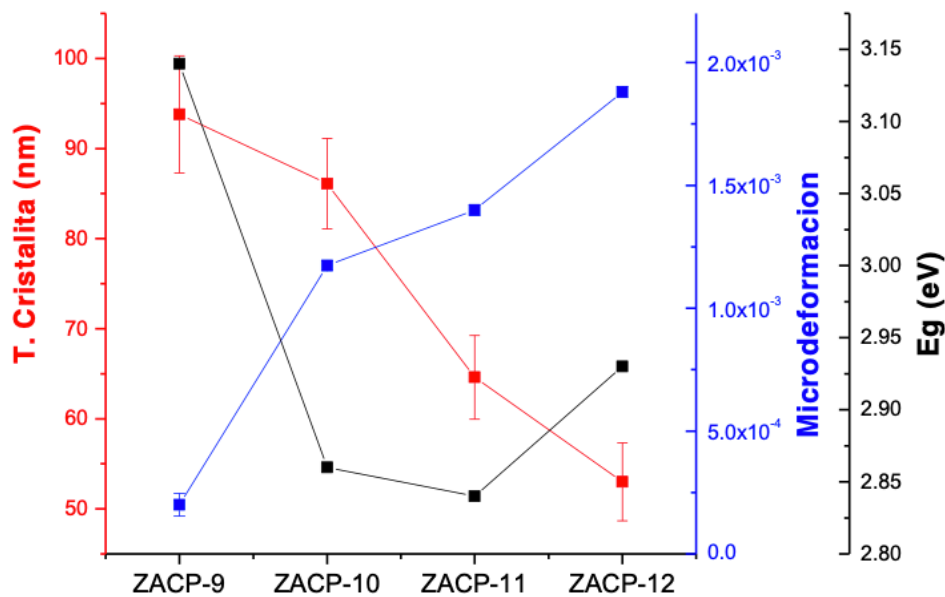
##### 6.1.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX)



**Figura 6.1.** Patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$ : a) ZACP-9, b) ZACP-10, c) ZACP-11 y d) ZACP-12, obtenidas con los pH 9, 10, 11 y 12, respectivamente.

Los patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  se muestran en la figura 6.1. Se identificaron 11 picos a  $31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.6^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $66.4^\circ$ ,  $67.9^\circ$ ,  $69.1^\circ$ ,  $72.6^\circ$  y  $76.9^\circ$ , que se correlacionaron con los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) respectivamente, correspondiente al ZnO hexagonal con grupo espacial  $P6_3mc$  (JCPDS 36-1451). La ausencia de picos adicionales, en cada una de las muestras analizadas, confirmó la formación exitosa de las ZnNPs, libres de cualquier fase secundaria.

En la figura 6.2 se muestra la variación del tamaño de cristalita y la microdeformación calculada por análisis Rietveld, además se incluye la variación de  $E_g$  de cada muestra, obtenidas de figura 6.5.



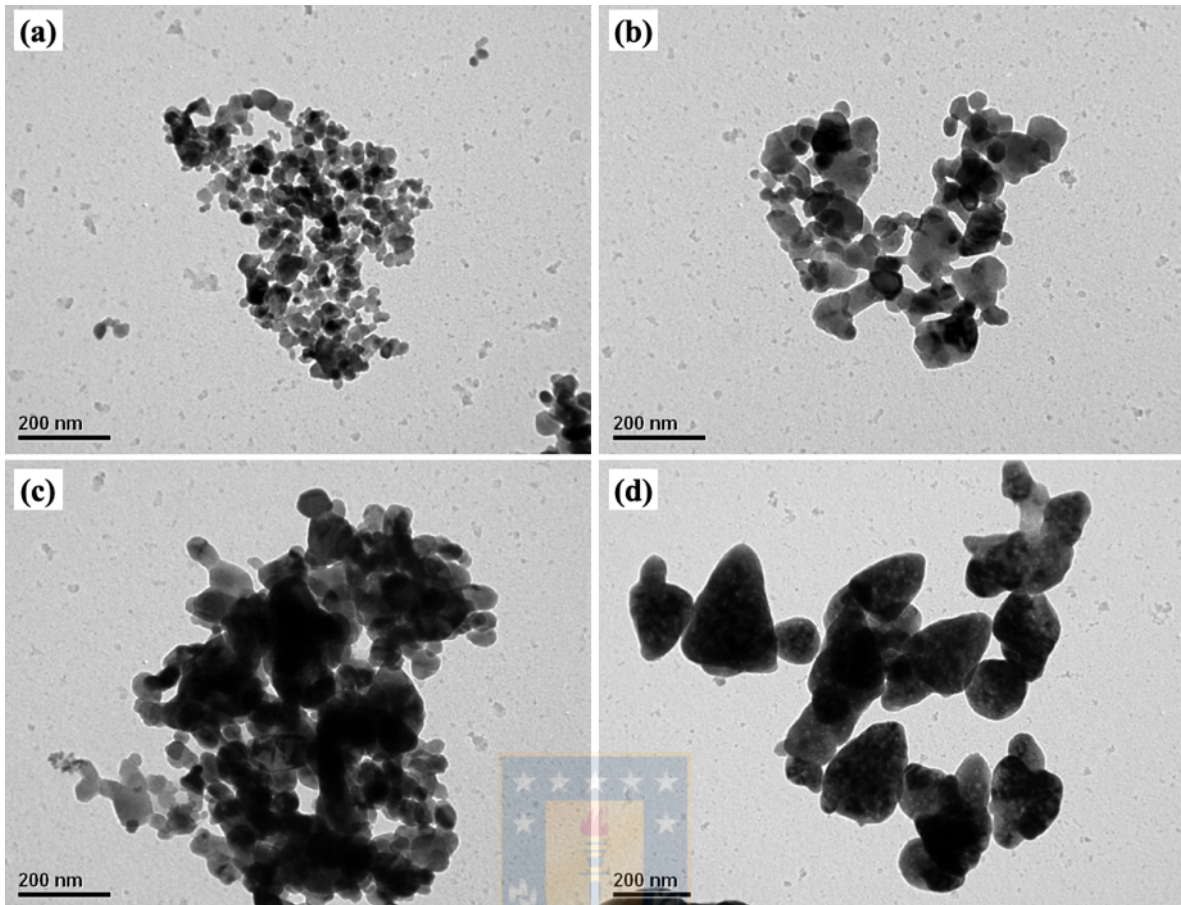
**Figura 6.2.** Variación del tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld y la variación de  $E_g$  de las ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



#### 6.1.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la figura 6.3, se muestran las imágenes MET de las muestras preparadas por coprecipitación, utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente reductor. Se pudo observar que todas las muestras están compuestas por pequeñas NPs que forman agregados, sin embargo, a medida que se aumentó el pH (9-12) de la síntesis, el tamaño de los agregados se hace mayor.

La muestra que se preparó a pH 9 (ZACP-9), exhibió morfologías esferoidales, donde su tamaño promedio fue de 12.5 nm. Por otra parte, la muestra que se sintetizó a pH 10 (ZACP-10), presenta NPs esferoidales de 15 nm y aglomerados mas grande de 100 nm. La muestra sintetizada a pH 11 (ZACP-11), también presentó NPs individuales con morfologías esferoidales y aglomerados mas grandes. En relación con la muestra obtenida a pH 12 (ZACP-12), se observaron aglomerados de gran tamaño de aproximadamente 200 nm con morfología tetraédricas truncadas.



**Figura 6.3.** Imágenes MET de las muestras ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a diferentes pH: a) ZACP-9, b) ZACP-10, c) ZACP-11 y d) ZACP-12.

#### 6.1.1.1.3. Espectrofotometría UV visible (UV)

Los espectros de absorción de las ZnNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  se muestran en la figura 6.4. Además, para cada muestra se calculó la  $E_g$ , a partir de las curvas de TAUC respectivas (figura 6.5). Las ZnNPs sintetizadas a pH 9, 10, 11 y 12 presentaron un pico de absorción a 367, 407, 384, y 378 nm.

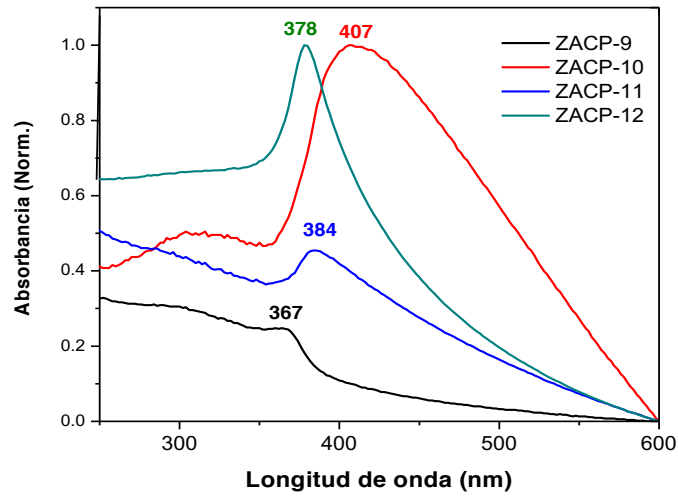


Figura 6.4. Espectros de absorción UV-visible de las ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

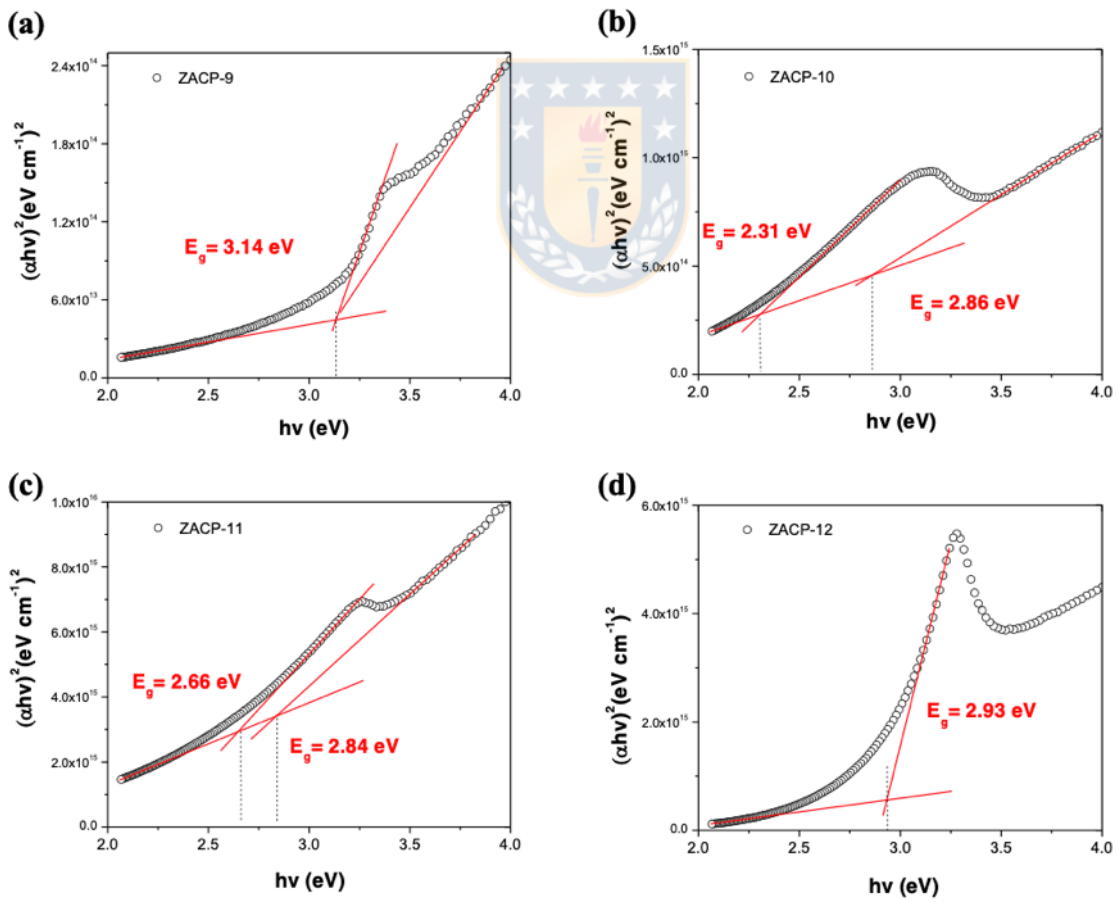
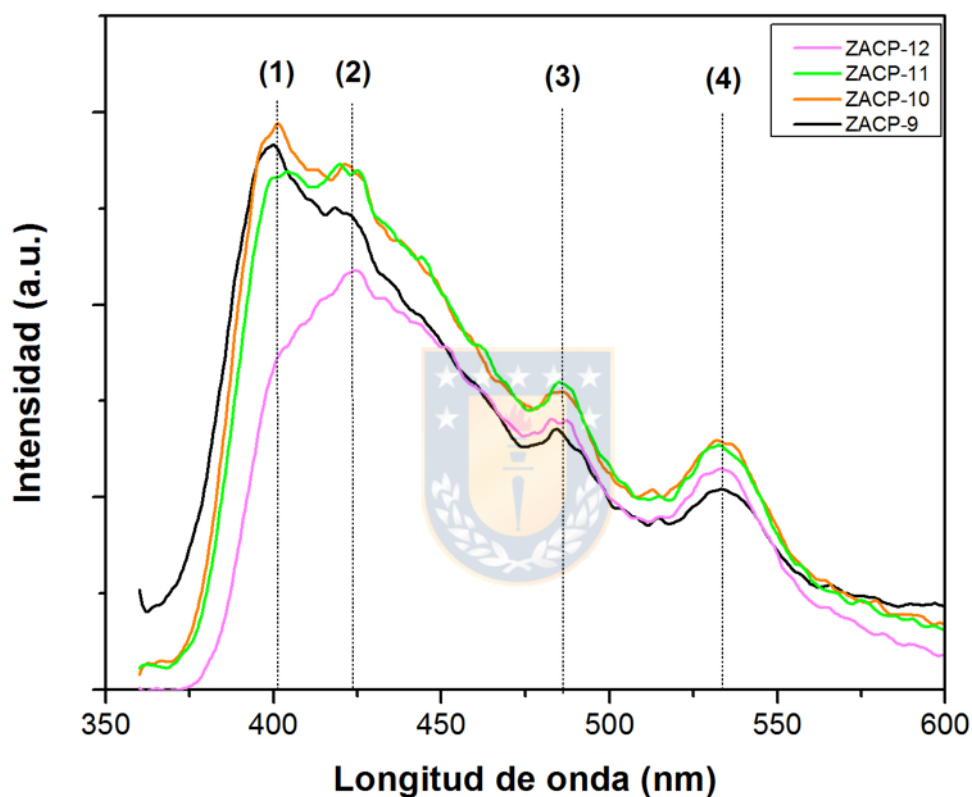


Figura 6.5. Gráficas de TAUC obtenidas de las curvas de absorción y que permiten obtener el valor de  $E_g$ : a) ZACP-9, b) ZACP-10, c) ZACP-11 y d) ZACP-12

#### 6.1.1.1.4. Fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia de las ZnNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  se muestran en la figura 6.6. Se lograron identificar cuatro picos de emisión, siendo los siguientes 400, 421, 485 y 533 nm. Todas las muestras presentaron una máxima intensidad en el pico de 395 nm, a excepción de la muestra sintetizada a pH 12, que fue a 420 nm.



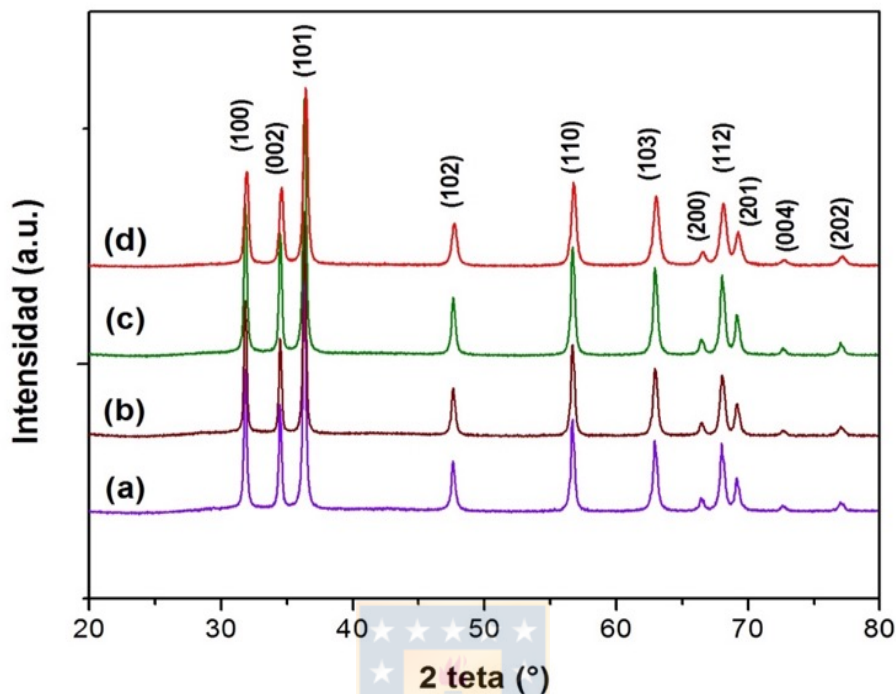
**Figura 6.6.** Espectros de PL correspondientes ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a diferentes pH: a) ZACP-9, b) ZACP-10, c) ZACP-11 y d) ZACP-12.

#### 6.1.1.2. Utilizando NaOH

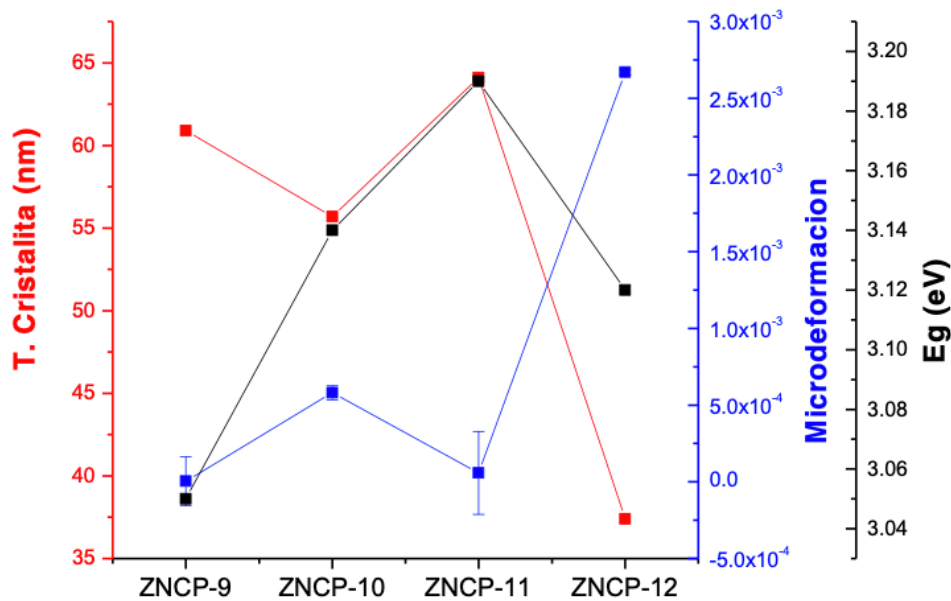
##### 6.1.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando NaOH se muestran en las figuras 6.7. Se identificaron once (11) picos a  $31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.6^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $66.4^\circ$ ,  $68.0^\circ$ ,  $69.1^\circ$ ,  $72.6^\circ$  y  $77.0^\circ$ , que también se correlacionaron con los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) del ZnO

(JCPDS 36-1451). La ausencia de picos adicionales, en cada una de las muestras analizadas, confirmó la formación exitosa de las ZnNPs, libres de cualquier fase secundaria.



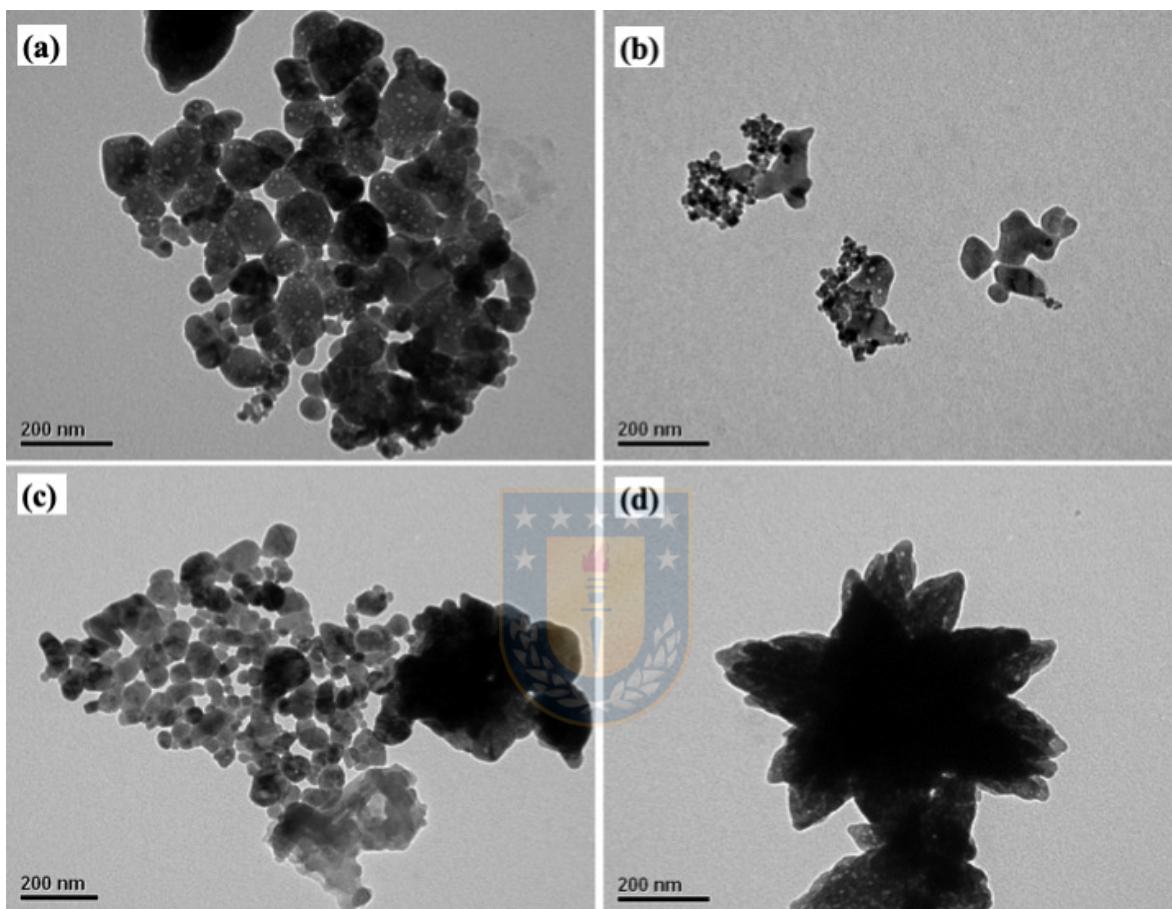
**Figura 6.7.** Patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas con NaOH: a) ZNCP-9, b) ZNCP-10, c) ZNCP-11 y d) ZNCP-12, y obtenidas con los pH 9, 10, 11 y 12, respectivamente.



**Figura 6.8.** Tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld y los valores  $E_g$  de las ZnNPs obtenidas con NaOH.

En la figura 6.8 se muestra la variación del tamaño de cristalita, la microdeformación calculada por análisis Rietveld y la variación  $E_g$  de cada muestra obtenida de la figura 6.11.

#### 6.1.1.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)



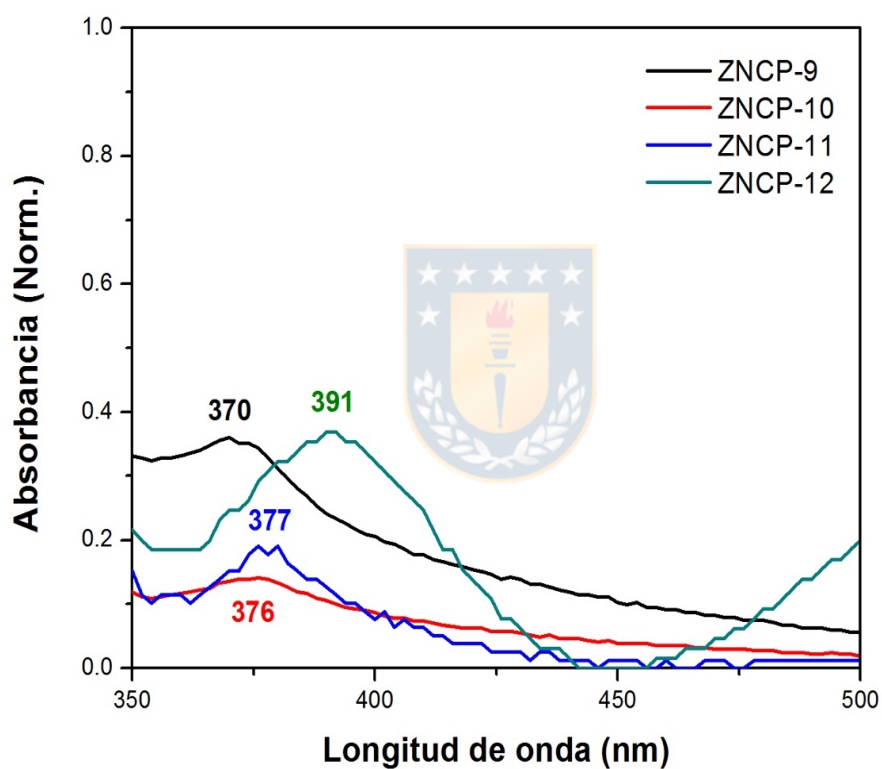
**Figura 6.9.** Imágenes MET de las ZnNPs sintetizadas con NaOH a diferentes pH: a) ZNCP-9, b) ZNCP-10, c) ZNCP-11 y d) ZNCP-12.

En la figura 6.9, se muestran las imágenes MET de las ZnNPs obtenidas por coprecipitación, utilizando NaOH como agente reductor. La muestra obtenida a pH 9 (ZNCP-9), exhibió morfologías esferoidales pequeñas (20 nm) y grandes (80 nm). Así también, la muestra que se sintetizó a pH 10 (ZNCP-10), presenta NPs esferoidales de 18 nm y aglomerados más grande de 50 nm. La muestra sintetizada a pH 11 (ZNCP-11), también presentó NPs con morfologías esferoidales de un tamaño promedio de 50 nm. Por último, la muestra obtenida

a pH 12 (ZNCP-12), se observaron aglomerados de gran tamaño superior a 200 nm con morfología rosetadas.

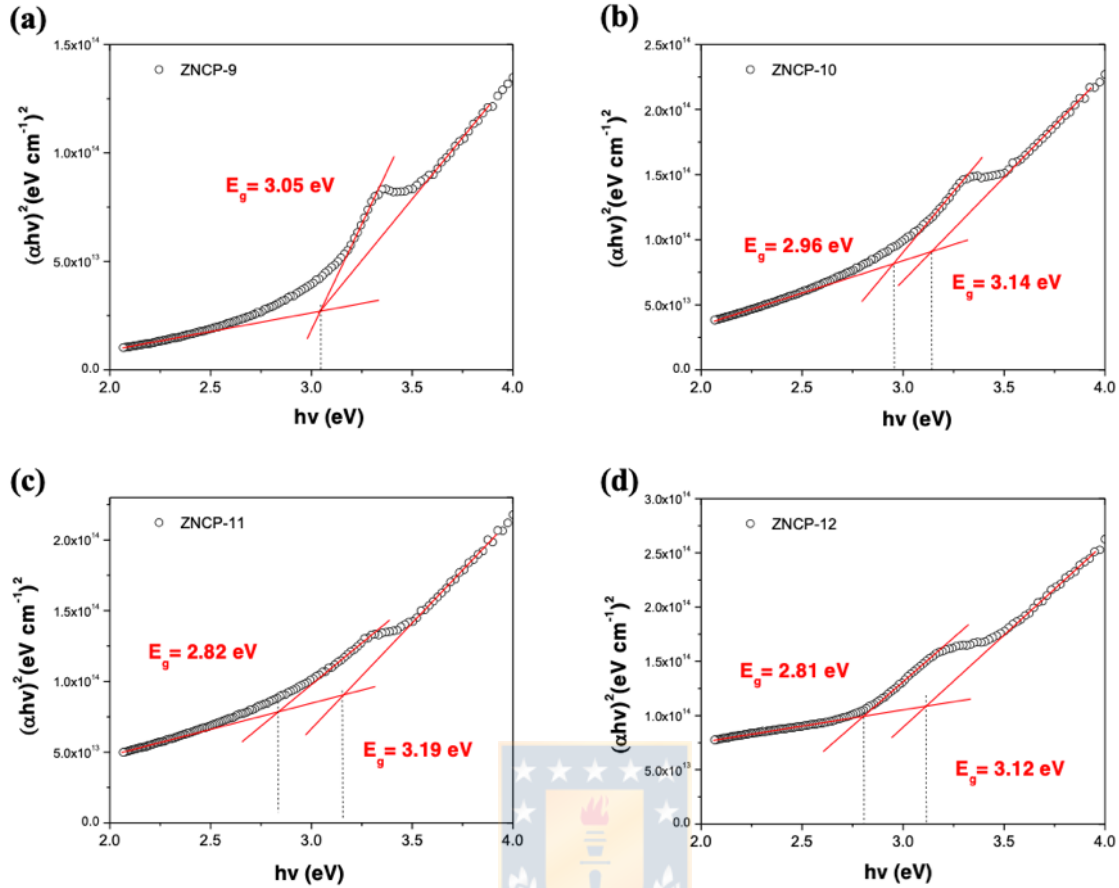
### 6.1.1.2.3. Espectrofotometría UV visible (UV)

Los espectros de absorción de las ZnNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando NaOH se muestran en las figuras 6.10. Los valores de  $E_g$  se lograron calcular a partir de las curvas de TAUC respectivas (figura 6.11). Las ZnNPs sintetizadas a pH 9, 10, 11 y 12 presentaron un pico de absorción a 370, 376, 377, y 391 nm., respectivamente.



**Figura 6.10.** Espectros de absorción UV-visible de las ZnNPs obtenidas con NaOH, a diferentes pH.

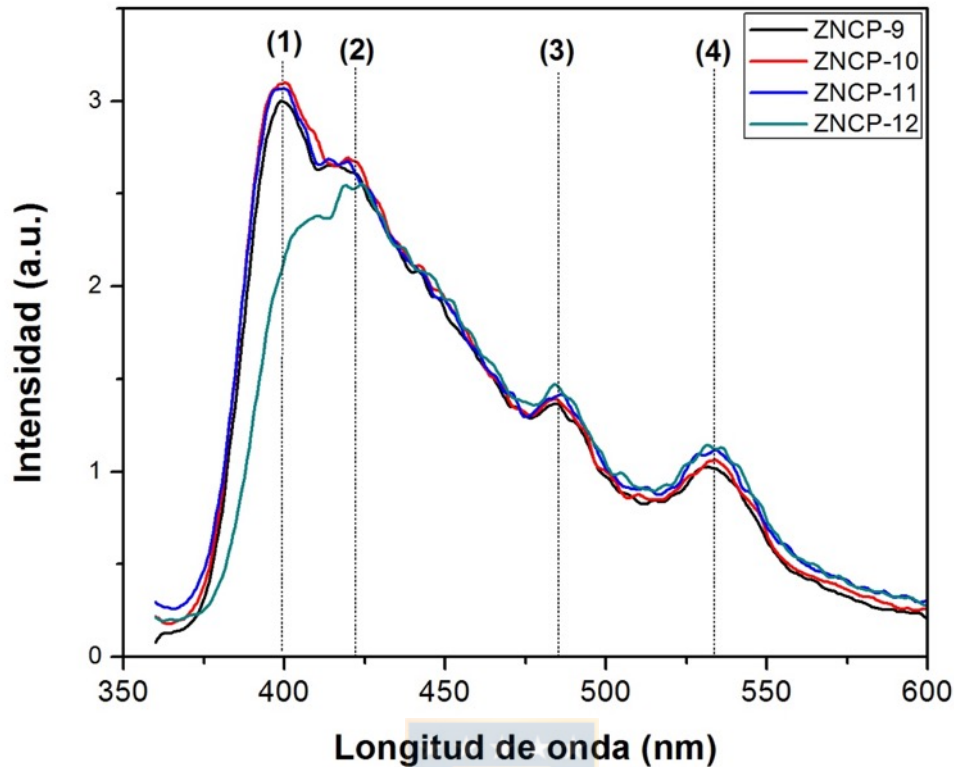




**Figura 6.11.** Gráficas de TAUC obtenidas de las curvas de absorción y que permiten obtener el valor de  $E_g$ : a) ZNCP-9, b) ZNCP-10, c) ZNCP-11 y d) ZNCP-12.

#### 6.1.1.2.4. Fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia de las ZnNPs sintetizadas a través de coprecipitación química usando NaOH se muestran en la figura 6.12. Se lograron identificar cuatro picos de emisión, siendo los siguientes 399, 420, 486 y 533 nm. Las muestras sintetizadas entre pH 9-11, presentaron un máximo de magnitud a 395 nm. Sin embargo, la muestra a pH 12, el pico máximo fue a 420 nm.

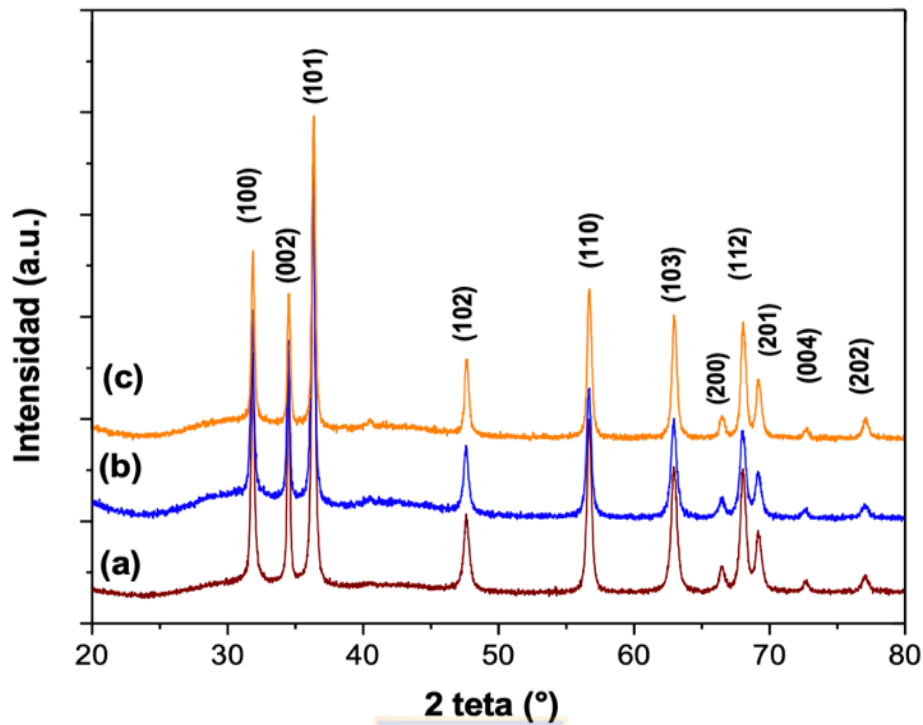


**Figura 6.12.** Espectros de PL correspondientes a las ZnNPs sintetizadas con NaOH a diferentes pH: a) ZNCP-9, b) ZNCP-10, c) ZNCP-11 y d) ZNCP-12,

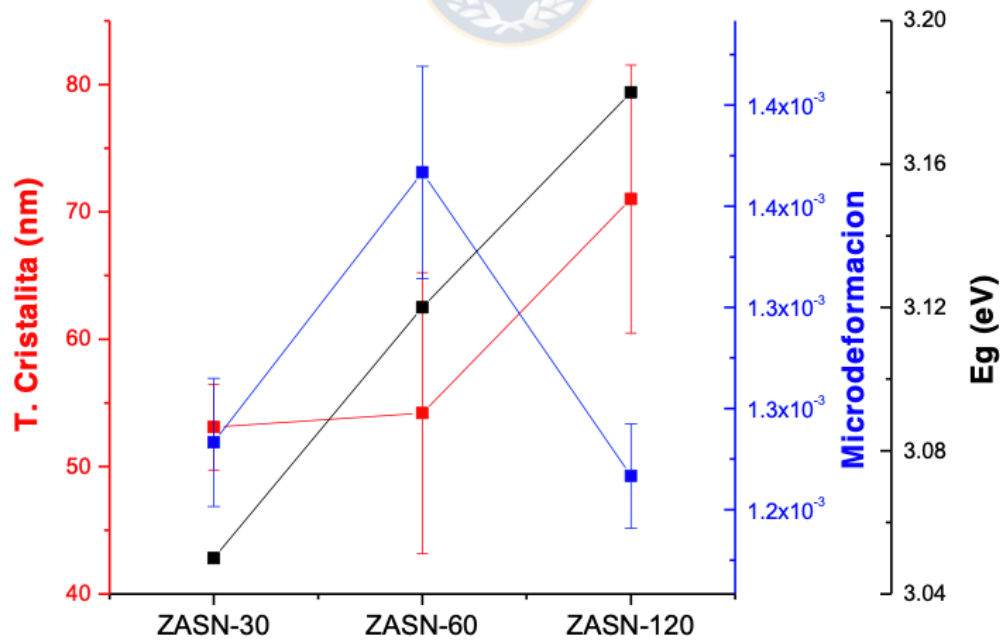
## 6.1.2. Síntesis mediante Ultrasonido

### 6.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas a través de síntesis ultrasónica, usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente reductor a pH 10 y a diferentes tiempos de sonicación (30, 60 y 120 minutos), se muestran en la figura 6.13. Se identificaron once (11) picos a  $31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.6^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $66.4^\circ$ ,  $68.0^\circ$ ,  $69.1^\circ$ ,  $72.6^\circ$  y  $77.0^\circ$ , que al igual que las muestras anteriores, se correlacionaron con los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) del ZnO (JCPDS 36-1451). La ausencia de picos adicionales, en cada una de las muestras analizadas, confirmó la formación exitosa de las ZnNPs, libres de cualquier fase secundaria. En la figura 6.14 se muestra la variación del tamaño de cristalita, la microdeformación calculada por análisis Rietveld y la variación  $E_g$  de cada muestra obtenida desde la figura 6.16.



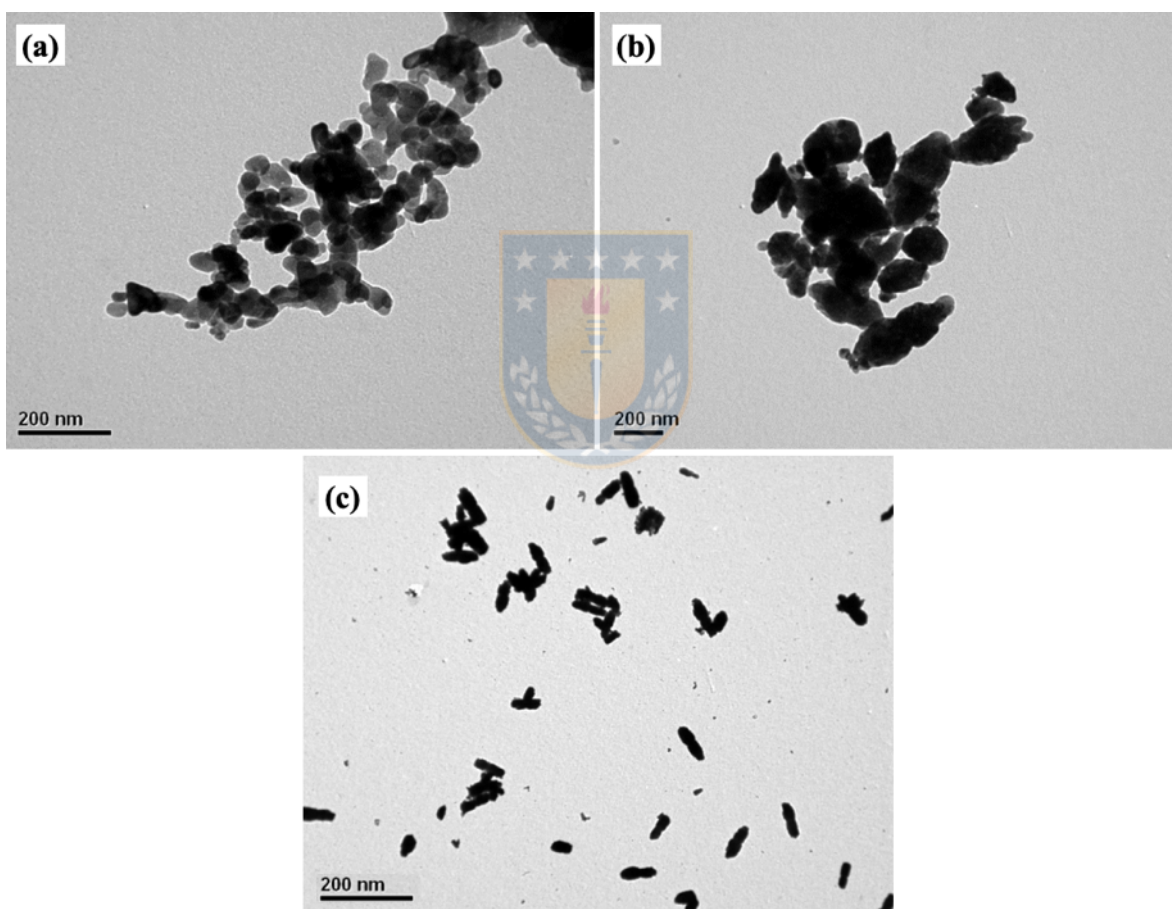
**Figura 6.13.** Patrones de DRX de las ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 10) a diferentes tiempos de sonicación: a) ZASN-30, b) ZASN-60 y c) ZASN-120, específicamente a 30, 60 y 120 m, respectivamente.



**Figura 6.14.** Tamaño de cristalita y microdeformación a partir del análisis Rietveld y los valores  $E_g$  de las muestras de ZnNPs obtenidas con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

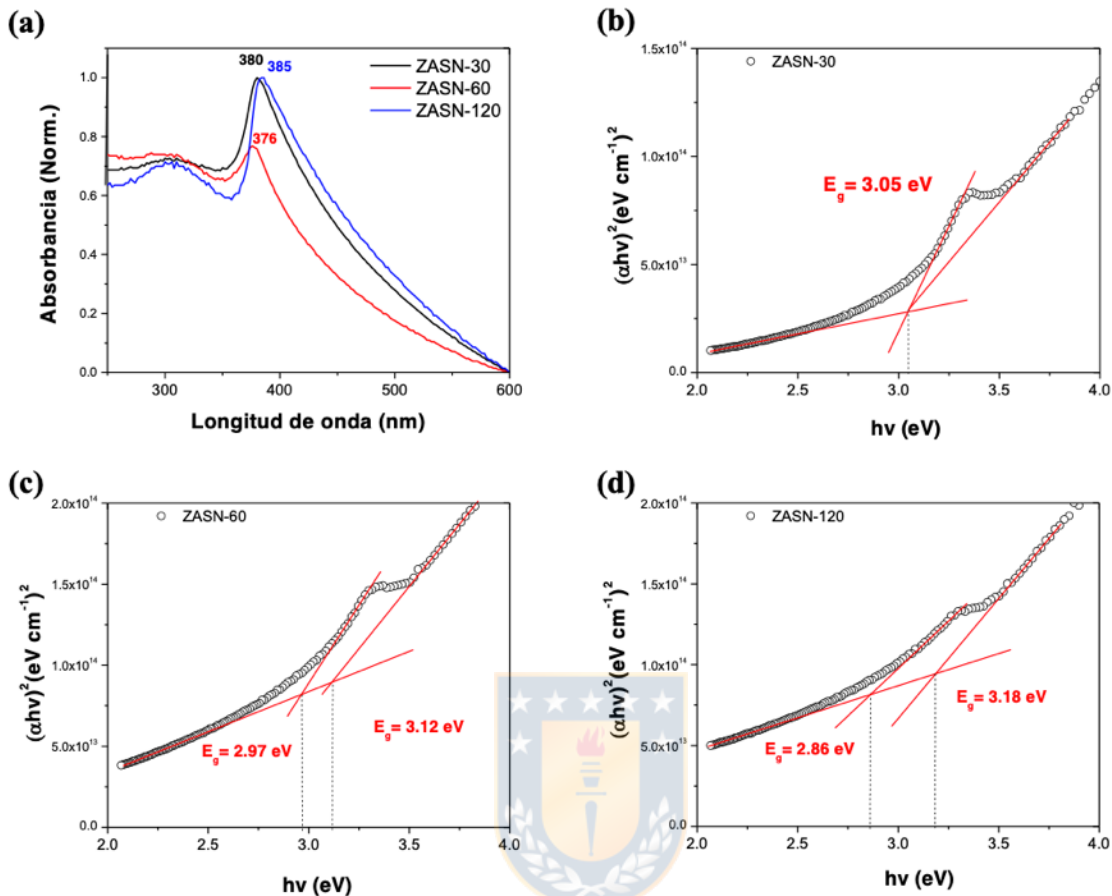
### 6.1.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la figura 6.15 se muestran las imágenes MET de las ZnNPs obtenidas a través de síntesis ultrasónica, usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente reductor a pH 10 y a diferentes tiempos de sonicación. La muestra obtenida a 30 m de sonicación (ZASN-30), exhibió morfologías esferoidales y tipo hojuelas de apróx. 22 nm. Mientras que la muestra obtenida con 60 m de sonicación (ZASN-60), presentó NPs tipo hojuelas de gran tamaño (127 nm apróx.). Por último, la muestra sintetizada a 120 m de sonicación (ZASN-120), presentó NPs con forma de barras de un largo apróx. de 100 nm y un diámetro de 20 nm.



**Figura 6.15.** Imágenes MET de las ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a diferentes tiempos de sonicación: a) ZASN-30, b) ZASN-60 y c) ZASN-120.

### 6.1.2.3. Espectrofotometría UV visible (UV)

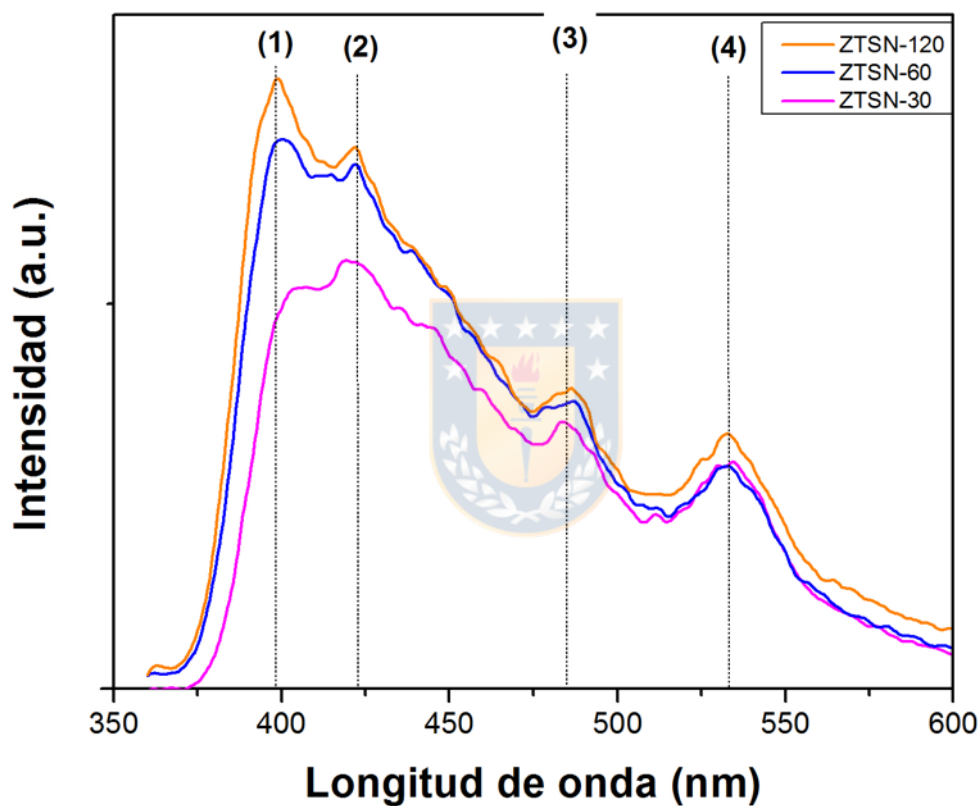


**Figura 6.16.** (a) Espectros de absorción UV-visible de las ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a diferentes tiempos de sonicación; (b)  $E_g$  de ZASN-30; (c)  $E_g$  de ZASN-60 y (d)  $E_g$  de ZASN-120.

Los espectros de absorción de las ZnNPs sintetizadas a través de síntesis ultrasónica, utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente reductor a un pH de 10 se muestran en la figura 6.16 (a). Además, en la misma figura (opción b, c y d), se muestran los gráficos de las curvas de TAUC respectivas, que permitieron calcular la  $E_g$  de cada una de las muestras. Las ZnNPs sintetizadas presentaron un pico de absorción a 379.6, 376.0 y 384.7 nm, respectivamente.

#### 6.1.2.4. Fotoluminiscencia (PL)

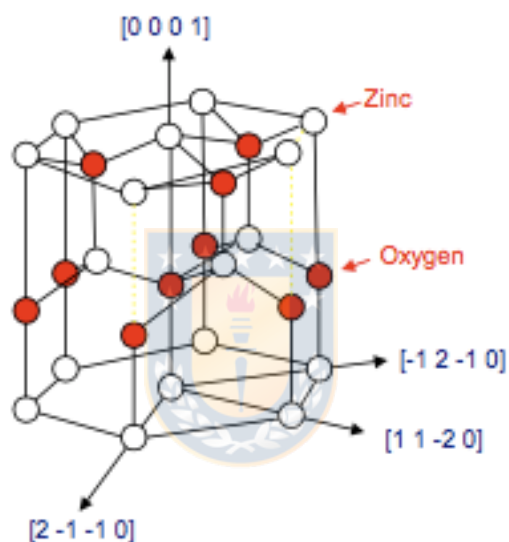
Los espectros de fotoluminiscencia de las ZnNPs sintetizadas a través de síntesis ultrasónica, utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente reductor a un pH de 10 se muestran en la figura 6.17. Se lograron identificar cuatro picos de emisión que aumentan su intensidad, a medida que se aumenta el tiempo de sonicación de las síntesis respectivas, estos se encuentran aproximadamente a 390, 421, 485 y 534 nm respectivamente.



**Figura 6.17.** Espectros de PL correspondientes a las ZnNPs sintetizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a diferentes tiempos de sonicación: a) ZASN-30, b) ZASN-60 y c) ZASN-120.

## 6.2. Discusión

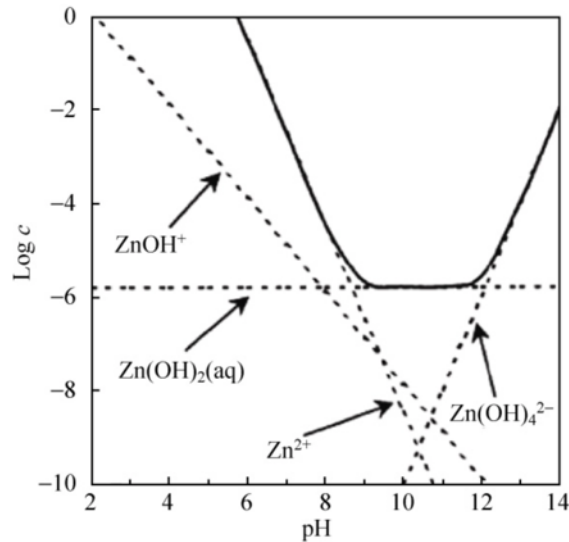
Los resultados de difracción evidencian que todas las ZnNPs, obtenidas a través de coprecipitación química y síntesis ultrasónica (figuras 6.1, 6.7 y 6.13), presentaron los picos característicos del ZnO (JCPDS 36-1451) en su fase wurzita (figura 6.18). La ausencia de picos adicionales confirmó la formación exitosa de las ZnNPs que estaban libres de cualquier fase secundaria. No está demás mencionar que, al igual que las muestras de CeO<sub>2</sub>, las muestras de ZnNPs fueron analizadas en un porta muestra de polimetacrilato, sin embargo, solo las muestras procedentes de la síntesis ultrasónica evidenciaron dos picos amorfos (2θ) a 30 y 40°, que coincide con lo reportado en la literatura para este material<sup>89</sup>.



**Figura 6.18.** Estructura cristalina de la wurzita con sus superficies polares<sup>105</sup>.

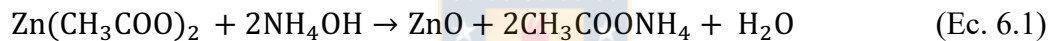
Con respecto a las morfologías y tamaños de las ZnNPs (figuras 6.3, 6.9 y 6.15), se puede indicar que las ZnNPs obtenidas con NH<sub>4</sub>OH, muestran una tendencia general, donde a bajos pH (9 y 10) presentan morfologías esféricas de bajo tamaño (12-15 nm) y agregados de mayor tamaño, que tienden a ordenarse en morfologías tipo prismas (pH 11-12). Los resultados encontrados no son nuevos, ya que diversos autores han identificado la misma tendencia cuando se ha utilizado reactivos similares y se ha incrementado el pH<sup>106-109</sup>.

En general, el proceso de crecimiento y nucleación de las ZnNPs es descrito por medio del Diagrama de estabilidad de fases, para el sistema ZnO-H<sub>2</sub>O a 25° C<sup>110</sup> (figura 6.19).

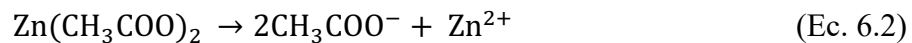


**Figura 6.19.** Diagrama de estabilidad de fases para el sistema ZnO-H<sub>2</sub>O a 25° C<sup>110</sup>.

La reacción química global responsable de formar las ZnNPs a partir de NH<sub>4</sub>OH se muestra en Ec. 6.1:



Sin embargo, esta reacción global está gobernada por los procesos de nucleación y crecimiento, que se presentan en los compuestos intermediarios que se describen a continuación<sup>108,111</sup>. Cuando el acetato de zinc, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> es disuelto en agua, este se disocia en iones de zinc (Zn<sup>2+</sup>) y acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) (Ec. 6.2), este último se hidroliza y libera iones OH<sup>-</sup> (Ec. 6.3). Por otra parte, cuando se añade la solución de NH<sub>4</sub>OH, esta también se hidroliza, liberando iones de amonio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e hidróxido, OH<sup>-</sup> (Ec. 6.4).



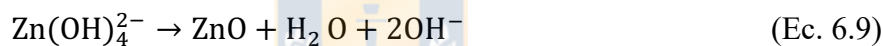
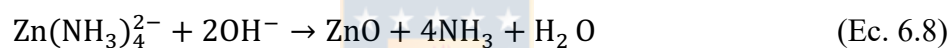
Al tener todos estos compuestos en un medio acuoso, es posible que se formen moléculas de hidróxido de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>), y los iones de tetra-amina-zincado (Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>) o los iones de tetra-hidroxi-zincado (Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Particularmente, los iones de OH<sup>-</sup> pueden reaccionar con los iones de Zn<sup>2+</sup>, para formar el precipitado de Zn(OH)<sub>2</sub> (Ec. 6.5) o para formar el ion



complejo de  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  (Ec. 6.6). Por otra parte, el ion  $\text{Zn}^{2+}$ , puede reaccionar con  $\text{NH}_4^+$ , dando lugar al ion complejo  $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$ .

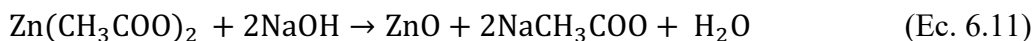


Los iones complejos enunciados anteriormente, servirían como unidades de crecimiento de los núcleos de ZnO. Específicamente, el ion  $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$  podría recombinarse con el ion  $\text{OH}^-$ , para dar lugar al ZnO (Ec. 6.8) y el ion  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , a su vez sería capaz de transformarse directamente en ZnO (Ec. 6.9). Asimismo, el  $\text{Zn(OH)}_2$  al reaccionar con los iones  $\text{OH}^-$ , se transformaría en iones de  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  (Ec. 6.10), que luego se transformaría en núcleos de ZnO a partir de ec 6.9.

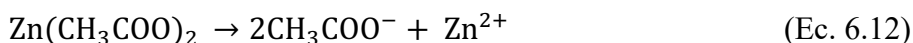


Por otra parte, los iones complejos que presentan carga negativa ( $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ ), podrían adherirse en direcciones preferenciales de crecimiento<sup>108,109</sup>, lo que haría variar la morfología de las ZnNPs. Para este caso particular, donde se aumento el pH de la solución (9-12) por medio del aumentó del contenido de amonia, mas iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_4^+$  estaban disponibles para reaccionar, facilitando las reacciones descritas por ecuaciones 6.8, 6.9 y 6.10, facilitando la obtención de morfologías esferoidales y agregados en forma de prisma<sup>106,112</sup>.

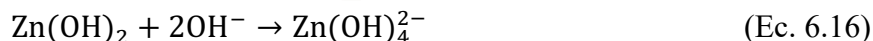
En relación con las morfologías y tamaños de las muestras provenientes de la síntesis con NaOH (figura 6.9), se puede indicar que las ZnNPs obtenidas entre pH 9 - 11, presentan morfologías esferoidales y agregados de diferentes tamaños (20-80 nm) y la muestra sintetizada a pH 12, evidencia la formación de agregados de gran tamaño (mayor a 200 nm) con morfologías rosetadas. La reacción química global responsable de formar las ZnNPs a partir de NaOH se muestra en Ec. 6.11:



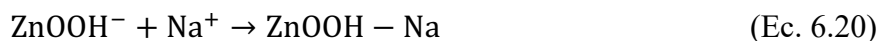
Al igual que en las síntesis con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la reacción global está gobernada por procesos de nucleación y crecimiento, que son dependientes de los compuestos intermediarios que se describen a continuación<sup>110,113-115</sup>. Cuando el acetato de zinc,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  es disuelto en agua, este se disocia en iones de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) y acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) (Ec. 6.12), este último se hidroliza y libera iones  $\text{OH}^-$  (Ec. 6.13). Por otra parte, cuando se añade la solución de  $\text{NaOH}$ , esta también se disocia, liberando iones de amonio,  $\text{Na}^+$  e hidróxido,  $\text{OH}^-$  (Ec. 6.14).



Los iones de  $\text{OH}^-$  pueden reaccionar con los iones de  $\text{Zn}^{2+}$ , para formar  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (Ec. 6.15) y a su vez el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  podría reaccionar con los iones  $\text{OH}^-$ , para formar el ion complejo de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  (Ec. 6.16), que podría disociarse en  $\text{ZnO}_2^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Ec. 6.17).



Los iones enunciados anteriormente, servirían como unidades de crecimiento de los núcleos de  $\text{ZnO}$ . Específicamente, el ion  $\text{ZnO}_2^{2-}$  podría recombinarse con  $\text{H}_2\text{O}$ , para generar  $\text{ZnO}$  y el ion  $\text{OH}^-$  (Ec. 6.18). También el  $\text{ZnO}$  podría recombinarse con  $\text{OH}^-$ , resultando en el complejo  $\text{ZnOOH}^-$  (Ec. 6.19). Por último, el  $\text{ZnOOH}^-$  podría interaccionar con el  $\text{Na}^+$ , y dar lugar a una capa virtual que inhibe el crecimiento de los cristales de  $\text{ZnO}$ <sup>115,116</sup>.



Se ha observado que cuando se usa hidróxido de amonio como disolvente, las partículas son esféricas, mientras que las partículas son alargadas, cuando se usa hidróxido de sodio como disolvente. En el trabajo Ranjani y col, encontraron una alta dependencia de la cinética de crecimiento del ZnO con respecto a la presencia de sodio<sup>115</sup>. Ellos atribuyeron que el NaOH, no solamente proveía de iones OH<sup>-</sup> que facilitaban la reacción del Zn(OH)<sub>2</sub>, sino también proporciona el contraión, Na<sup>+</sup>, sugiriendo que este ion podría actuar como un agente de cobertura, impidiendo así el crecimiento del nanocrystal de ZnO en determinadas direcciones. Esta difusión de los iones de Na<sup>+</sup> hacia la creciente superficie del nanocrystal se ve favorecida por la carga en el ion OH<sup>-</sup>, ya que el ión hidroxilo se adhiere a la superficie del nanocrystal; en otras palabras, es natural esperar que los iones Na<sup>+</sup> se difundan a los nanocrystal en crecimiento y actúen como contraiones a las especies OH<sup>-</sup> unidas al nanocrystal, lo que dificulta el enfoque de los iones Zn<sup>2+</sup> necesarios para un mayor crecimiento del nanocrystal. Esta explicación ayudaría a entender la formación de morfologías rosetadas en la muestra sintetizada a pH 12.

Las morfologías y tamaños de las muestras provenientes de la síntesis ultrasónica, usando NH<sub>4</sub>OH como agente reductor a pH 10 y a diferentes tiempos de sonicación (30, 60 y 120 m), se muestran en la figura 6.15. A partir de estos resultados, se determinó que las ZnNPs obtenidas a 30 y 60 m de sonicación, presentan morfologías esferoidales y tipo hojuelas de distinto tamaño, mientras que la muestra obtenida en 120 m, evidencia la presencia de barras de un largo apróx. de 100 nm y un diámetro de 20 nm. Las reacciones que controlan esta síntesis, están descritas por las ecuaciones 6.1-6.10, ya que se utilizó NH<sub>4</sub>OH, como agente reductor a pH 10. Es sabido que la síntesis ultrasónica favorece el grado de hidrólisis de las reacciones, que es proporcional al tiempo de sonicación<sup>91</sup>. Los resultados encontrados concuerdan con lo encontrado en el trabajo de Robles-Águila y col., ellos identificaron que para bajos tiempos de sonicación, se obtienen morfologías esferoidales<sup>117</sup>. Y para altos tiempos de sonicación, las morfologías tipo barras podrían explicarse, ya que el ZnO presenta planos de crecimiento polares (0001) y no polares, (1000) y (1100), que se ven favorecidos en determinadas situaciones. Estas propiedades sugieren que el eje c es la dirección de crecimiento más favorables del ZnO, ya que el plano (0001) tiene la energía más alta de la superficie de bajo índice<sup>107,118</sup>.

**Tabla 6.1.** Tabla resumen que relaciona el tamaño de cristalita y los valores  $E_g$ , calculados para cada una de las muestras de ZnNPs.

<b>Tipo de Síntesis</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tamaño Cristalita (nm)</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
	ZACP-9	60.9	3.05
Coprecipitación	ZACP-10	55.7	3.14
Usando TMAOH	ZACP-11	64.1	3.19
	ZACP-12	37.4	3.12
	ZNCP-9	93.8	3.14
Coprecipitación	ZNCP-10	86.1	2.86
Usando NaOH	ZNCP-11	64.6	2.84
	ZNCP-12	53.0	2.93
	ZASN-30	53.1	3.05
Ultrasónica	ZASN-60	54.2	3.12
	ZASN-120	71.0	3.18

De los espectros de absorción (figuras 6.4, 6.10 y 6.16a), se determinó los picos de absorción característicos de cada muestra y se pudo concluir que todas las ZnNPs absorben en la región UVA, a excepción de la muestra sintetizada con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 10) que absorbe a 407 nm. En estos espectros se puede observar que los picos característicos se desplazan en su posición, dependiendo del pH, agente reductor o el tiempo de sonicación utilizado. Esto se debe a que todas las muestras presentaron variados tamaños de cristalita, lo que incide directamente en el efecto de confinamiento cuántico. Según la teoría de este efecto, los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia están limitados espacialmente por la barrera potencial de la superficie. Debido al confinamiento de electrones y huecos, la energía de transición óptica desde la parte superior de valencia a la parte inferior de la conducción aumenta y la absorción máxima se desplaza a la región de longitud de onda más corta<sup>119</sup>.

Los valores de  $E_g$  calculados a partir de los gráficos de TAUC, se muestran en las figuras 6.5, 6.11 y 6.16 b-c-d y se resumen en tabla 6.1, en ellas se puede observar que, en la mayoría de las muestras, una vez extrapolados los datos con el eje x, se presentaron dos puntos de intersección de las curvas con este eje. En el trabajo de Dongol y col.<sup>120</sup>, atribuyeron este

doble  $E_g$ , debido a que la primera transición se relacionaría con la banda óptica,  $E_g^{opt}$ , que corresponde al inicio de la absorción óptica y la formación de un par electrón-huecos unidos o "Excitones de Frenkel". La segunda transición correspondería a la banda de energía fundamental  $E_g$  (banda de energía entre la banda de valencia "banda  $\pi$ " y la banda de conducción (banda  $\pi^*$ ). Por otra parte, en el trabajo de Jarosinski y col<sup>121</sup>, demuestran que las curvas de TAUC no consideran la naturaleza del material que se quiere analizar, pues solo considerarían valores fijos para cuantizar las transiciones energéticas. Para efecto de comparar resultados, solo se consideró el valor cercano a la  $E_g$  reportado para el ZnO (3.37 eV)<sup>112</sup>.

A partir del análisis de Rietveld fue posible obtener la variación del tamaño de cristalita y la microdeformación para cada muestra, valores que se correlacionaron con las respectivas energías  $E_g$ , esta información se resume en las figuras 6.2, 6.8 y 6.14. De forma general, se puede apreciar que, en el caso de la coprecipitación química, cuando se usó  $NH_4OH$  (figura 6.2), a medida que aumenta el pH (9-12), el tamaño de cristalita y  $E_g$  disminuyen, mientras que la microdeformación aumenta. Por otra parte, las muestras obtenidas con  $NaOH$  como agente reductor (figura 6.8), se puede indicar que a medida que aumenta el pH (9-12), el tamaño de cristalita y  $E_g$  disminuyen, mientras que la microdeformación aumenta. Para el caso de las ZnNPs obtenidas por síntesis ultrasónica a diferentes tiempos de sonicación (figura 6.14), se puede indicar que entre 30 y 60 m de sonicación el tamaño de cristalita y  $E_g$  aumentan, al igual que la microdeformación. Entre 60-120 min, el tamaño de cristalita y  $E_g$  aumentan, mientras que la microdeformación disminuye. Es sabido que a medida que aumenta la cristalinidad de una muestra, la microdeformación del material debería disminuir, sin embargo, en los resultados encontrados se encontraron discordancia en esta tendencia, esto podría explicarse pues, en algunos casos, el error asociado es considerable con respecto a la magnitud de la variable estudiada. En general, las variaciones de  $E_g$  identificadas, se asocian a los cambios en el tamaño de cristalita de cada muestra. También se corroboró que algunas muestras evidencian confinamiento cuántico, donde la absorción máxima se desplaza longitudes de onda más cortas<sup>112,119</sup>.

Los espectros de fotoluminiscencia se muestran en las figuras 6.6, 6.12 y 6.17. En todas las muestras se lograron identificar cuatro picos aproximadamente a 395, 420, 488 y 530 nm. El

pico situado a 395 nm (3.14 eV) se relaciona con una emisión de borde de banda cercana (NBE) de ZnO, que se origina a partir de la recombinación directa de excitones<sup>112</sup>. Por otra parte, los picos detectados en la región visible se relacionan con defectos de la red cristalina, tales como: vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ ), intersticios de zinc ( $Zn_i$ ), vacancias de oxígeno ( $V_O$ ), intersticios de oxígeno ( $O_i$ ) y enlaces de superficie disponibles. Expecificamente y de acuerdo al trabajo de algunos autores<sup>112,122,123</sup>, el pico emitido a 420 nm (2.95 eV), es atribuido a la recombinación electron-hueco entre  $Zn_i$  y la banda de valencia; asimismo, el pico emitido a 488 nm (2.54 eV), se debe a una recombinación del electrón de la banda de conducción en el nivel de defecto producido por el antisito de oxígeno ( $O_{Zn}$ ), por último, la banda emitida a 530 nm (2.34 eV), se debe a la recombinación de electrones con huecos fotogenerados atrapados al nivel de defecto producido por vacancias de oxígeno ( $V_O$ ).

### 6.3. Conclusiones

Se lograron sintetizar ZnNPs a través de dos métodos, coprecipitación química y síntesis ultrasónica. En ambos casos se evidenció NPs con irregularidad en tamaños y morfologías, esta última controlada por agregados de NPs.

Se logró caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las NPs sintetizadas, mediante las técnicas de DRX, MET, UV y PL, dando como resultado que las NPs presentan una alta cristalinidad, presentan morfología preferencialmente esférica.

Se decide utilizar la muestra ZACP-10, como base de la síntesis de la coraza de las NEsNC, debido a la regularidad en morfología y bajo tamaño, ya que esta cualidad permitirá controlar el crecimiento de la coraza de mejor forma.

Se descarta trabajar con las muestras obtenidas con NaOH, ya que tienden a crecer en morfologías distintas a la del núcleo. Por otra parte, también se descarta trabajar con síntesis ultrasónica ya que, al ser de alta energía, destruirá la coraza al primer intento de formarse.

## **CAPITULO 7. Síntesis de nanoestructuras núcleo-coraza**

En este capítulo, los resultados de las caracterizaciones de las NEsNC fueron ordenados considerando la procedencia del núcleo. En concreto el orden de los resultados es el siguiente:

- i. Síntesis de NEsNC utilizando una dispersión comercial de CeNPs
  - Resultados de DRX y TEM
- ii. Síntesis de NEsNC utilizando CeNPs sintetizadas previamente
  - Resultados de DLS, DRX, TEM, UV y PL

Los resultados por cada síntesis se presentan en la sección 7.1, la discusión de todos ellos está en la sección 7.2 y las respectivas conclusiones en la sección 7.3.

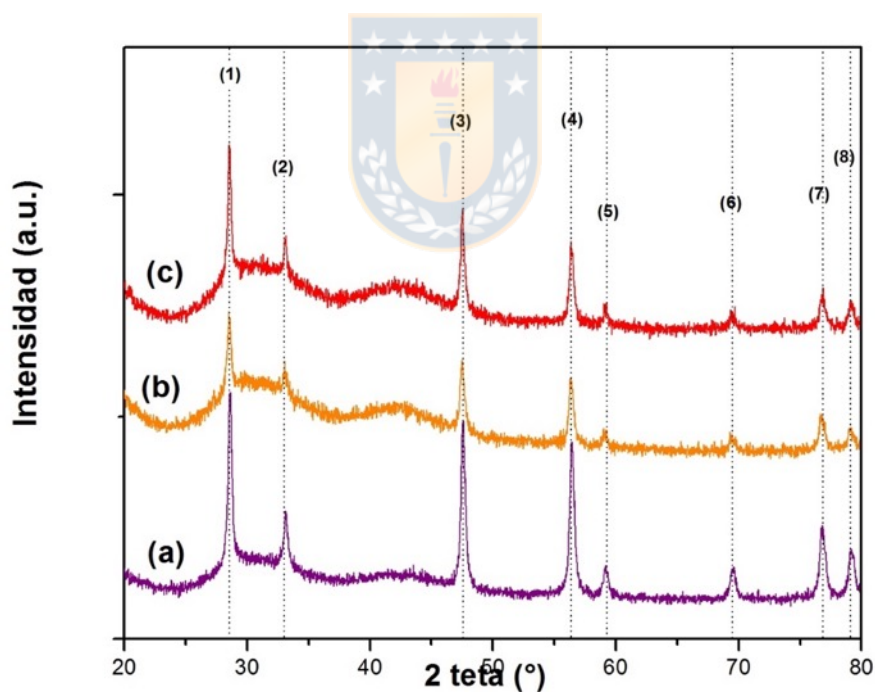


## 7.1. Resultados

### 7.1.1. Síntesis de NEsNC utilizando CeNPs comerciales

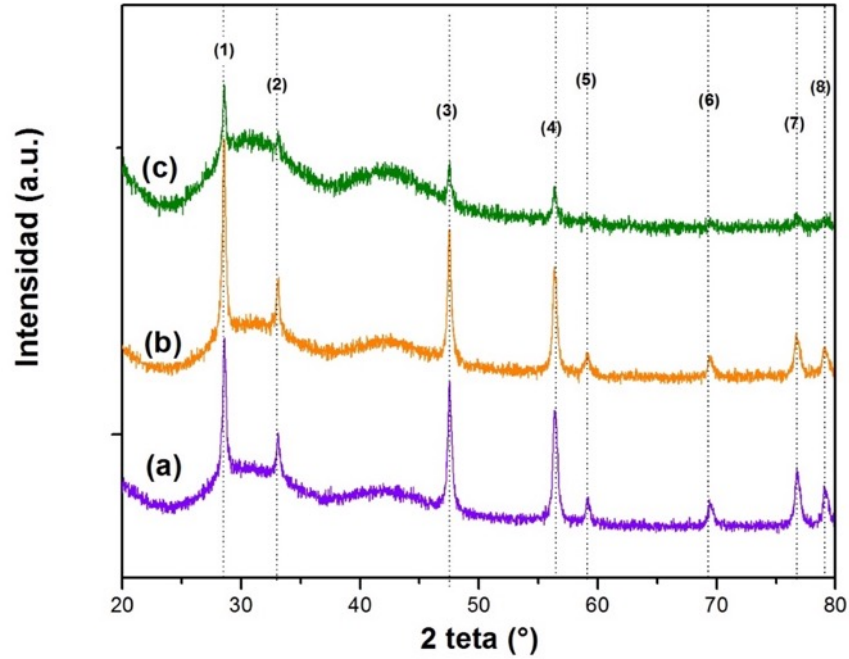
#### 7.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

En las figuras 7.1, 7.2 y 7.3 se muestran los patrones de DRX de las muestras sintetizadas por coprecipitación química, utilizando CeNPs comerciales (20 nm) que actuaban como núcleo de las NEsNC. Específicamente en la figura 7.1 se muestran los patrones de las muestras que se sintetizaron utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (3, 6 y 9 mM). Por otra parte, en la figura 7.2 se muestran los patrones de las muestras que se sintetizaron utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (3, 6 y 9 mM). Asimismo, en la figura 7.3 se muestran los patrones de las muestras que se sintetizaron utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 72 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (3, 6 y 9 mM).

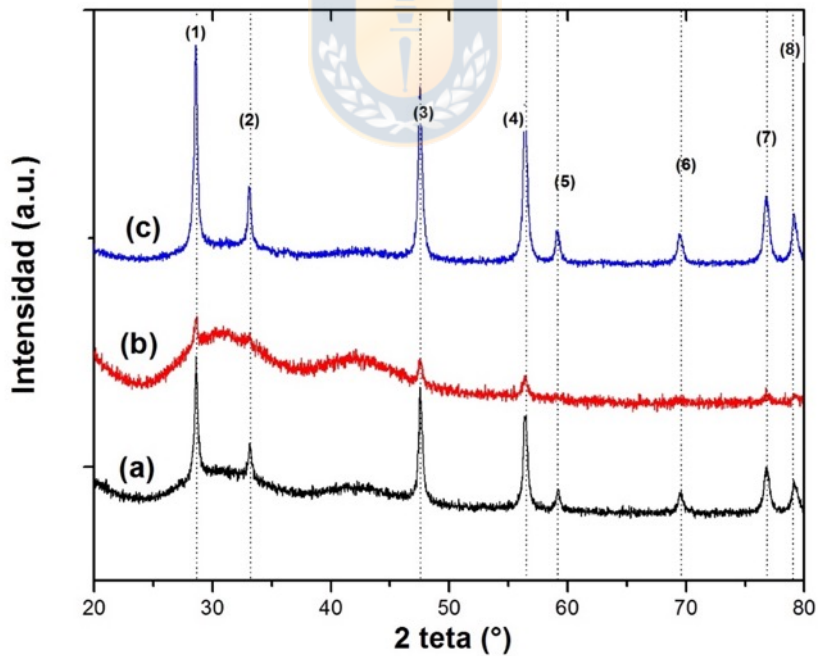


**Figura 7.1.** Patrones DRX de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18mM y se varió la concentración de CTABr (3, 6 y 9mM). a) CSCP-1, b) CSCP-4 y c) CSCP-7.





**Figura 7.2.** Patrones DRX de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM y se varió la concentración de CTABr (3, 6 y 9mM). a) CSCP-2, b) CSCP-5 y c) CSCP-8.



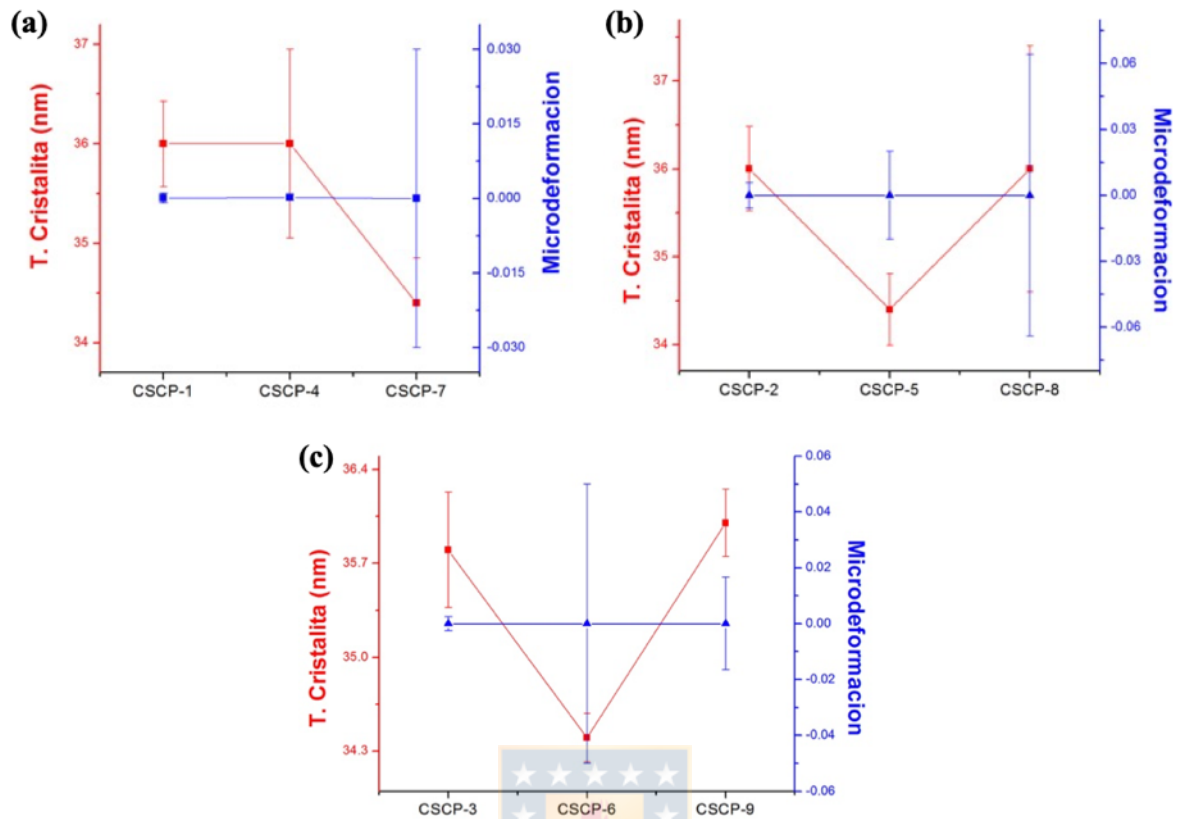
**Figura 7.3.** Patrones DRX de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 72 mM y se varió la concentración de CTABr (3, 6 y 9mM). Donde a) CSCP-3, b) CSCP-6 y c) CSCP-9.

Mediante refinamiento Rietveld, se obtuvieron la posición de cada pico ( $2\theta$ ). Dichos picos se correlacionaron con el  $\text{CeO}_2$  cúbico de grupo espacial Fm-3m (JCPDS 34-0394). En la tabla 7.1 se muestran los planos relacionados a cada pico y el porcentaje de fases detectadas. Todas las muestras presentaron un 100% de la fase asociada al  $\text{CeO}_2$ .

**Tabla 7.1.** Patrones de difracción detectados en muestras provenientes de la dispersión comercial de CeNPs.

Muestras	Patrones de difracción detectados								% fases Detectadas	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	$\text{CeO}_2$	ZnO
CSCP-1	28.6	33.2	47.6	56.4	59.2	69.5	76.8	79.2	100	0
CSCP-4	28.3	33.1	47.6	56.3	59.2	69.5	76.8	79.1	100	0
CSCP-7	28.6	33.1	47.5	56.3	59.1	69.5	76.9	79.3	100	0
CSCP-2	28.5	33.1	47.6	56.4	59.2	69.5	76.8	79.1	100	0
CSCP-5	28.6	33.1	47.6	56.4	59.2	69.4	76.7	79.2	100	0
CSCP-8	28.5	33.2	47.6	57.3	-	-	76.8	79.2	100	0
CSCP-3	28.5	33.1	47.6	56.4	59.1	69.5	76.8	79.1	100	0
CSCP-6	28.5	32.9	47.6	56.3	-	-	76.8	79.3	100	0
CSCP-9	28.6	33.2	47.6	56.6	59.2	69.7	76.9	79.1	100	0
Patrón	28.6	33.1	47.5	56.4	59.1	69.5	76.7	79.2		
$\text{CeO}_2$	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)		

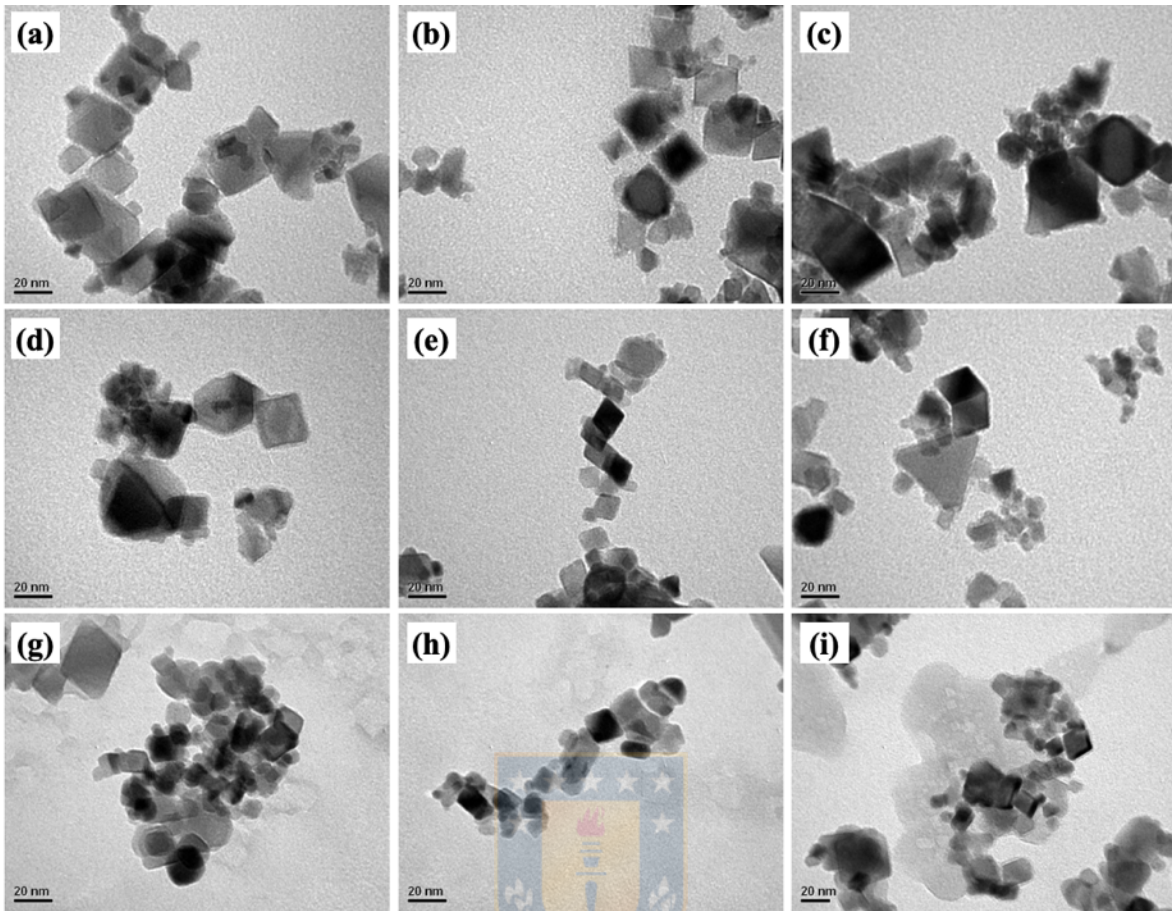
En la figura 7.4 se muestra la variación del tamaño de cristalita y la microdeformación calculada por análisis Rietveld. De los resultados obtenidos, se evidencia que todas las muestras presentaron microdeformación y tamaño de cristalita similar.



**Figura 7.4.** Variación del tamaño de cristalita y microdeformación de las muestras sintetizadas con CeNPs comerciales y distintas concentraciones de  $Zn^{2+}$ : a) 18 mM; b) 36 mM y c) 72 mM.

#### 7.1.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la figura 7.5 se muestran las imágenes de MET de las muestras sintetizadas por coprecipitación química, utilizando CeNPs comerciales (20 nm) que actuaban como núcleo de las NEs. Se pudo corroborar que no existió la formación de NEsNC, sin embargo, se evidenció que las CeNPs comerciales utilizadas como núcleo, estaban compuestas por NPs de distintas morfologías (cúbicas, esféricas y tetragonales).

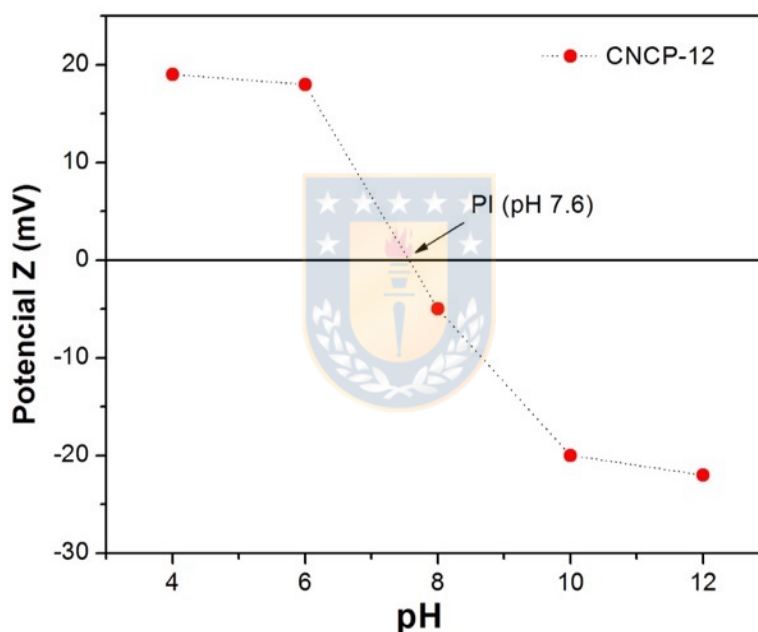


**Figura 7.5.** Imágenes MET de las muestras sintetizadas a partir de una dispersión comercial de CeNPs: a) CSCP-1; b) CSCP-2; c) CSCP-3; d) CSCP-4; e) CSCP-5; f) CSCP-6; g) CSCP-7; h) CSCP-8 y i) CSCP-9.

## 7.1.2. Síntesis de NEsNC utilizando CeNPs sintetizadas previamente

### 7.1.2.1. Determinación del potencial Z mediante DLS

Tal como se mencionó en la sección de metodología experimental, antes de proceder con la síntesis de las NEsNC se seleccionó una de las muestras de las CeNPs para que sirviera como núcleo de estas estructuras. En particular, se seleccionó la muestra CNCP-12, considerando los resultados discutidos en el capítulo 5 y el rendimiento obtenido en su reacción (anexo 1). A esta muestra se le evaluó el potencial Z a distintos pH (figura 7.6), de manera de conocer su punto isoeléctrico (PI) y confirmar el tipo de surfactante a utilizar. Se determinó que el PI (0 mV) de CNCP-12 está situado a un pH de 7.6.

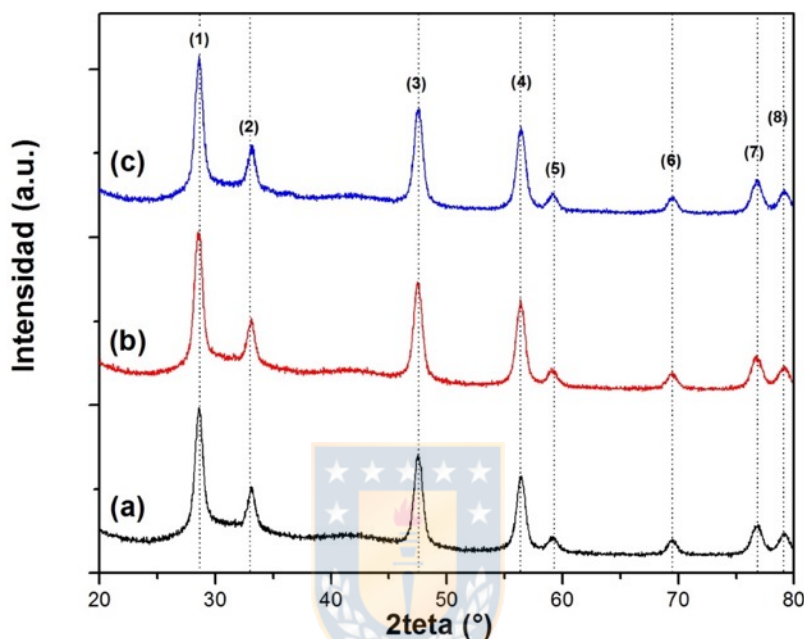


**Figura 7.6.** Determinación del potencial Z y del punto isoeléctrico de la muestra CNCP-12 a diferentes valores de pH.

### 7.1.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

En las figuras 7.7, 7.8 y 7.9 se muestran los difractogramas de las muestras obtenidas por coprecipitación química, utilizando la muestra CNCP-12 como núcleo de las NEsNC y considerando el  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 9) como agente reductor de la síntesis. Específicamente en la figura 7.7 se muestran los patrones DRX relacionados a la síntesis de NEsNC utilizando una concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  de 9 mM y distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). En

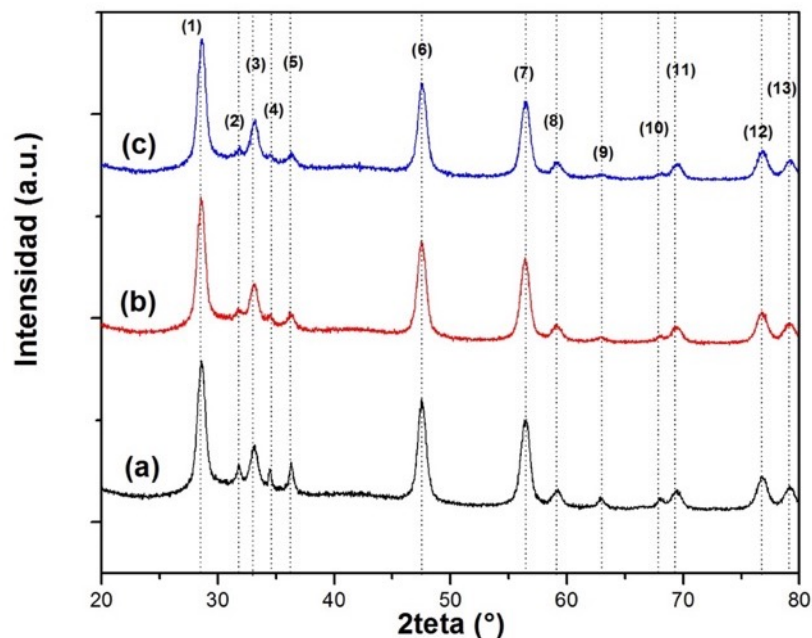
la figura 7.8 se muestran los patrones DRX de las muestras que se sintetizaron utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). Asimismo, en la figura 7.9 se muestran los patrones DRX de las muestras que se sintetizaron utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM).



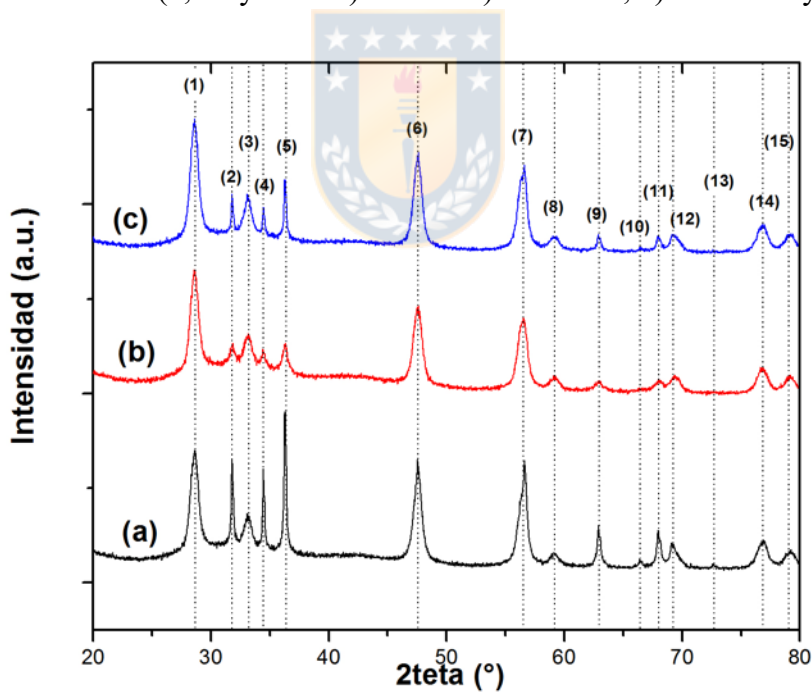
**Figura 7.7.** Patrones DRX de las muestras, donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 9 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). a) CSCP-10, b) CSCP-13 y c) CSCP-16.

De los resultados del refinamiento Rietveld, se obtuvo la posición de los picos ( $2\theta$ ) de cada muestra, que se correlacionaron con las fases detectadas. En general, en todas las muestras se evidenció la presencia del  $CeO_2$  cúbico de grupo espacial Fm-3m (JCPDS 34-0394), mientras que el  $ZnO$  hexagonal con grupo espacial P63mc (JCPDS 36-1451), solamente fue detectado en las muestras que provenían de la síntesis con una concentración de  $Zn^{2+}$  18 y 36 mM. En la tabla 7.2 se resumen la información asociada a la posición ( $2\theta$ ) por cada pico detectado, el plano relacionado a cada pico y el porcentaje de fases detectadas.

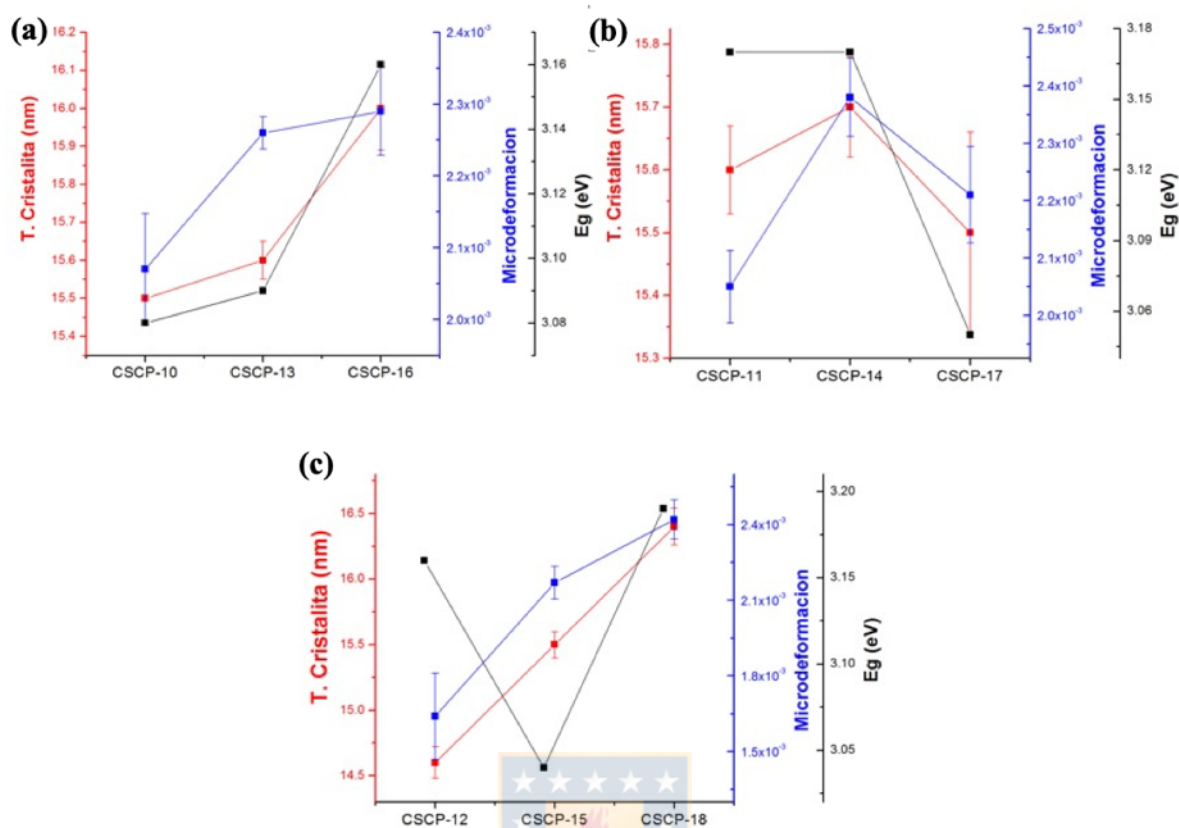
En las figuras 7.10 y 7.11 se muestra la variación del tamaño de cristalita, la microdeformación calculada por análisis Rietveld y los valores  $E_g$  de cada muestra.



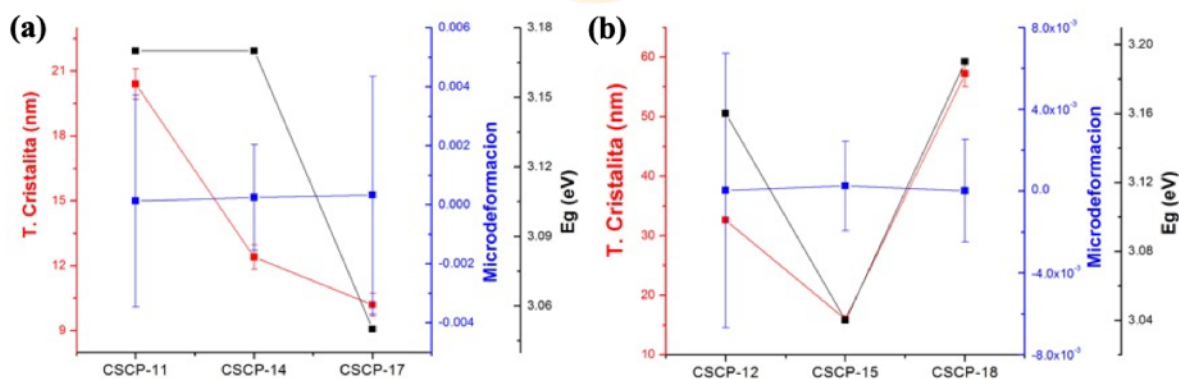
**Figura 7.8.** Patrones DRX de las muestras a partir de  $Zn^{2+}$  de 18 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-11, b) CSCP-14 y c) CSCP-17.



**Figura 7.9.** Patrones DRX de las muestras, donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-12, b) CSCP-15 y c) CSCP-18.



**Figura 7.10.** Variación del tamaño de cristalita, microdeformación y  $E_g$  de las muestras sintetizadas a partir de CeNPs (CNCP-12), que presentaron la fase del  $\text{CeO}_2$  a distintas concentraciones de  $\text{Zn}^{2+}$ : a) 9 mM; b) 18 mM y c) 36 mM.



**Figura 7.11.** Variación del tamaño de cristalita, microdeformación y  $E_g$  de las muestras sintetizadas a partir de CeNPs (CNCP-12), que presentaron la fase del  $\text{ZnO}$  a distintas concentraciones de  $\text{Zn}^{2+}$ : a) 18 mM y b) 36 mM.

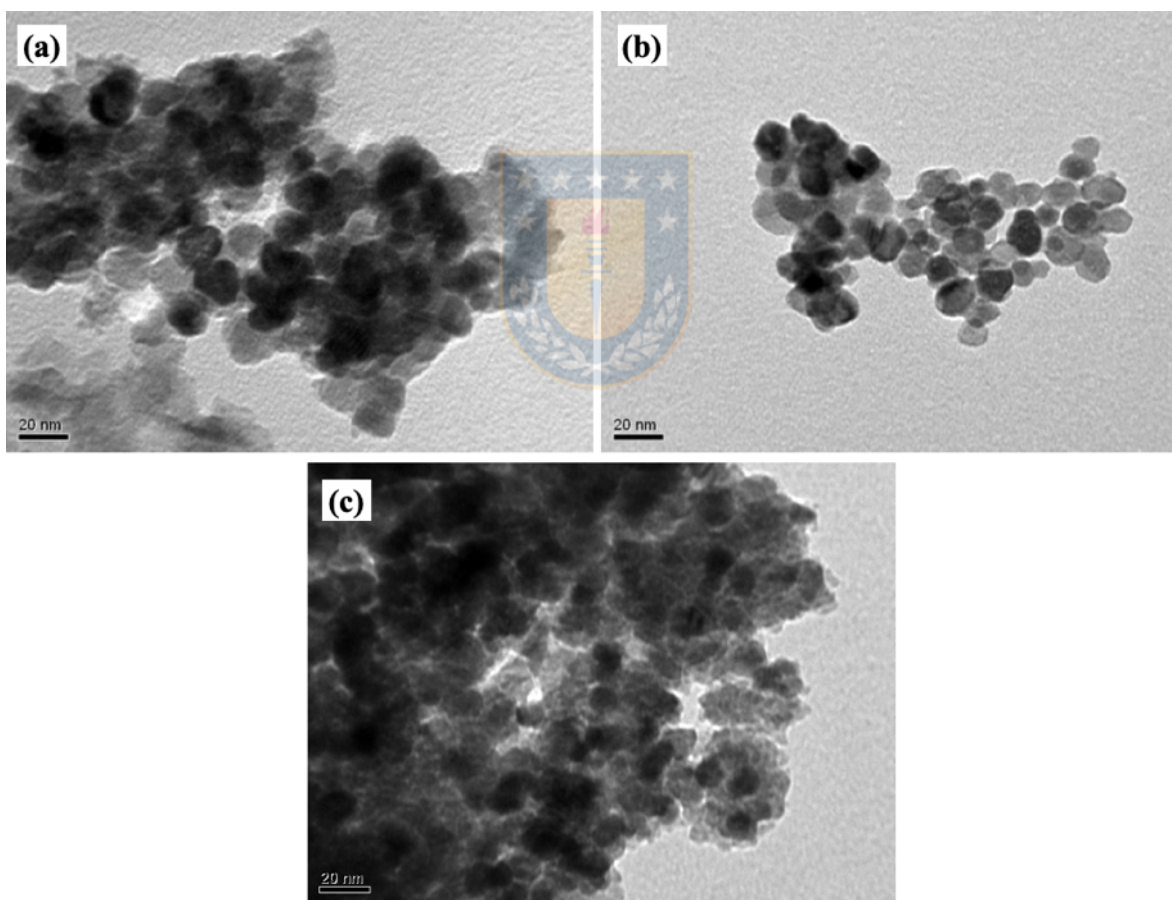


**Tabla 7.2.** Patrones de difracción detectados en muestras de NEsNC, usando la muestra CNCP-12 como núcleo.

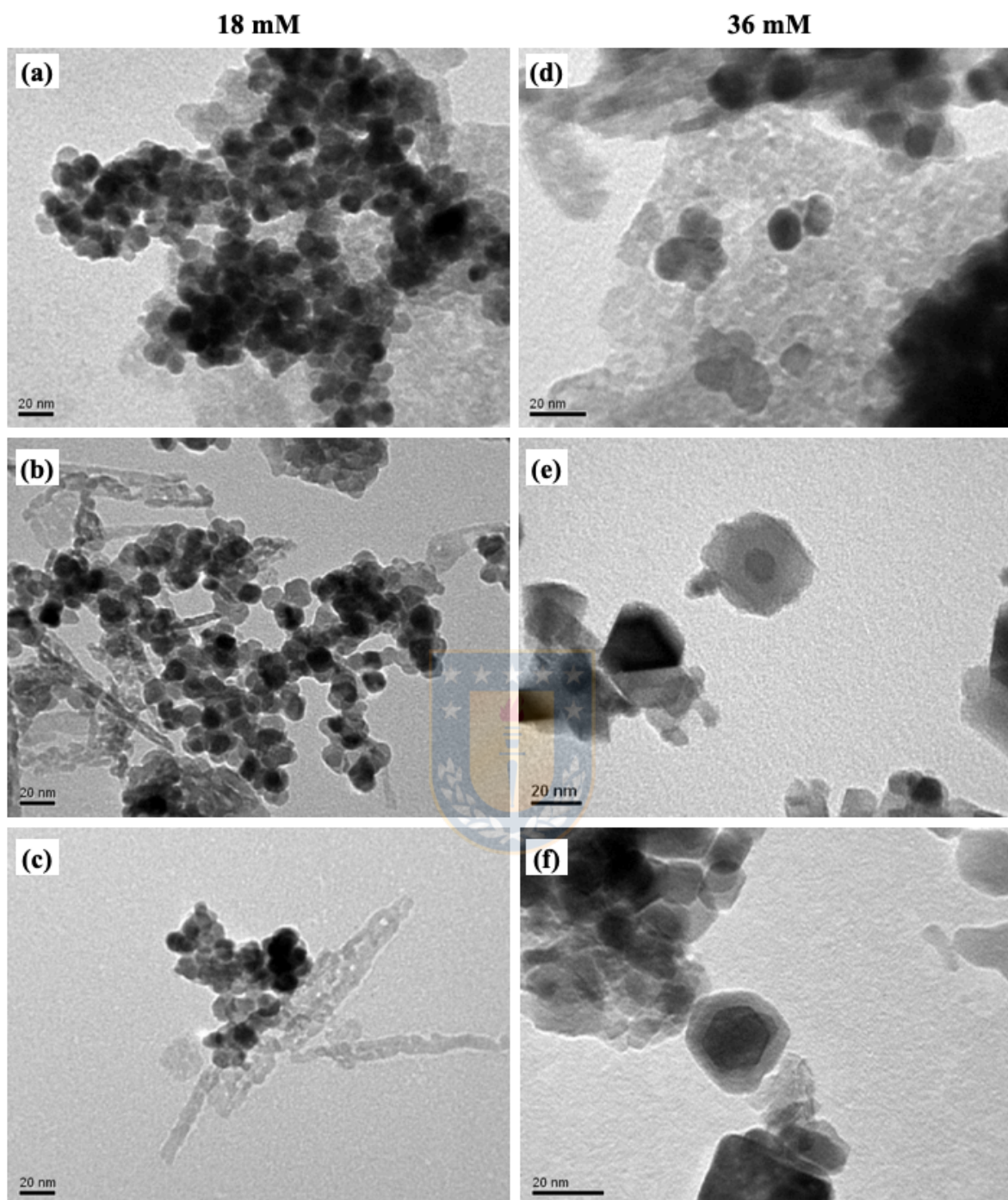
Muestras	Patrones de difracción detectados															% Fases detectadas	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	CeO <sub>2</sub>	ZnO
CSCP-10	28.5	-	33.2	-	-	47.5	56.5	59.1	-	-	-	69.4	-	76.8	79.2	100	0
CSCP-13	28.5	-	33.2	-	-	47.6	56.3	59.1	-	-	-	69.4	-	76.7	79.2	100	0
CSCP-16	28.6	-	33.2	-	-	47.5	56.4	59.2	-	-	-	69.5	-	76.8	79.1	100	0
CSCP-11	28.5	31.8	33.2	34.5	36.3	47.5	56.4	59.2	62.9	-	68.0	69.5	-	76.8	79.2	67.2	32.8
CSCP-14	28.6	31.8	33.2	34.5	36.3	47.6	56.4	59.1	63.1	-	68.1	69.5	-	76.8	79.2	66.3	33.7
CSCP-17	28.5	31.8	33.2	34.5	36.3	47.6	56.5	59.2	63.1	-	68.0	69.5	-	76.9	79.2	65.2	34.8
CSCP-12	28.6	31.8	33.2	34.4	36.3	47.6	56.7	59.3	62.3	66.5	67.9	69.2	72.5	77.0	79.2	48	52
CSCP-15	28.6	31.8	33.2	34.4	36.3	47.6	56.6	59.3	62.3	-	68.1	69.3	-	76.9	79.2	55.8	44.2
CSCP-18	28.6	31.8	33.2	34.5	36.3	47.6	56.6	59.2	62.9	-	68.1	69.3	-	76.9	79.2	73.5	26.5
Patrón	28.6	-	33.1	-	-	47.5	56.4	59.1	-	-	-	69.5	-	76.7	79.2		
CeO <sub>2</sub>	(111)	-	(200)	-	-	(220)	(311)	(222)	-	-	-	(400)	-	(331)	(420)		
Patrón	-	31.8	-	34.4	36.3	47.6	56.7	-	62.9	66.5	68.0	69.2	72.6	77.1	-		
ZnO	-	(100)	-	(002)	(101)	(102)	(110)	-	(103)	(200)	(112)	(201)	(004)	(202)	-		

### 7.1.2.3. Microscopía electrónica de Transmisión (MET)

En las figuras 7.12, 7.13 y 7.14 se muestran las imágenes MET de las muestras obtenidas por coprecipitación química, utilizando la muestra CNCP-12 como núcleo de las NEsNC. Específicamente en la figura 7.12 se muestran las imágenes MET relacionadas con la síntesis de NEsNC utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 9 mM y distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). En la figura 7.13 se muestran las imágenes MET relacionadas con las muestras que se sintetizaron utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). Asimismo, en la figura 7.14 se muestran las imágenes MET de las muestras que se sintetizaron utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM).



**Figura 7.12.** Imágenes MET de las muestras donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 9mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-10, b) CSCP-13 y c) CSCP-16.



**Figura 7.13.** Imágenes MET de las muestras donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 mM ((a) CSCP-11, (b) CSCP-14, c) CSCP-(17) y 36 mM ((d) CSCP-12, (e) CSCP-15 y (f) CSCP-(18)), usando distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM).

En la figura 7.13 se muestran las imágenes MET relacionadas con las NEsNC que se sintetizaron utilizando una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 mM y 36 mM, combinadas con tres concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). Para las NEsNC sintetizadas con una

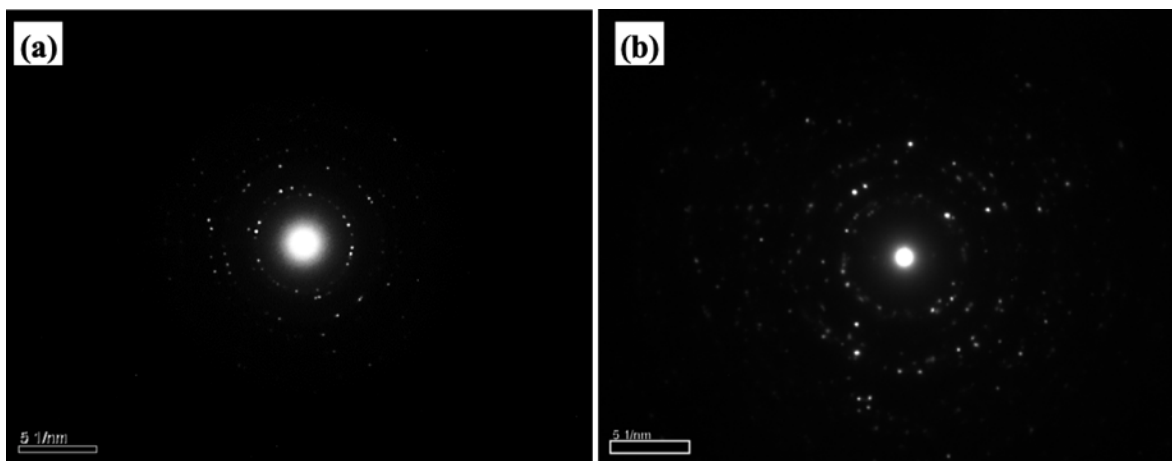
concentración de CTABr de 18 mM (figura 7.13 a, b y c), se logró apreciar la presencia de dos fases:

- i) Una oscura, que presentaron regularidad de morfologías (esféricas/esferoidales) y tamaños (aprox. 20 nm).
- ii) Una fase clara que presentó distintas morfologías a medida que aumentó la concentración de CTABr. Específicamente, para 5 mM se formaron aglomerados esféricos, para 10 mM, agregados de NPs que se ordenan en forma de varilla y para 20 mM, se formaron varillas de aprox. 5 nm de ancho y más de 40 nm de largo

Para las NEsNC sintetizadas con una concentración de CTABr de 36 mM (figura 7.13 d, e y f), también se logró apreciar la presencia de dos fases:

- i) Una oscura, que presentaron regularidad de morfologías (esféricas/esferoidales) y tamaños (aprox. 20 nm);
- ii) Una fase clara que, en algunos casos, se depositó en la superficie de las fases oscuras. A medida que aumentó la concentración de CTABr, esta fase se hizo mas regular en la superficie de las fases oscuras. El espesor de estas fases para 10 y 20 mM de CTABr fue de 10 y 4 nm respectivamente.

Para identificar las fases claras y oscuras se analizó los patrones de difracción de estas fases (figura 7.14), considerando como base la muestra CSCP-11 (figura 7.13a).



**Figura 7.14.** Patrones de difracción de las dos fases identificadas en figura 7.13a, donde a) corresponde a la fase oscura y b) a la fase clara.

Considerando las ecuaciones 4.1 y 4.2 y asumiendo que la fase oscura, corresponde al  $\text{CeO}_2$  y la clara al  $\text{ZnO}$ , se calcularon los parámetros cristalinos respectivos (tabla 7.3). Al

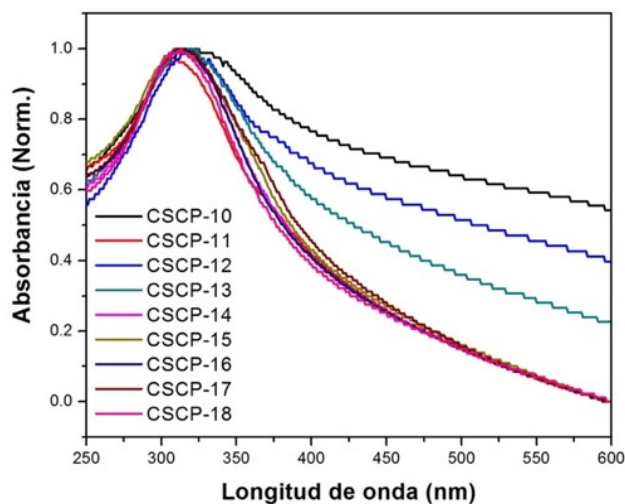
correlacionar los parámetros cristalinos obtenidos por Rietveld, para el CeO<sub>2</sub> (5.4130 Å) y para el ZnO (a= 3.2515 y c=5.2041 Å), se confirmó que la fase oscura correspondería al CeO<sub>2</sub> y la clara al ZnO.

**Tabla 7.3.** Parámetros cristalinos calculados a partir de los Patrones de difracción.

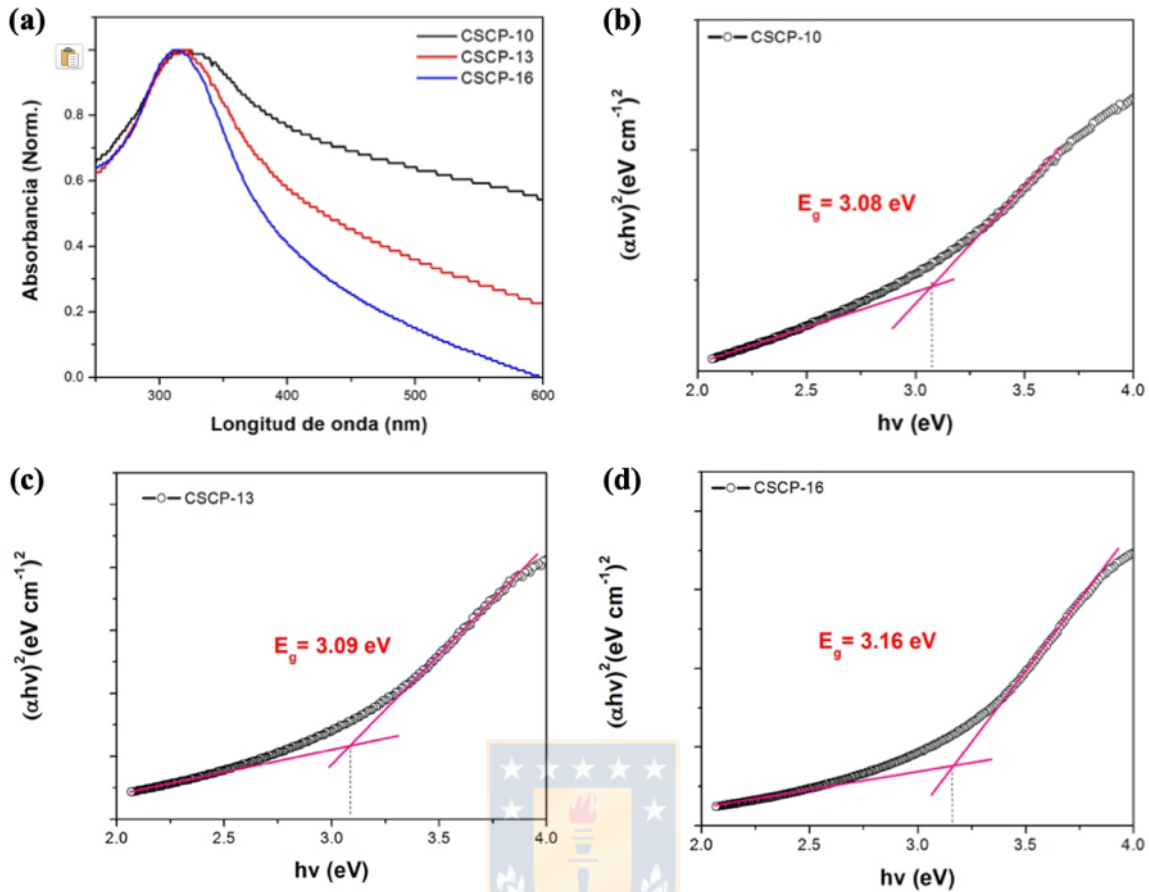
Coloración de fases	D medida (Å)	Plano asociado	Parámetro cristalino calculado (Å)	
			a	c
Oscura	3.210	(111)	5.560	-
	2.725	(200)	5.450	-
	1.955	(220)	5.530	-
	1.665	(311)	5.522	-
Clara	2.810	(100)	3.245	-
	2.600	(002)	-	5.200
	2.472	(101)	3.244	5.197
	1.910	(102)	3.251	5.201

#### 7.1.2.4. Espectrofotometría UV visible (UV)

Los espectros de absorción normalizados de las NEsNC se muestran en la figura 7.15. En esta gráfica se pudo apreciar que todas las NEsNC tienen un pico característico ubicado entre 300-350 nm. Cabe recordar que los espectros UV de las CeNPs utilizadas como núcleo (CNCP-12) y los espectros de las ZnNPs (ZACP-9) se muestran en las figuras 5.10 y 6.4 respectivamente.

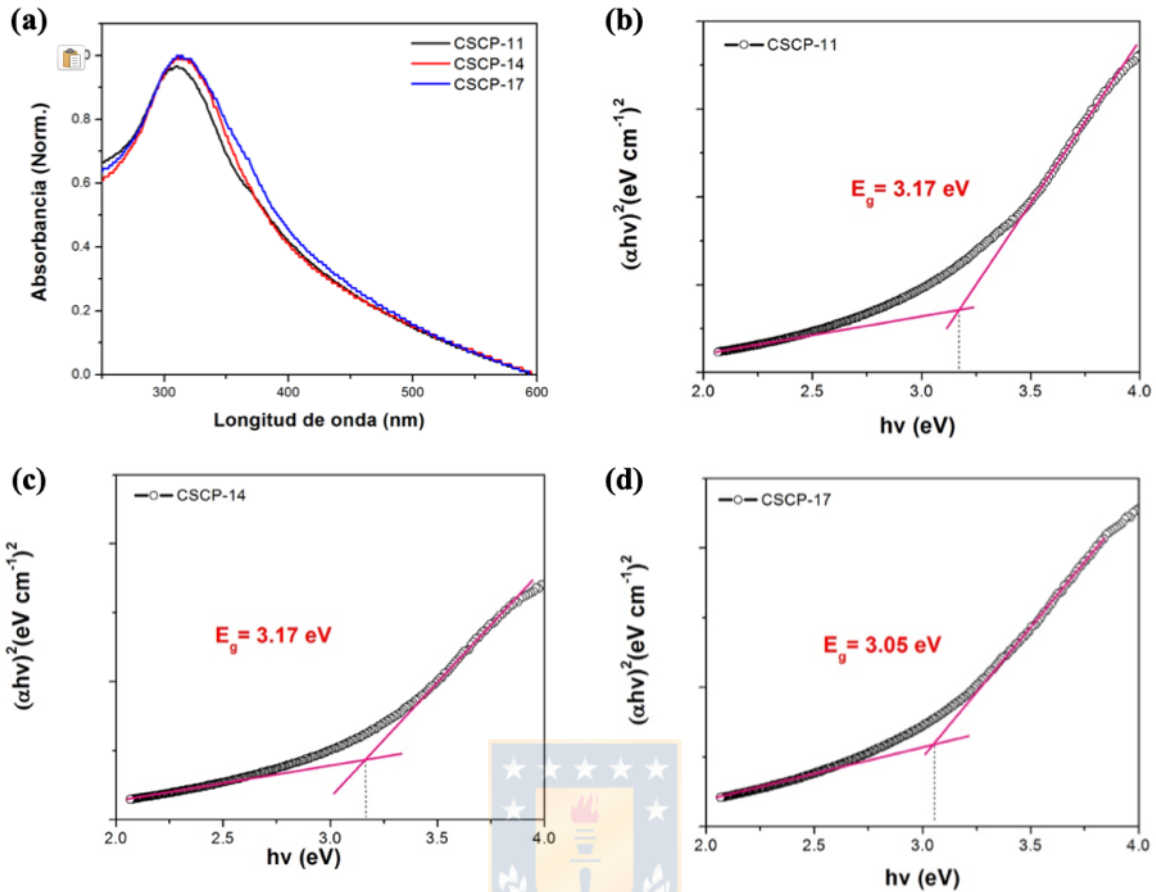


**Figura 7.15.** Espectros de absorción UV-visible de las NEsNC y las CeNPs (CNCP-12) y las ZnNPs (ZACP-9).



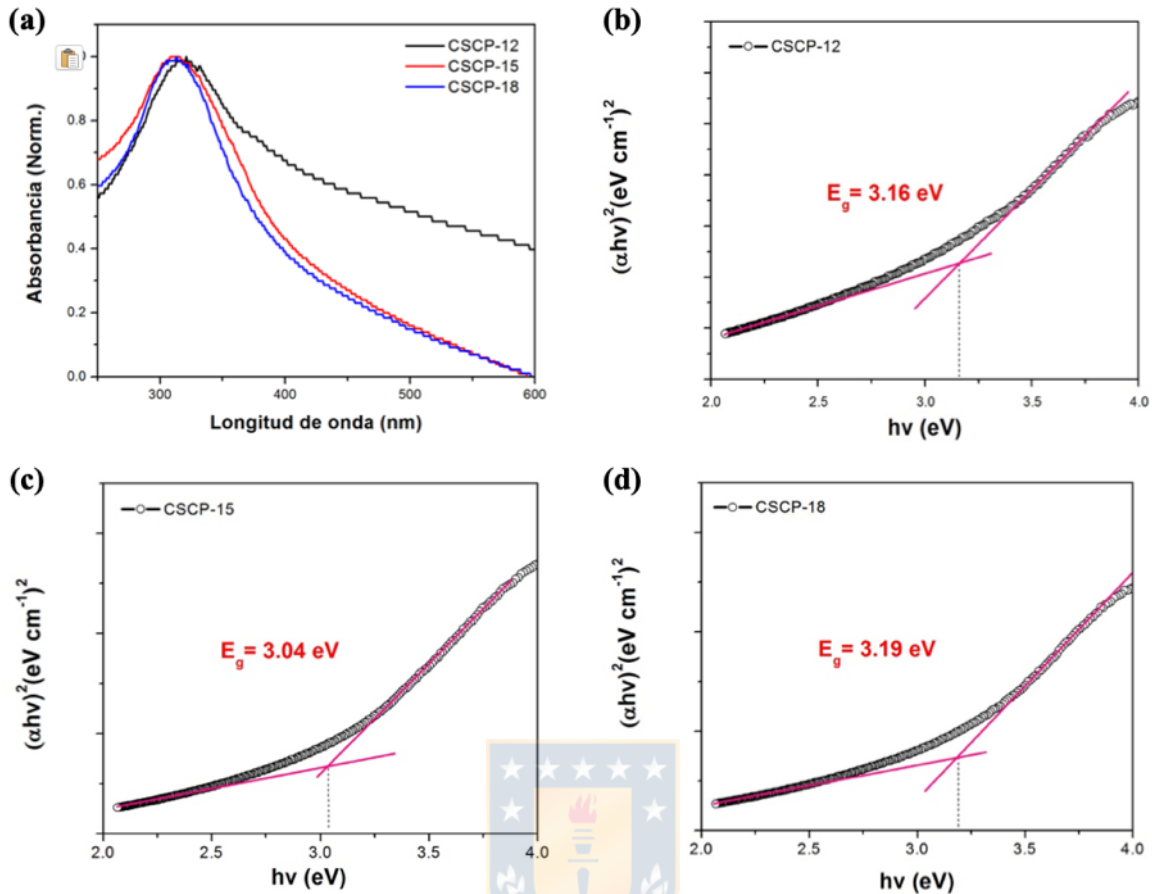
**Figura 7.16.** (a) Espectros de absorción UV-visible de las muestras donde se utilizó una concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  de 9 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20 mM); además se incluyen las gráficas de TAUC para determinar  $E_g$  de: (b) CSCP-10; (c) CSCP-13 y (d) CSCP-16.

En la figura 7.16 se muestran las curvas de absorción y las gráficas de TAUC de las NEsNC, provenientes de la síntesis con una concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  de 9 mM y distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). Se pudo observar que, a medida que aumentó la concentración de CTABr, las bandas de absorción se estrecharon y desplazaron hacia la izquierda (324, 317 y 312 nm), mientras que los valores de  $E_g$ , se incrementaron (3.08, 3.09 y 3.16 eV)



**Figura 7.17.** (a) Espectros de absorción UV-visible de las muestras donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20 mM); además se incluyen las gráficas de TAUC para determinar  $E_g$  de: (b) CSCP-11; (c) CSCP-14y (d) CSCP-17.

Por otra parte, en la figura 7.17 se muestran las curvas de absorción y las graficas de TAUC de las NEsNC, provenientes de la síntesis con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). Se pudo observar que, a medida que aumento la concentración de CTABr, las bandas de absorción se desplazaron levemente hacia la derecha (311, 314 y 315 nm), mientras que los valores de  $E_g$  se mantuvieron constantes para la síntesis con CTABr a 5 y 10 mM (3.17 eV) y disminuyó para 20 mM (3.05 eV).



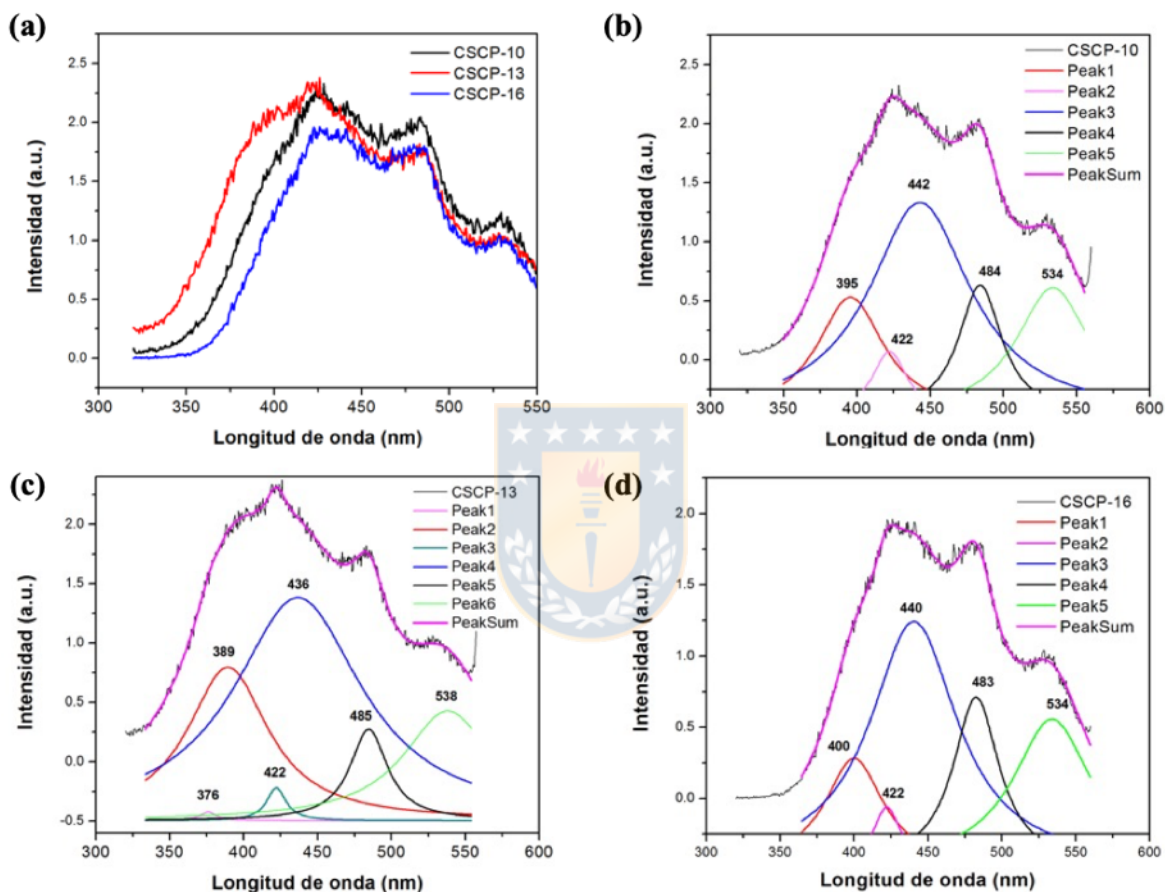
**Figura 7.18.** (a) Espectros de absorción UV-visible de las muestras donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20 mM); además se incluyen las gráficas de TAUC para determinar  $E_g$  de (b) CSCP-12; (c) CSCP-15 y (d) CSCP-18.

Asimismo, en la figura 7.18 se muestran las curvas de absorción y las gráficas de TAUC de las NEsNC, provenientes de la síntesis con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM combinadas con tres concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM). Se pudo observar que, a medida que aumento la concentración de CTABr, las bandas de absorción se estrecharon y desplazaron hacia la izquierda (320, 312 y 310 nm). Los valores de  $E_g$  encontrados fueron 3.16, 3.04 y 3.19 eV, correlacionados con las distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM) respectivamente.



### 7.1.2.5. Fotoluminiscencia (PL)

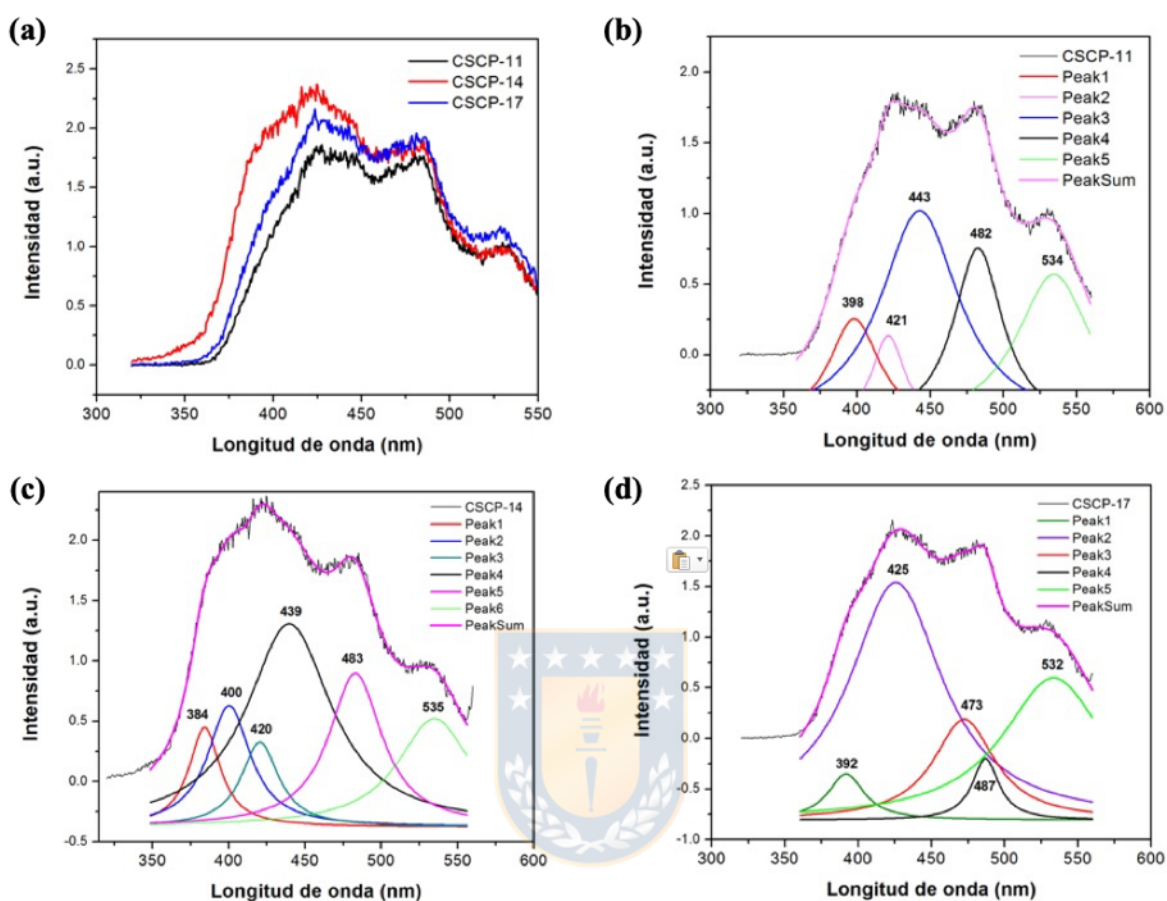
Los espectros de emisión de PL de las muestras obtenidas por coprecipitación química, utilizando la muestra CNCP-12 como núcleo de las NEsNC, se muestran en las figuras 7.19, 7.20 y 7.21. En cada figura, se incluye la deconvolución de los espectros de cada muestra, obtenidas a través de un perfil Lorentziano.



**Figura 7.19.** Resultados de PL de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 9mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-10, b) CSCP-13 y c) CSCP-16.

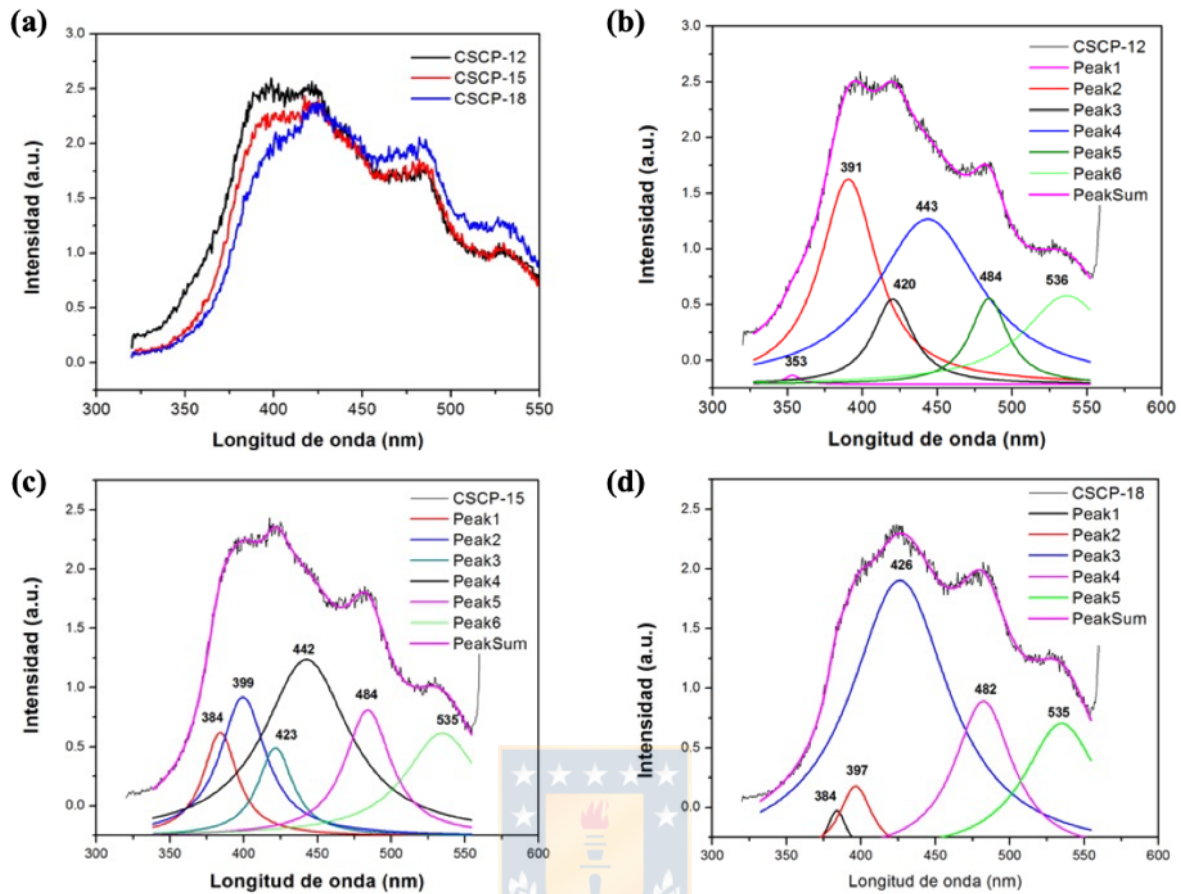
En la figura 7.19, se muestran espectros de emisión de PL de las NEsNC, provenientes de la síntesis con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 9 mM y distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM) correlacionadas con las muestras CSCP-10, CSCP-13 y CSCP-16 respectivamente. Para el caso de CSCP-10, se identificaron cinco picos de emisión a 395, 422, 442, 484 y 534 nm. Para la muestra CSCP-13, se encontraron seis picos de emisión a

376, 389, 422, 436, 485 y 538 nm y por último, en CSCP-16 se visualizaron cinco picos de emisión a 400, 422, 440, 483 y 534 nm.



**Figura 7.20.** Resultados de PL asociados a las NEsNC, donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-11, b) CSCP-14 y c) CSCP-17.

En la figura 7.20, se muestran espectros de emisión de PL de las NEsNC, provenientes de la síntesis con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 mM y distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM) correlacionadas con las muestras CSCP-11, CSCP-14 y CSCP-17 respectivamente. Para el caso de CSCP-11, se identificaron cinco picos de emisión a 398, 421, 443, 482 y 534 nm. Para la muestra CSCP-14, se encontraron seis picos de emisión a 384, 400, 420, 439, 483 y 535 nm y por último, en CSCP-17 se visualizaron cinco picos de emisión a 392, 425, 473, 487 y 532 nm.



**Figura 7.21.** Resultados de PL de las NEsNC, donde se utilizó una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM y se varió la concentración de CTABr (5, 10 y 20mM). Donde a) CSCP-12, b) CSCP-15 y c) CSCP-18.

En la figura 7.21, se muestran espectros de emisión de PL de las NEsNC, provenientes de la síntesis con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 36 mM y distintas concentraciones de CTABr (5, 10 y 20 mM) correlacionadas con las muestras CSCP-12, CSCP-15 y CSCP-18 respectivamente. Para el caso de CSCP-12, se identificaron seis picos de emisión a 353, 391, 420, 443, 484 y 536 nm. Para la muestra CSCP-15, se encontraron seis picos de emisión a 384, 399, 423, 442, 484 y 535 nm y por último, en CSCP-18 se visualizaron cinco picos de emisión a 384, 397, 426, 473, 482 y 535 nm.

## 7.2. Discusión

### 7.2.1. Síntesis de NEsNC utilizando CeNPs comerciales

Los resultados de difracción (figuras 7.1, 7.2 y 7.3) evidencian que todas las muestras sintetizadas con CeNPs comerciales, presentan solamente los picos característicos del  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 34-0394). Por otra parte, es evidente que en todos los difractogramas aparecen picos amorfos ( $2\theta$ ) a  $30^\circ$  y  $40^\circ$  aproximadamente, que coinciden con los picos característicos del material del porta muestra (PMMA)<sup>89</sup>. El análisis mediante Rietveld (ver tabla 7.1) confirmó la presencia del 100% de la fase fluorita del  $\text{CeO}_2$ , sin evidenciar la fase relacionadas al  $\text{ZnO}$ . Con respecto a las morfologías (figura 7.5), se puede indicar que todas las muestras presentaron similares características, observándose morfologías cúbicas, prismales y esféricas de bajo tamaño (12-25 nm), que coinciden con los datos del fabricante.

### 7.2.2. Síntesis de NEsNC utilizando CeNPs (CNCP-12) como núcleo

La discusión de los resultados asociados a esta síntesis comienza con la evaluación mediante DLS de las CNCP-12, luego le siguen la discusión mediante DRX, MET, UV y PL, respectivamente.

Con relación a los resultados mediante DLS (figura 7.6), es bien sabido que un óxido o un hidróxido suspendido en un medio acuoso puede adquirir carga superficial mediante la adsorción de iones  $\text{H}^+$  u  $\text{OH}^-$ <sup>124</sup>. Los grupos  $\text{OH}^-$ , presentes en la superficie de un óxido en un medio acuoso, pueden sufrir una disociación ácido-base, como los ácidos débiles o las bases cuando interactúan con moléculas de agua<sup>125</sup>. Por lo tanto, en soluciones alcalinas, las superficies de óxido tienen carga negativa o aniónica, mientras que en solución ácida tienen carga positiva o catiónica<sup>126</sup>. Estos datos coinciden con el hecho de que las CeNPs (CNCP-12) utilizadas con núcleo de las NEsNC presentan una carga superficial catiónica a pH ácido y están cargados negativamente a pH básicos. Por otra parte, el punto isoeléctrico (PI) de las CNCP-12 está situado a un pH de 7.6, por lo tanto, se confirma que el surfactante seleccionado (CTABr) servirá como agente dispersante de las CeNPs. Existen diversos trabajos donde se ha utilizado el CTABr o surfactantes similares, para unir la superficie del núcleo y los nanocristales de  $\text{ZnO}$ <sup>30,127</sup>.

Es bien sabido que cuando las NPs se dispersan en una solución con un pH cercano a su PI, la estabilidad coloidal de ellas se ve comprometida. Dicho entorno es termodinámicamente desfavorable y las NPs tienden a agregarse de manera rápida y a menudo irreversible, ya que necesitan disminuir su energía superficial<sup>83</sup>. Por tal motivo, la obtención de las NEsNC se llevo a cabo a pH 10, donde las CeNPs presentan un potencial zeta igual -20 mV.

En los resultados de difracción se evidencia que las muestras sintetizadas con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 9 mM (figura 7.7), solo se detectan los picos característicos del  $CeO_2$  (JCPDS 34-0394). Mientras que las muestras sintetizadas con 18 y 36 mM (figuras 7.8 y 7.9 respectivamente), se detectaron los picos del  $CeO_2$  (JCPDS 34-0394) y del  $ZnO$  (JCPDS 36-1451). También se manifestaron levemente dos picos amorfos ( $2\theta$ ) a 30 y 40°, que coinciden con los picos inherentes al material del porta muestra (PMMA)<sup>89</sup>. De los resultados mediante Rietveld (ver tabla 7.2) se puede observar que a medida que aumenta la concentración de CTABr, en la síntesis con 18 mM de  $Zn^{2+}$ , disminuyó el porcentaje de fases asociadas al  $CeO_2$  y aumentó el porcentaje asociado al  $ZnO$ . Caso contrario ocurre con la síntesis con 36 mM de  $Zn^{2+}$ , donde aumenta el porcentaje de fase asociado al  $CeO_2$  y disminuye el porcentaje asociado al  $ZnO$ .

Con respecto a las morfologías obtenidas, se puede observar que en las muestras obtenidas con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 9 mM (figura 7.12), solo se detectaron las morfologías provenientes de las NPs que actuaron como núcleo (CNCP-12), información que al correlacionarla con los resultados de DRX, se confirma que no hubo formación de  $ZnO$ , ya que solo se detectó el  $CeO_2$ ; por lo tanto, tampoco hubo formación de NEsNC. Se observó que, a medida que aumentó la concentración de CTABr, aumentó la aglomeración de las NPs.

En relación con las muestras sintetizadas con 18 mM (figura 7.13 a, b y c), se observa la presencia de dos fases, una fase oscura y otra clara, que a medida que aumenta la concentración de CTABr, pasa de ser esferoidal a una morfología tipo varilla, sin embargo, no se logra confirmar la formación de una NEsNC. Estas observaciones se correlacionaron con los resultados de DRX y el análisis de difracción de electrones (mediante MET), donde se confirmó la presencia del  $CeO_2$  y del  $ZnO$ .

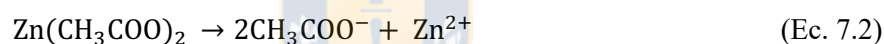
Por otra parte, las muestras sintetizadas con 36 mM (figura 7.13 d, e y f), también se observa la presencia de dos fases, una fase oscura y otra clara, que a medida que aumenta la

concentración de CTABr, la fase clara se hizo mas regular en la superficie de las fases oscuras. El espesor de estas fases para 10 y 20 mM de CTABr fue de 10 y 4 nm respectivamente, confirmándose la formación NEsNC. Estas observaciones se correlacionaron con los resultados de DRX y de difracción de electrones (tabla 7.3), donde se confirmó la formación del ZnO sobre el CeO<sub>2</sub>.

Se debe de considerar que, en un medio acuoso, el CTABr se ioniza en CTA<sup>+</sup> y Br<sup>-</sup> (Ec. 7.1), además la CMC de este compuesto es 1 mM<sup>128</sup>, mientras que en este estudio las concentraciones utilizadas fueron de 5, 10 y 20 mM, por lo tanto se asegura la presencia de micelas en todas las reacciones.



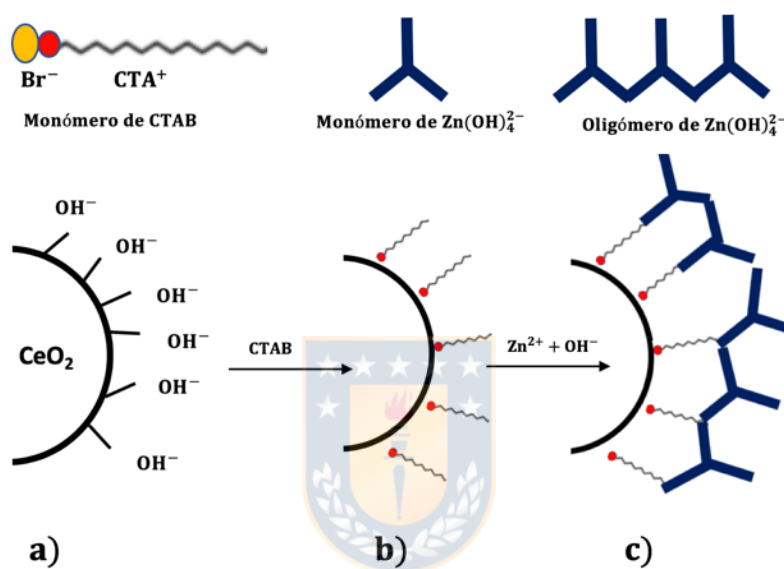
De cuerdo a las ecuaciones planteadas en el capítulo 6, la síntesis del ZnO mediante el uso de NH<sub>4</sub>OH, está controlada por la formación del compuesto Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pues es considerado por diversos autores como el elemento fundamental en la obtención del ZnO<sup>108,111</sup>. Dicho compuesto proviene de las siguientes reacciones:



En primer lugar, el acetato de zinc, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> al estar disuelto en agua se disocia en iones de zinc (Zn<sup>2+</sup>) y acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) (Ec. 7.2), este último se hidroliza y libera iones OH<sup>-</sup> (Ec. 7.3). Por otra parte, cuando se añade la solución de NH<sub>4</sub>OH, esta también se hidroliza, liberando iones de amonio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e hidróxido, OH<sup>-</sup> (Ec. 7.4). A partir de la interacción del ion Zn<sup>2+</sup> con iones OH<sup>-</sup>, se puede formar (Zn(OH)<sub>2</sub>) (Ec. 7.5) o los iones Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Ec. 7.6) y si interacciona con los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, da lugar a Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> (Ec. 7.7).



El mecanismo originalmente propuesto para la formación de NEsNC se muestra en la figura 7.22. En el se ilustra que las CeNPs, una vez disueltas en un medio acuoso, podrían rodearse de iones  $\text{OH}^-$ , que luego interaccionarían con los iones de  $\text{CTA}^+$ , dando lugar a una coraza virtual que ayudaría a mejorar la dispersión de las CeNPs. Posteriormente, al agregar el  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y el agente reductor, el ion  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  podría interaccionar con el  $\text{CTA}^+$ , a través de las cadenas de carbono expuestas y dar lugar a la formación de la coraza de ZnO.



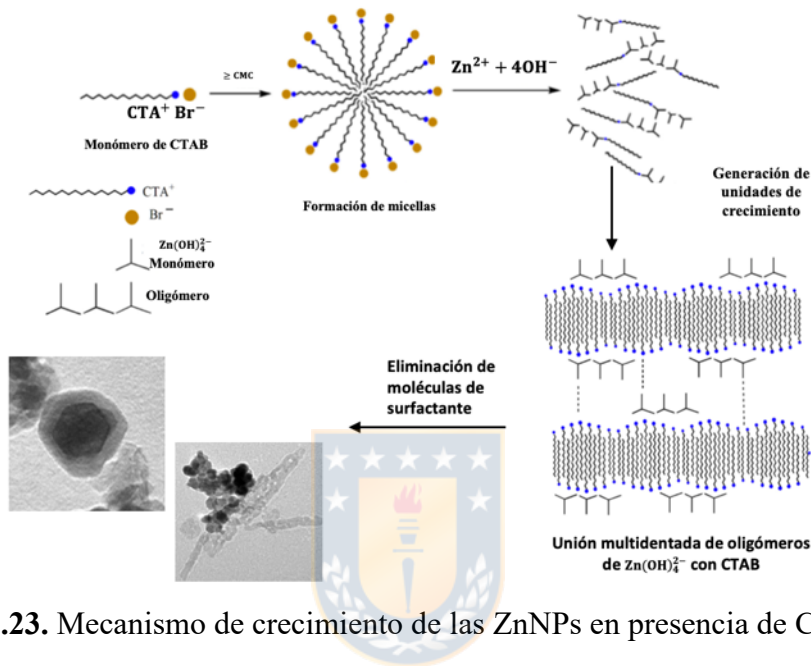
**Figura 7.22.** Mecanismo de crecimiento de las NEsNC en presencia de CTABr, donde a) corresponde a hidratación de las CeNPs; b) Interacción de  $\text{CTA}^+$  y superficie de CeNPs y c) Nucleación del ZnO en la superficie de las CeNPs.

Sin embargo, los resultados alcanzados evidencian otros mecanismos de reacción que no favorecen la formación de NEsNC. Esto se debería a que el  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , al tener una carga negativa, compite con las CeNPs que se encuentran hidrolizadas, arrebatando los iones de  $\text{CTA}^+$ . Esto se puede constatar en las muestras que presentaron la fase del ZnO, ya que, de seis muestras solo dos evidenciaron la formación de NEsNC (figura 7.13).

En el trabajo de Amirthavalli y col.<sup>129</sup>, encontraron un comportamiento similar para la obtención de ZnO. Específicamente ellos encontraron que existe una fuerte interacción electrostática entre los iones  $\text{CTA}^+$  y el  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  (Ec. 7.8), ya que estos últimos al tener carga negativa se adsorben a los iones positivos de  $\text{CTA}^+$ .



La ecuación 7.9 describe el proceso general por el cual se obtiene ZnO, este proceso se divide en subreacciones que se muestran en figura 7.23.



**Figura 7.23.** Mecanismo de crecimiento de las ZnNPs en presencia de CTAB<sup>129</sup>.

Diversos autores<sup>106,112,129</sup>, explican que la ecuación 7.9 se debe a que los oligómeros de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  pueden actuar como ligandos multidentados, interactuando fuertemente con la cabeza del CTABr, dando como resultado una polimerización de aniones de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . Donde posteriormente hay una formación de polianiones de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  altamente conectados que conduce a la precipitación de la mesofase dada del medio de reacción. La precipitación es un paso rápido, mientras que la polimerización es un paso lento. Por lo tanto, habrá una diferencia en la morfología de las muestras, dependiendo de la condición de reacción empleada durante la síntesis.

A partir de los espectros de absorción (figuras 7.16, 7.17 y 7.18, opción a), se observa que todas las muestras comienzan a absorber aproximadamente a 450 nm, y presentan un pico intenso alrededor de 330 nm.



Para las muestras sintetizadas con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 9 mM (figura 7.16a) y que, de acuerdo con los resultados DRX, no presenta la fase del ZnO, se logra evidenciar la misma tendencia que las muestras que si tenían la fase del ZnO. Esto nos lleva a concluir que la muestra probablemente tenía alguna fase relacionada al zinc, que no se logró identificar por las caracterizaciones utilizadas. Otro punto para considerar de esta muestra es que, al aumentar la concentración de CTABr, las bandas de absorción se estrecharon y desplazaron hacia la izquierda. Con respecto a las muestras obtenidas con una concentración de  $Zn^{2+}$  de 18 y 36 mM y que, de acuerdo con los resultados DRX, presentaron las fases del  $CeO_2$  y del ZnO, también se observa que al aumentar la concentración de CTABr, las bandas de absorción se estrecharon y desplazaron hacia la izquierda.

**Tabla 7.4.** Tabla resumen que relaciona el tamaño de cristalita y los valores  $E_g$  calculados para las muestras de NEsNC, donde estaba la fase del ZnO.

Muestra	Concentración (mM)		Tamaño Cristalita (nm)	$E_g$ (eV)
	$Zn^{2+}$	CTABr		
CSCP-11		20.4	15.6	3.17
CSCP-14	18	12.4	15.7	3.17
CSCP-17		10.2	15.5	3.05
CSCP-12		32.6	14.6	3.16
CSCP-15	36	16.0	15.5	3.04
CSCP-18		57.2	16.4	3.19

Los valores de  $E_g$  calculados a partir de los gráficos de TAUC (figuras 7.16, 7.17 y 7.18, opciones b, c y d), aumentaron cuando la banda de absorción de las muestras se desplazó hacia longitudes de ondas mas cortas, información que se resume en tabla 7.4. Este comportamiento se explica por el confinamiento cuántico que sufren los electrones<sup>119</sup>. Por otra parte, lo valores encontrados de  $E_g$  ( $\leq 3.19$  eV) son menores a los reportados en la literatura para cada material<sup>96,130</sup>. En el trabajo de Selvi y col., evidencian que la reducción de los valores  $E_g$ , se debe a que los iones de  $Zn^{2+}$  que cubren la superficie de las CeNPs, crean vacancias de oxígeno y favorecen la creación de  $Ce^{3+}$  a partir de  $Ce^{4+}$ , al aumentar la cantidad de estados de  $Ce^{3+}$ , resulta en la formación de estados localizados que están cerca de la banda de conducción, por lo que disminuye el valor de  $E_g$ <sup>127,112,119</sup>. Por otra parte, en el

trabajo de Liu y col.<sup>131</sup>, se demuestra que los valores de  $E_g$ , dependen del radio de la partícula que se están evaluando y los defectos interfaciales, entre los granos de  $CeO_2$  y  $ZnO$ .

Los espectros de PL y las respectivas gráficas de deconvolución se muestran en las figuras 7.19, 7.20 y 7.21. Todas las muestras exhibieron una banda de emisión de alta intensidad en la región UV relacionada con la emisión del borde de banda (NBE) y una emisión amplia débil en la región visible, debido a defectos estructurales presentes en las CeNPs y ZnNPs. Producto de la deconvolución de los picos, se lograron identificar seis picos situados aproximadamente a 376, 396, 420, 445, 484 y 535 nm que se relacionan con las siguientes energías 3.30, 3.13, 2.94, 2.79, 2.56, 2.32 eV respectivamente. Considerando los resultados de DRX, la fase predominante es el  $CeO_2$ , por lo tanto, cuando el  $ZnO$  recubre las CeNPs, los picos se desplazan de la región violeta a la azul-púrpura debido a la formación de más defectos de oxígeno y las condiciones propicias para la formación de  $Ce3p$ . La formación de estados defectuosos a partir de los estados  $Ce3p$  localizados ligeramente por debajo de la banda de conducción  $Ce4f$  conduce a un desplazamiento azul de la emisión del borde de la banda y reduce la emisión óptica<sup>127</sup>. El pico centrado a 395 nm (3.14 eV) y 376 nm (3.30 eV) se relacionan con la emisión relacionada al intervalo de banda de las CeNPs y ZnNPs respectivamente<sup>112,122,123</sup>. Las emisiones situadas en el rango visible se relacionan con defectos de la red cristalina y defectos de la superficie<sup>9,20,2</sup> de ambos materiales.

### 7.3. Conclusiones

No se logró sintetizar NEsNC a partir de CeNPs comerciales, por lo que se descarta continuar con esa síntesis.

Se logró identificar que, para bajas concentraciones de  $Zn(CH_3COO)_2$  y CTABr, no se forman ZnNPs. Caso contrario ocurre si esas concentraciones son altas (en el contexto de este trabajo experimental).

Se logró obtener NEsNC, para una concentración de 36 mM de  $Zn^{2+}$ , combinado con una concentración de 10 o 20 mM de CTABr.

Se logró caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las NEs obtenidas, mediante las técnicas de DLS, DRX, MET, UV y PL, dando como resultado que las NPs presentan una alta cristalinidad, presentan morfología preferencialmente esférica.

Se concluye que en base al trabajo experimental y literatura, que la síntesis y precursores utilizados no son los mas idóneos para obtener NEsNC.



## CAPITULO 8. Aplicaciones

### 8.1. ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA

Las infecciones bacterianas han sido consideradas como un problema importante en el cuidado de la salud. Entre las principales bacterias responsables de tales infecciones se encuentran *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*<sup>132</sup>. Hoy en día, las infecciones bacterianas se han tratado con antibióticos, pero una gran cantidad de estudios han demostrado la resistencia de las bacterias a estos compuestos mediante diversos mecanismos<sup>133,134</sup>. Como solución a este problema de salud pública, se han propuesto varios tipos de compuestos y materiales como agentes antibacterianos. Entre ellos, los materiales nanoestructurados como el ZnO, el TiO<sub>2</sub> y el CeO<sub>2</sub> reciben especial atención.

Tal como se discutió en el capítulo 2, los estudios sobre aplicaciones biomédicas de las CeNPs han ido en aumento, con especial interés en su actividad antimicrobiana. Se sabe que las CeNPs cambian su estado de oxidación entre Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> dependiendo del entorno externo, debido a su naturaleza redox, permitiendo la eliminación de radicales libres y la inhibición del crecimiento bacteriano<sup>135</sup>. Por otra parte, la capacidad catalítica de las CeNPs juega un papel importante en aplicaciones biomédicas, ya que es posible disminuir la inflamación y aumentar la recuperación del tejido. A modo de ejemplo, en el trabajo de Ayman et al.<sup>136</sup> se sintetizaron diferentes CeNPs usando distintas concentraciones de surfactante no iónico (Tween 80) y se analizaron sus capacidades antibacterianas y antifúngicas contra *S. aureus*, *Streptococcus epidermidis* y *S. pyogenes* (G+), *K. pneumoniae*, *E. coli* (G-), *Aspergillus fumigatus*, *Candida albicans* y *Geotrichum candidum*; donde se observó que los CeNPs exhibían buenas propiedades de inhibición del crecimiento de estos microorganismos. En la investigación de Yang et al.<sup>137</sup> se sintetizaron CeNPs multifuncionales radiomarcadas, para analizar la interacción *in vivo* de éstas con sistemas biológicos. Por otra parte, en trabajo de Patil et al.<sup>138</sup> se sintetizaron CeNPs con superficie modificada con inhibidores de la anhidrasa carbónica humana II y fluoróforos, como un posible dispositivo de administración de fármacos. Asimismo, Shah et al.<sup>139</sup> estudiaron la actividad antibacteriana de las CeNPs recubiertas con polímero de dextrano y Asati et al.<sup>140</sup> sintetizaron varias CeNPs recubiertas con ácido poliacrílico, ácido poliacrílico aminado o

dextrano y analizaron la internalización celular y la citotoxicidad dependientes de la carga superficial en una terapia contra el cáncer.

Para obtener CeNPs de pequeño tamaño y gran reactividad, usualmente se utiliza la síntesis por coprecipitación, la hidrotermal con descomposición térmica, la pirólisis por rociado, la hidrólisis térmica, el molino de bolas, los métodos sol-gel y la síntesis ultrasónica<sup>137,141-144</sup>. Sin embargo, varios de estos métodos consisten en el uso de disolventes fuertes y tóxicos, aditivos estabilizantes adicionales, que requieren altas temperaturas y presiones, lo que complica su uso en aplicaciones biomédicas.

Cuando se utilizan NPs en aplicaciones biomédicas, es necesario que estas sean biocompatibles, por tal motivo hoy en día se utilizan polímeros con esta característica (biocompatibilidad), para recubrir la superficie de estos materiales. Para el caso de las CeNPs los polímeros biocompatibles han surgido como una alternativa importante para tener una mejor dispersión, estabilidad, disminuir las interacciones con células o proteínas no especificadas, para aumentar el tiempo de circulación en la sangre y para reducir la toxicidad<sup>145</sup>.

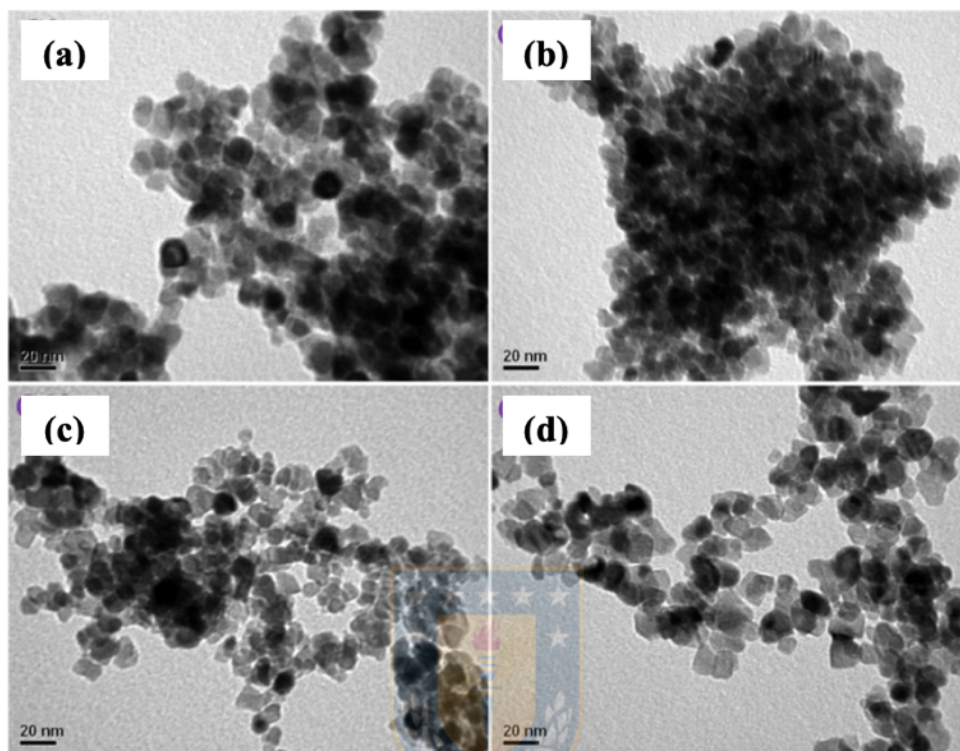
Como se mencionó en la sección 4.4.1, en este trabajo se evalúa el efecto que tiene el tiempo de sonicación en las propiedades estructurales y morfológicas de las CeNPs y a su vez se determinan sus propiedades antibacterianas sobre dos bacterias conocidas: *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Se incluyó una de las muestras obtenidas por coprecipitación (CTCP-11) con el objetivo de comparar la síntesis sonoquímica sobre un método convencional. En esta sección se discutirá los resultados de MET, DRX, UV y PL, además de los ensayos antibacterianos.

### **8.1.1. Resultados y discusión**

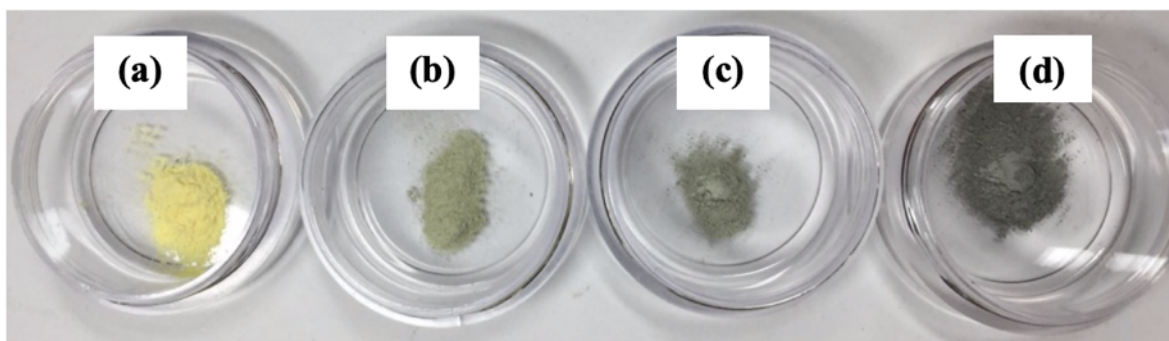
Debido a que las muestras ya fueron caracterizadas en la sección 5, en esta sección se remitirá a nombrar las caracterizaciones realizadas y resumir la información previamente citada.

De la imagen 8.1, se puede inferir que la muestra CTCP-11 presenta una morfología esférica, la CTSN-30 presenta una morfología esferoidal, la CTSN-60 presenta morfología tipo plaquetas y esferoidal, por último las CTSN presenta solo una morfología tipo plaqueta. Es

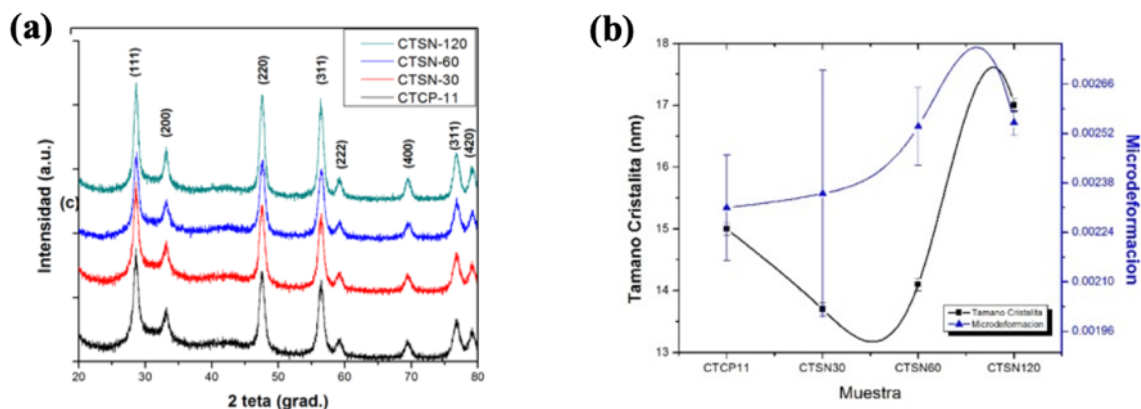
evidente que a mayor tiempo de exposición a la síntesis ultrasónica, la morfología de las CeNPs varía, como también lo hace coloración del material (Figura 8.2).



**Figura 8.1.** Imágenes MET comparativas de las CeNPs utilizadas en este estudio. (a) CTCP-11; (b) CTSN-30; (c) CTSN-60 y (d) CTSN-120.



**Figure 8.2.** Imagen digital de las CeNPs utilizadas en este estudio. (a) CTCP-11; (b) CTSN-30; (c) CTSN-60 y (d) CTSN-120.

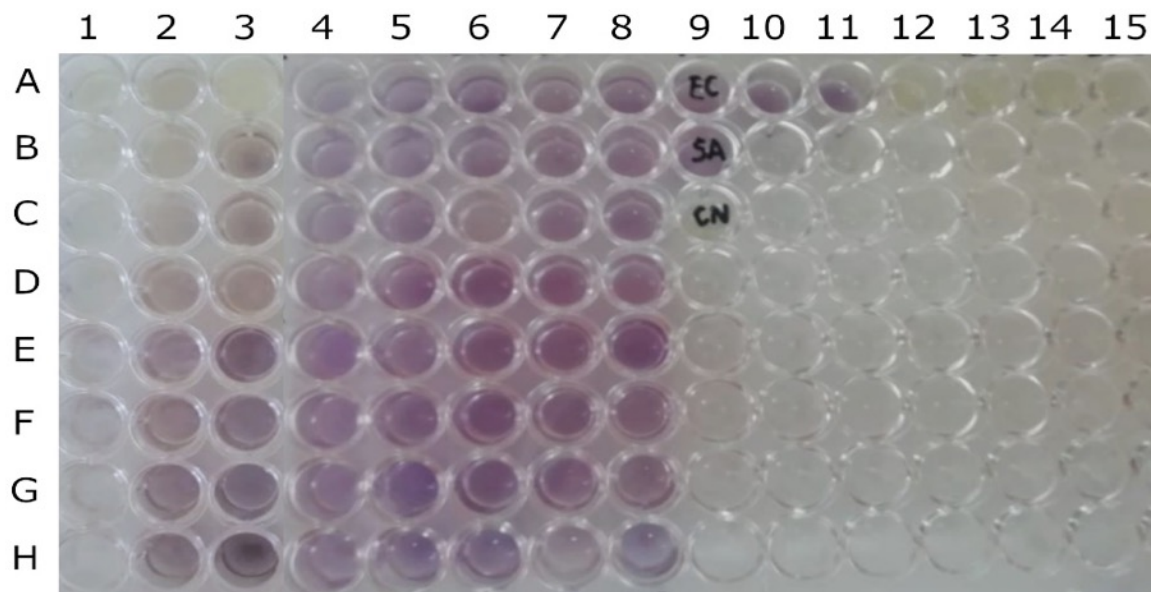


**Figure 8.3.** (a) Patrón de difracción y (b) variación del tamaño de cristalita y la microdeformación de las muestras analizadas.

Todas las muestras presentaron una estructura cúbica tipo fluorita (JCPDS 34-0394), y evidenciaron los picos característicos del  $\text{CeO}_2$  (consultar capítulo 5 y Figura 8.3 izq.), sin presencia de picos adicionales, confirmando la formación exitosa de las CeNPs.

En relación con la determinación del intervalo de banda de las CeNPs, a partir de las gráficas de TAUC (consultar capítulo 5, figuras 5.4c y figura 5.14) se puede indicar que estos valores presentan una tendencia similar a la del tamaño de cristalita (figura 5.2 y 5.12). Los valores de intervalo de banda obtenidos fueron mayor al valor típico de las NPs comerciales (3,15 eV). Además, el aumento de los valores de intervalo de banda con el tiempo de sonicación significó la disminución de los iones  $\text{Ce}^{3+}$  en la superficie de las CeNPs<sup>146</sup>. A medida que se aumentó el tiempo de sonicación, se influyó en la cristalinidad y la transición de valencia de  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ , que a su vez modificó el intervalo de banda de las CeNPs. Por lo tanto, a partir de los datos de DRX y de absorción óptica, fue evidente que el aumento en el tiempo de sonicación condujo a la formación de CeNPs con una cristalinidad mejorada y un mayor valor de intervalo de banda. Por otra parte, la variación de color observada en las NPs (Figura 8.2) se atribuye a la variación de la morfología y de los iones  $\text{Ce}^{3+}$  superficiales en las CeNPs<sup>138,139,146</sup>.

Las CeNPs se han descrito como una alternativa antibacteriana para las bacterias resistentes a los antibióticos<sup>132</sup>. Las CeNPs fueron evaluadas para determinar su eficacia como agentes antibacterianos contra bacterias gram positivas y gram negativas (Figura 8.4).



**Figura 8.4.** Ensayo MTT para determinar el MBC de CeO<sub>2</sub>/PVP (CP) con *E. coli* ATCC 25922 (filas A - D) *S. aureus* ATCC 25923 (filas E-H).

- (i) Columnas 1-8: CeO<sub>2</sub> at 3000, 2000, 1000, 500, 250, 125, 65 and 30 µg ml<sup>-1</sup>
- (ii) Filas A y E: CTCP-11
- (iii) Filas B y F: CTSN-30
- (iv) Filas C y G: CTSN-60 y
- (v) Filas D y H: CTSN-120. Aquí, A9: *E. coli* sobre PVP (sin CeO<sub>2</sub>); B9: *S. aureus* sobre PVP (sin CeO<sub>2</sub>); C9: control negativo para PVP (sin bacteria); A10: *E. coli* sobre caldo MH y A11: *S. aureus* sobre MH. Desde A12 a A15: controles negativos para CTCP-11, CTSN-30. CTSN-60 Y CTSN-120.

Las bacterias seleccionadas para el estudio actual fueron elegidas por su ubicuidad y posible presencia en la piel humana y el medio ambiente. Las concentraciones bactericidas mínimas (MBC) obtenidas para *S. aureus* y *E. coli* se tabularon en la Tabla 8.1. Se identifican tres mecanismos en la actividad antibacteriana de las CeNPs: (1) adsorción: las CeNPs modifican el transporte celular a través de bombas iónicas por atracción electrostática, que afecta a la adsorción de electrolitos y conduce a una oxi-reducción; (2) oxi-reducción: el contacto entre las superficies de las CeNPs y las bacterias induce que el cerio se transforme de Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>, produciendo estrés oxidativo en los lípidos bacterianos, proteínas y transporte de electrones de membrana (respiración celular); (3) Toxicidad: por deterioro de la respiración celular<sup>147-</sup>



<sup>149</sup>. Nuestro estudio ha demostrado que las CeNPs fueron exitosas para matar el crecimiento planctónico bacteriano.

**Tabla 8.1.** Concentración mínima bacterias (MBC;  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) de CeNPs sobre bacterias gram-positivas *S. aureus* (ATCC 25923) y las gran-negativas, *E. coli* (ATCC 25922).

Tratamiento Cepa	MBC ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )			
	CTCP-11	CPSN-30	CTSN-60	CTSN-120
<i>S. aureus</i> (ATCC 25923)	3000	3000	3000	3000
<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	1000	2000	3000	3000

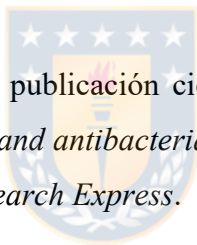
El hallazgo interesante fue que el MBC para *S. aureus* fue el mismo para todas las CeNPs. En el caso de la *E. coli*, el MBC fue menor para la muestra preparada por el método de coprecipitación (CTCP-11) en comparación con las muestras preparadas con ultrasonidos. Además, entre las tres muestras que se prepararon por sonicación (CTSN-30, (CTSN-60 y (CTSN-120), la muestra preparada con bajo tiempo de sonicación (30m) exhibió un valor moderado de MBC y se observó que el MBC se incrementó con el tiempo de sonicación. Este efecto se explica pues *S. aureus* presenta una morfología bacteriana compuesta por pequeñas células (esféricas) de 0,5-1,5  $\mu\text{m}$  que tienden a estar dispuestas en grupos similares a uvas que protegen las células internas por el tamaño de poro pequeño formado para las células externas<sup>140,150</sup>. En el caso de *E. coli*, ocurre lo contrario, por lo tanto CeNPs están disponibles para todas las células. Esto implica que el aumento del tamaño de partícula (para CTSN-30, CTSN-60 y CTSN-120) con el tiempo de sonicación llevó a valores altos de MBC. La muestra preparada por coprecipitación (CTCP-11) superó a las demás, ya que presentaba mayor presencia de iones superficiales de  $\text{Ce}^{3+}$  en comparación con las muestras preparadas por sonicación.

Hay pocos estudios que han evaluado el efecto antibacteriano de las CeNPs en microorganismos oportunistas como *S. aureus* y *E. coli*; de estos trabajos, en algunos casos no se muestra un efecto inhibitorio para las CeNPs contra bacterias<sup>132</sup>. Además, en *S. aureus* no se ha informado una inhibición completa, mientras que, en nuestro estudio, el MBC para *S. aureus* fue de 3000  $\mu\text{g ml}^{-1}$  (Tabla 8.1). Se realizarán estudios futuros sobre la actividad antibacteriana de estas NPs para evaluar las concentraciones que están por encima de sus valores de MBC.

### 8.1.2. Conclusiones

Las CeNPs se sintetizaron exitosamente mediante sonicación ultrasónica sin el uso de ningún surfactante y a temperatura ambiente (28 °C). El corto tiempo de reacción de la síntesis ultrasónica aseguró una forma económica de obtener NPs de este material. El efecto del tiempo de sonicación en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas se discutió comparándolo con la muestra sintetizada por el método de coprecipitación. La cristalinidad mejoró con el aumento del tiempo de sonicación. La cristalinidad mejorada con menos presencia de  $Ce^{3+}$  condujo a un ensanchamiento del intervalo de banda en las CeNPs. La ausencia de emisión de rango visible en las nanoestructuras preparadas significó la presencia insignificante de iones superficiales de  $Ce^{3+}$  y defectos de oxígeno. Los resultados del experimento antibacteriano mostraron una evidencia de que las CeNPs matan a las bacterias en cultivos planctónicos para todas las cepas bacterianas gram positivas y gram negativas probadas. Por lo tanto, los resultados afirman que las CeNPs tienen un uso potencial como agentes antibacterianos.

Este trabajo dio como resultado una publicación científica, titulada “*Effect of ultrasonic sonication time on structural, optical and antibacterial properties of ceria nanostructures*”, y publicada por revista *Materials Research Express*.



## 8.2. NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS EN BASE A PLA

La producción global de biopolímeros está conectado con varios factores que incluyen las demandas de los consumidores por productos ambientalmente sustentables, políticas públicas que incrementan las restricciones a productos de origen petroquímico debido a su alta huella de carbono, a lo anterior se suma la demanda de materiales sustentables para la industria del envasado en nuevas aplicaciones biomédicas, entre otros <sup>151</sup>.

Uno de los biopolímeros que destaca en su familia es el ácido poliláctico (PLA), debido a que es biodegradable, biocompatible y se produce desde fuentes naturales renovables. Por otra parte, las principales limitaciones del PLA son su fragilidad, rigidez y su baja resistencia a la degradación UV. Para mejorar las limitaciones del PLA, en cuanto a sus características térmicas y reológicas, y a su vez entregarle nuevas propiedades (antibacterianas, resistencia a radiación UV, entre otras), diversos investigadores han propuesto utilizar NPs dispersas en la matriz polimérica de este material; algunas de ellas son el ZnO, el TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, el Cu, Ag, entre otras. Dichas NPs ofrecen enormes ventajas debido a su relación de área específica y sus posibles interacciones interfaciales con las cadenas poliméricas del PLA<sup>24,152-156</sup>.

Las ZnNPs son un conocido refuerzo inorgánico, multifuncional, con una banda óptica en la región UV (350 nm) que las hacen útil como un eficiente absorbedor de luz UV, por estas características induce un efecto antibacteriano y una fuerte absorción de los rayos UV por lo que se está convirtiendo en un potencial relleno para la mejora de las propiedades ópticas y termomecánicas del PLA <sup>21,157-159</sup>.

Por otra parte las CeNPs, perteneciente al grupo de las tierras raras, destaca por su características de absorbedor de radiación UV y sus diversas aplicaciones, como lo son los condensadores de almacenamiento de oxígeno, catalizadores, materiales de pulido <sup>160-164</sup>. Además de aplicaciones en biotecnología, química del medio ambiente y medicina <sup>165,166</sup>, donde destaca por su capacidad de bloquear la radiación UV e inhibir el crecimiento de células cancerígenas <sup>167</sup>, incluso se ha utilizado en diversas resinas poliméricas como material de refuerzo <sup>25,168,169</sup>.

Las NPs de un solo metal a menudo se han aleado para producir NPs bimetalicas o NEsNC con una estructura de superficie alterada y propiedades interfaciales y ópticas mejoradas. La

mayor ventaja que ofrece utilizar NEsNC es tener una sinergia de propiedades referentes a los materiales combinados. Particularmente, las NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO, pueden ofrecer un rango más amplio de protección UV si se compara con los materiales por separado

El objetivo de este trabajo (tal como se mencionó en la sección 4.4.2), es evaluar el efecto que tiene la adición de NPs (CeO<sub>2</sub> y ZnO) y NEsNC (CeO<sub>2</sub>-ZnO) en una matriz de PLA. Estas mezclas fueron procesadas sin la presencia de plastificantes. Específicamente se discute el efecto sobre sus propiedades térmicas (DSC y TGA), reológicas (reometría de placas paralelas) y ópticas. Además, para complementar la discusión, se incluyen los resultados de MEB-EDS y FTIR.

### 8.2.1. Resultados y Discusión

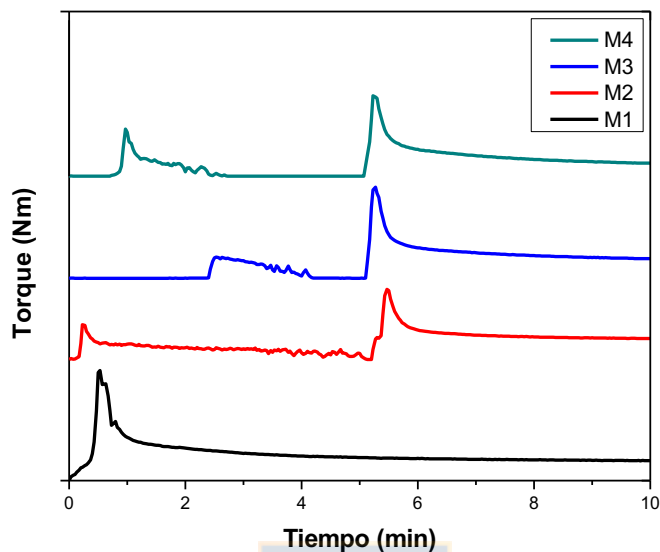
De acuerdo con lo planteado en la metodología experimental, se obtuvieron cuatro mezclas definidas en la tabla 8.2. Todas las muestras fueron procesadas por un reómetro de torque, donde las curvas reométricas se muestran en figura 8.5.

**Tabla 8.2.** Composición de las muestras obtenidas mediante reómetro de torque.

Muestras	Composición			
	PLA (7001D)	CeNPs CNCP-12	ZnNPs ZACP-10	NEsNC CSCP-18
M1	40 gr	---	---	---
M2	40 gr	200 mg	---	---
M3	40 gr	---	200 mg	---
M4	40 gr	---	---	200 mg

La figura 8.5, relacionada a los plastogramas obtenidos en el procesamiento de los nanocompositos poliméricos (NCsPol), da a conocer como varía el torque del equipo con respecto a la duración del ensayo. Para muestra con PLA, solo se observó un máximo de torque al comienzo del ensayo, mientras que las curvas provenientes de la mezcla de PLA con NPs, se visualizan dos máximos de torque relacionados con la adición de PLA a la cámara de mezcla del reómetro. En general, al primer minuto del ensayo se observa el primer

máximo de torque relacionado con la adición de 10 gr. De PLA, el segundo máximo se relaciona con los 10 gramos restantes de la mezcla.



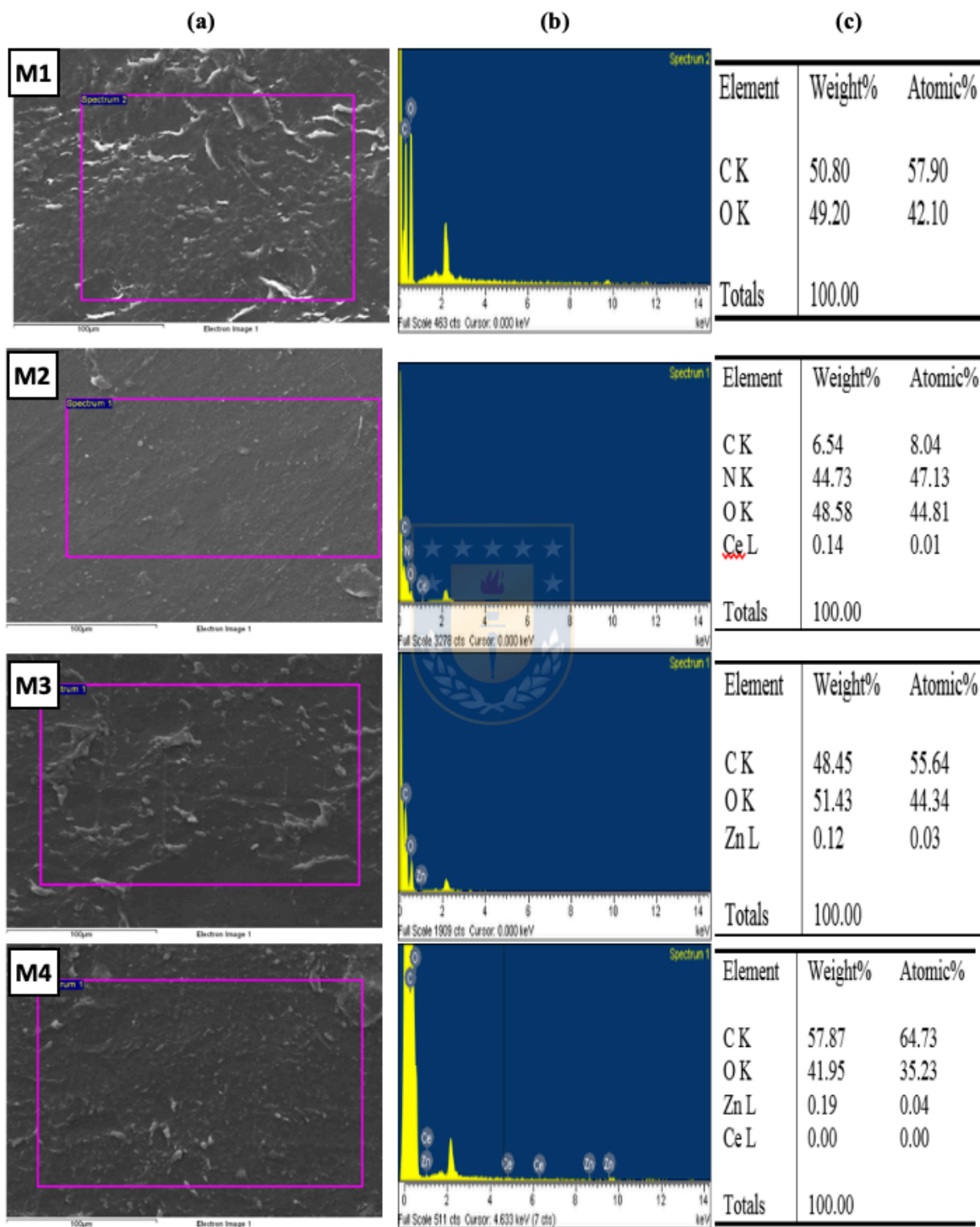
**Figura 8.5.** Plastogramas obtenidos del procesamiento de las mezclas M1, M2, M3 y M4 a través de la mezcladora brabender.

Las imágenes MEB representativas de los NCsPol se muestran en la figura 8.66, específicamente en la columna (a) se muestran imágenes MEB de las secciones analizadas con EDS, luego en la columna (b) se muestran los espectros obtenidos con EDS y en la columna (c) se muestra los valores obtenidos de dicho análisis.

Para la muestra M1, compuesta solo por PLA, se puede observar que los resultados de EDS muestran solo la presencia de carbono y oxígeno. En el caso de M2, los resultados EDS muestran un bajo porcentaje de Ce presente, relacionado a la adición de las CeNPs. En la Muestra M3, se aprecia la presencia del Zn, relacionado a la adición de las ZnNPs. Por último y como era de esperar, la muestra M4 presenta el Ce y el Zn, relacionados a la adición de las NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO.

En general, la adición de las NPs y las NEsNC a la matriz de PLA logró visualizarse a través del EDS. Sin embargo, los porcentajes detectados no son los que se adicionaron a las

muestras, esto puede deberse a la falta de homogeneización de las muestras o a la aglomeración de las NPs.

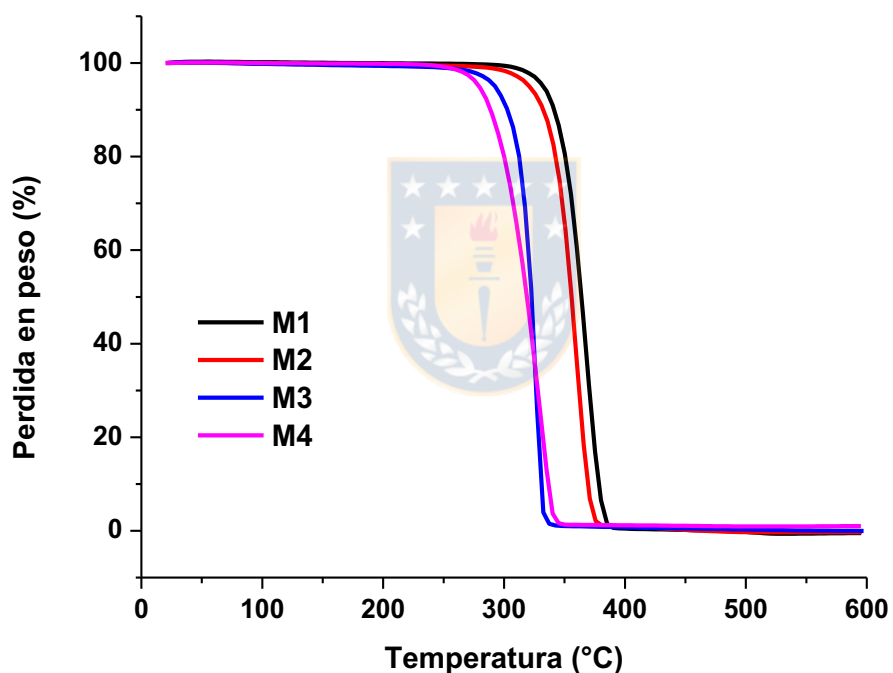


**Figura 8.6.** (a) Imágenes de MEB, (b) Espectros del análisis EDS y (c) resultados numéricos del EDS correspondientes a las mezclas M1, M2, M3 y M4, respectivamente.

El comportamiento termogravimétrico de M1, M2 M3 y M4 son dadas en la tabla 8.3 y figura 8.7, respectivamente. Como se puede observar todas las muestras tienen un proceso de descomposición en un solo paso.

**Tabla 8.3.** Propiedades térmicas de las mezclas M1-M4

Muestra	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>máx.</sub> (°C)
M1	330	365	385
M2	320	355	380
M3	292	322	342
M4	280	320	345



**Figura 8.7.** Resultados termogravimétricos de los NCsPol M1, M2, M3 y M4.

La muestra M1 es la que presentó la mayor estabilidad térmica, comenzando su descomposición a 330°C y terminando a 385°C, asociando su descomposición a la despolimerización de los grupos esteres<sup>170</sup>. Al añadir CeNPs y generar la mezcla M2, se observa una leve disminución de las temperaturas de descomposición, siendo T<sub>5%</sub> menor en 10°C y T<sub>máx</sub> en 5°C, respecto a M1. En la mezcla M3 se observa una mayor disminución de

las temperaturas de descomposición, teniendo una  $T_{5\%}$  38°C más baja y una  $T_{m\acute{a}x}$  43°C más baja que M1. Por último, la mezcla M4 es la que presenta una mayor disminución de las temperaturas de descomposición iniciales, teniendo una  $T_{5\%}$  50°C más baja y una  $T_{m\acute{a}x}$  40°C más baja que M1. Se puede concluir por TGA que la inserción de NPs afecta las temperaturas de descomposición, disminuyendo la estabilidad térmica del PLA, pero esta disminución es muy baja al añadir CeNPs y mayor si se usa ZnNPs y NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO. Estos resultados están en concordancia con lo reportado por varios autores, que plantean que la inserción de óxidos en diversas matrices poliméricas pueden generar efectos tanto de estabilización, como de degradación<sup>153,171,172</sup>. De las tres mezclas realizadas, la mezcla M2 esta mayormente favorecida debido a que presenta una menor disminución en las propiedades térmicas.

**Tabla 8.4.** Propiedades calorimétricas de las mezclas M1-M4.

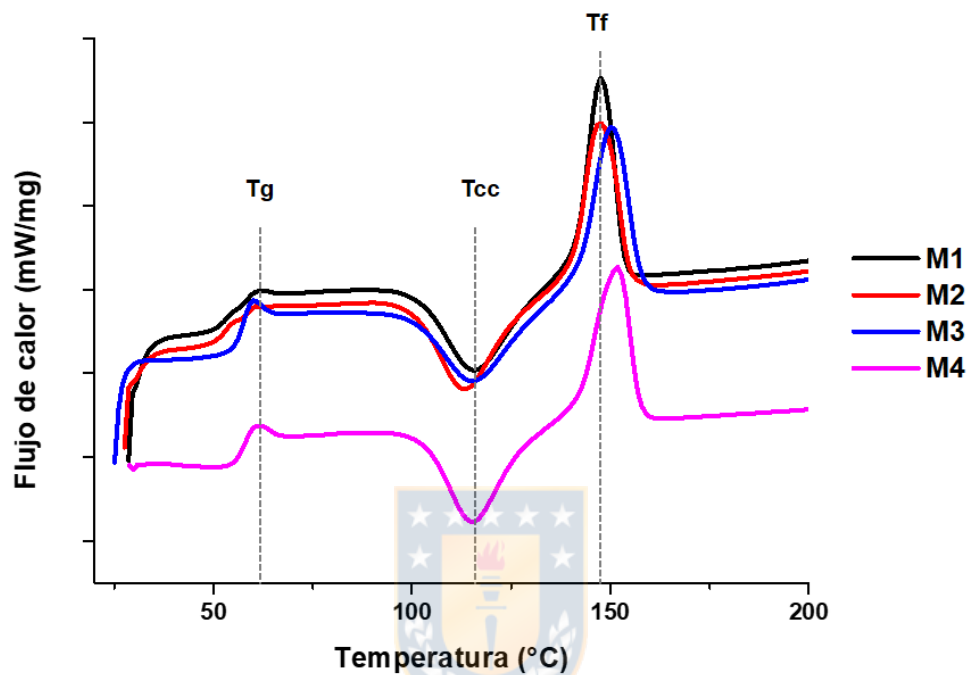
Muestra	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (j/g)
M1	61	115	147	23.1
M2	60	113	147	22.2
M3	60	115	150	22.9
M4	61	115	151	22.3

Los termogramas obtenidos para las mezclas M1, M2, M3 y M4 muestran tres picos importantes, correspondientes a la transición vítrea (Tg), cristalización en frío (Tcc) y temperatura de fusión (Tf). Los valores obtenidos para estas transiciones son dados en la tabla 8.4 y los termogramas de calentamiento son mostrados en la figura 8.8. Se observó un único pico Tg para las mezclas M1-M4 a temperaturas entre 60 y 61°C. Las temperaturas de fusión de las mezclas muestran un solo pico endotérmico, con un leve desplazamiento hacia temperaturas más altas, desde 147 a 151°C al pasar de la muestra M1 a M4, respectivamente. Las temperaturas de fusión de las muestras M1 y M2 no muestran diferencias, pero para la muestra M3 donde se ha insertado ZnO, se observa un leve aumento en la Tf. Estos valores son consistentes con lo reportado en literatura<sup>159,172,173</sup>.

Los espectros FT-IR fueron realizados con el fin de determinar la presencia de los grupos funcionales presentes en las mezclas M1 a M4. Los resultados obtenidos para todas las muestras son dados en la figura 8.9. El espectro de la muestra M1 (PLA puro) presentó las

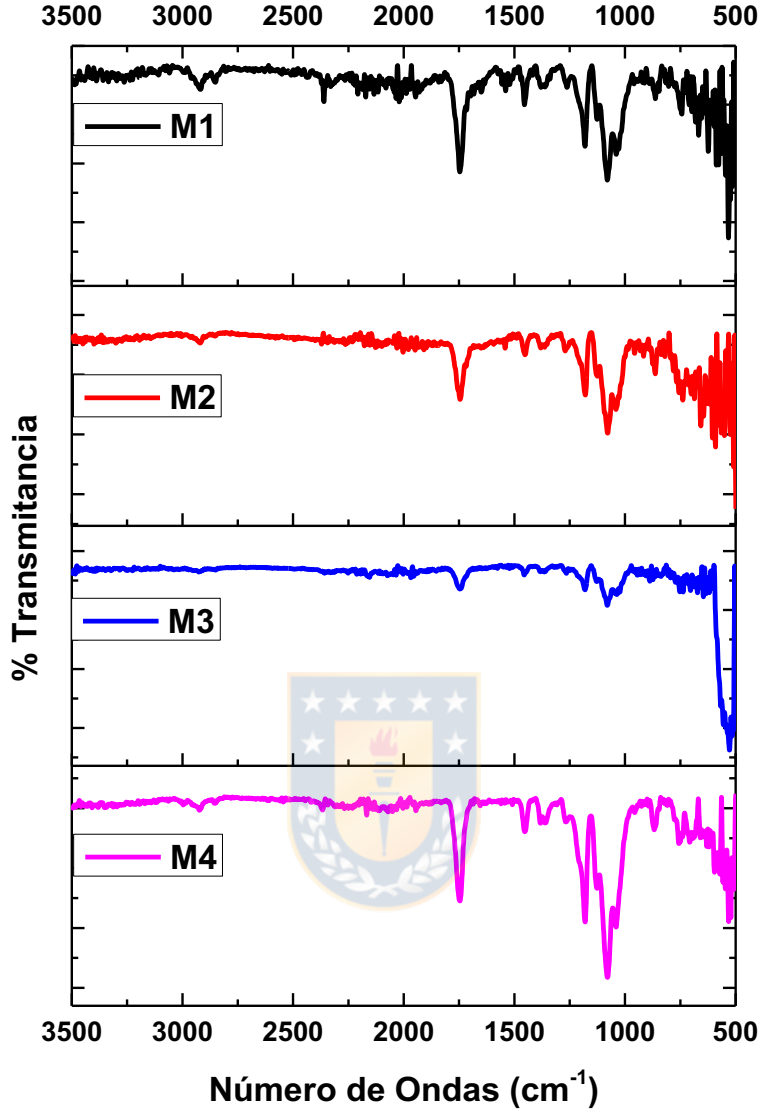


siguientes bandas: A  $2854, 2920 \text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de vibración correspondientes al enlace  $\text{Csp}^3\text{-H}$ ; a  $1746 \text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de vibración característica del grupo carbonilo del éster ( $\text{C=O}$ ) y a  $1180 \text{ cm}^{-1}$  se observa la banda correspondiente al enlace  $\text{C-O}$  <sup>158,174</sup>.



**Figura 8.8.** Estudios calorimétricos de los NCsPol M1, M2, M3 y M4.

Para los espectros de las muestras M2 a M4 se observan las bandas características del PLA, además de las bandas atribuidas a los óxidos de cerio y zinc, respectivamente. En la muestra M2 la banda a  $549 \text{ cm}^{-1}$  se asocia al enlace cerio-oxígeno <sup>175</sup> y para la muestra M3 la banda intensa a los  $530 \text{ cm}^{-1}$  se asocia al enlace zinc-oxígeno <sup>176</sup>.

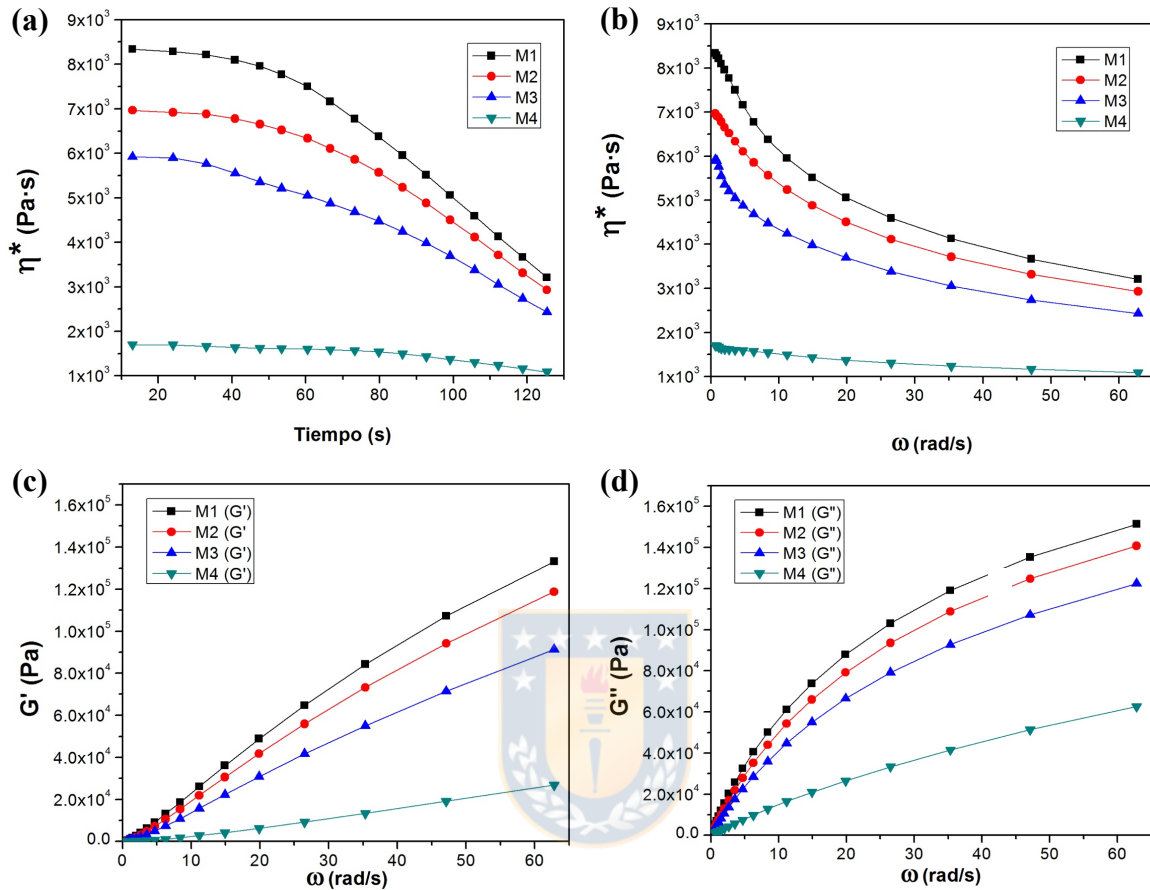


**Figura 8.9.** Estudios por FT-IR de los NCsPol M1, M2, M3 y M4.

Cabe recordar que el estudio de las propiedades reológicas de los NCsPol en estado fundido es fundamental para obtener una comprensión de la procesabilidad del material, especialmente cuando se utilizan NPs como aditivos<sup>154</sup>.

Los resultados de reometría de platos paralelos se muestran en la figura 8.10, donde se observan cuatro gráficos. El primero de ellos corresponde a la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) con respecto al tiempo; el segundo de ellos corresponde a la  $\eta^*$  con respecto a la frecuencia de oscilación ( $\omega$ ). El tercer gráfico corresponde a  $\omega$  con respecto al módulo de almacenamiento

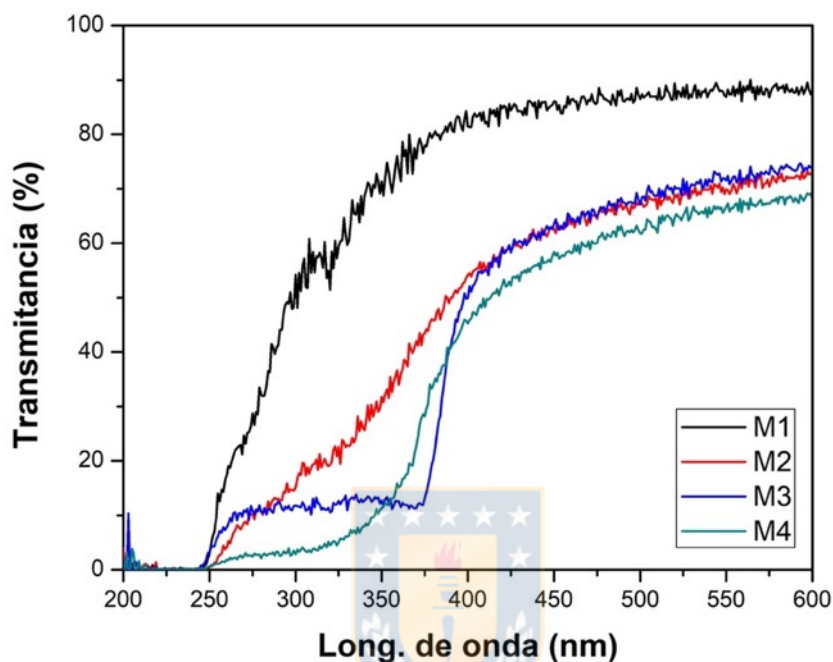
o el módulo elástico ( $G'$ ) y el cuarto, corresponde a  $\omega$  con respecto al módulo de pérdida o módulo viscoso ( $G''$ ).



**Figura 8.10.** Estudios mediante Reología de platos paralelos a 170°C de los NCsPol, donde: (a)  $\eta^*$  v/s tiempo, (b)  $\eta^*$  v/s  $\omega$ , (c)  $G'$  v/s  $\omega$ , y (d)  $G''$  v/s  $\omega$ .

Para el caso de  $\eta^*$  con respecto al tiempo (figura 8.10a), se aprecia que la  $\eta^*$  de cada muestra, disminuyen a medida que aumenta el tiempo del ensayo, lo mismo ocurre cuando se grafica  $\eta^*$  v/s  $\omega$  (figura 8.10b). En específico, la adición de CeNPs hace decaer la  $\eta^*$  en menor grado que las ZnNPs y las NEsNC, varios autores relacionan este comportamiento con un adelgazamiento no newtoniano de las cadenas poliméricas<sup>154,177</sup>. Además, se observa M4, es la que presenta menor  $\eta^*$  en ambas gráficas. Sin embargo, al mostrar un comportamiento uniforme de  $\eta^*$  a 170°C sería lógico pensar que el PLA sería procesable con las NEsNC en procesos industriales reales. Este comportamiento podría relacionarse con el efecto lubricante que ejercen las NPs añadidas a las cadenas poliméricas del PLA<sup>177-179</sup>. En otras palabras, la interacción de PLA facilita el deslizamiento entre las partículas y las macromoléculas, lo que

conduce a una disminución en la resistencia de la cadena de polímero contra la cizalla impuesta durante el ensayo. En relación figuras 8.10c y 8.10d, se observa que a medida que aumenta  $\omega$ , también lo hace  $G'$  y  $G''$ , sin embargo los valores de  $G''$  son levemente mayores que  $G'$ , esto indica que las muestras presenta propiedades predominantes de líquido<sup>154</sup>.



**Figura 8.11.** Curvas de transmittancia obtenidas de los NCsPol mediante espectrofotómetro UV acoplado a esfera de integración.

La figura 8.11 muestra las curvas de transmittancia (%T) obtenidas a través del espectrofotómetro UV-Vis de cada uno de los NCsPol, mientras que la tabla 8.5 muestra el porcentaje de luz transmitida en diferentes regiones de radiación.

Diversos autores concuerdan en la necesidad de investigar el porcentaje de luz transmitida en regiones UV y regiones de luz visible para diseñar materiales de empaque<sup>152,180</sup>, ya que los materiales plásticos tienden a sufrir una degradación fotoquímica cuando se exponen a radiación UV (200–400 nm) que poseen mayor energía<sup>20</sup>.

Se puede observar que en la región UVB, a 250 nm todas las muestras transmiten bajo 4% y a 300 nm, las muestras M1, M2, M3 y M4 presentan 55, 18, 12 y 4% de T respectivamente. Estos resultados son consecuentes con el hecho que M1 corresponde a PLA puro, M2 y M3 incluyen CeNPs y ZnNPs respectivamente y M4 está compuesto por las NEsNC de CeO<sub>2</sub>-ZnO.

**Tabla 8.5.** Porcentaje de luz transmitida (%T) de las láminas M1, M2, M3 y M4.

Muestras	Transmitancia (%T) a dif. Longitudes de onda (nm)					
	Región UVB		Región UVA		Región Visible	
	250	300	350	400	450	500
M1	4	55	72	83	86	88
M2	1	18	31	54	62	67
M3	3	12	13	51	64	69
M4	1	4	11	46	58	63

En la región UVA y a 350 nm, la muestra que no contiene NPs (M1) presenta 72% de T, mientras que las muestras que sí contienen NPs (M2, M3 y M4) presentan 31, 13 y 11% de T respectivamente. Resultados que son consecuentes con el hecho que las CeNPs absorben aprox. a 300 nm y las ZnNPs lo hacen a 350 nm. Por otra parte, a 400 nm se evidencia que todas las muestras transmiten por sobre el 46%, ya que las NPs dejan de tener un efecto protector para la matriz polimérica. En la región Visible, donde ya no hay regiones de absorbancia asociadas al uso de NPs, se observa que todas las muestras transmiten por sobre el 58% (M4). Por lo tanto, solo existe una mínima protección de la matriz polimérica.

La reducción significativa en los valores de transmisión de luz en la región UV alcanzadas por M2, M3 y M4 en comparación con la muestra de PLA (M1) confirman el potencial de absorción UV de las NPs y NEsNC de CeO<sub>2</sub> y ZnO. Por lo tanto, la incorporación de estas NEs en la matriz de PLA ayudará ciertamente a proteger el material de la degradación de los rayos UV.

### 8.2.2. Conclusiones

Se identificó que las temperaturas de fusión de las muestras M1 y M2 no muestran diferencias, pero para la muestra M3 donde se ha insertado ZnO, se observa un leve aumento en la  $T_f$ . Tal como otros autores han reportado, la adición de óxidos en diversas matrices poliméricas puede generar efectos tanto de estabilización, como de degradación. En nuestro caso, la muestra que contenía CeNPs presenta una menor disminución en las propiedades térmicas. De las propiedades reológicas se concluye que todas las muestras presentan un comportamiento pseudoplástico. La viscosidad de las muestras disminuyó de manera considerable cuando se adicionaron las NEsNC.

Por último, este trabajo dará como resultado una publicación científica, titulada “*Synthesis of CeO<sub>2</sub>-ZnO core-shell and its effect on thermal and rheological properties of PLA*”, este artículo será enviado en los próximos días a una revista relacionada a la temática.



### 8.3. ACTIVIDAD FOTOPROTECTORA

El uso de protectores solares se hace necesario, debido a que las defensas del organismo ante las radiaciones solares no son suficientes para contrarrestar la cantidad recibida diariamente<sup>10</sup>. Adicionalmente, la capa de ozono se ha deteriorado en las últimas décadas, disminuyendo su eficacia filtrante, elevando la incidencia de la radiación UV en la tierra, ocasionando daños a la salud en general, de allí la importancia del uso adecuado de protectores solares<sup>4</sup>.

Para evaluar la eficacia de dichos productos, se han desarrollado diversos métodos *in vitro*, basados en mediciones espectrofotométricas (290-400 nm) del protector solar. Estas mediciones tienen valor como metodología complementaria al FPS *in vivo*, por razones económicas, prácticas y éticas; utilizándose de manera rutinaria, aunque no como sustituto de este. Las metodologías *in vitro* adquieren un papel importante durante la etapa de desarrollo del producto, o en estudios comparativos entre diferentes formulaciones.



#### 8.3.1. Resultados y Discusión

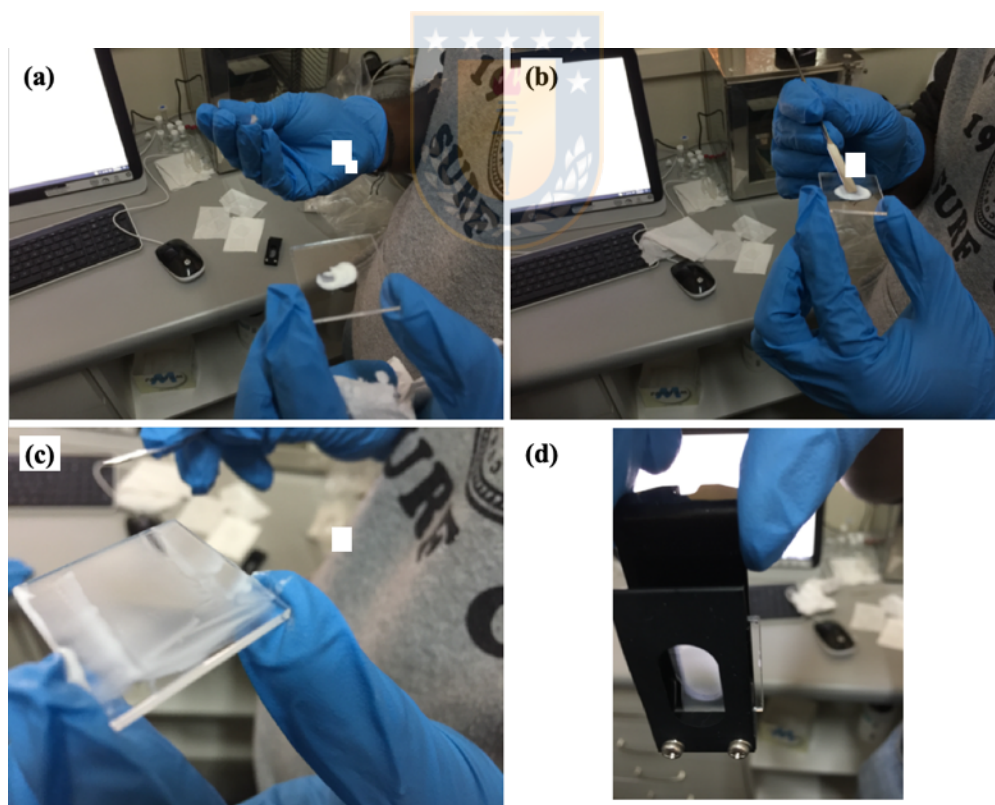
Tal como se indicó en la sección 4.4.3 de la metodología experimental se procedió a elaborar un prototipo de protector solar (PPS), empleando como crema neutra la composición de la fórmula P7 propuesta en el Método Internacional para la determinación del Factor de Protección Solar (FPS)<sup>84</sup> y como fórmula control los filtros utilizados en la misma concentración de las formulaciones evaluadas, disueltos en el solvente de análisis<sup>85</sup> (tabla 8.6).

En la figura 8.12, se muestra el procedimiento utilizado para esparcir el PPS sobre placas de polimetacrilato. Una vez que se obtenía la homogeneidad de la película, se procedió a evaluar el rango de absorción de las muestras propuestas. En las figuras 8.13 y 8.14 se muestran las curvas de absorción de las muestras analizadas, en todos los casos se procedió a normalizar los resultados para favorecer la comparación.

En la figura 8.14 se muestran las curvas de absorción de cada una de las muestras preparadas en esta sección. Para el caso de PPS 1, presenta un pico de absorción similar a la muestra CNCP-12, en el caso de PPS 2, el pico de absorción es similar a la de ZACP-10.

**Tabla 8.6.** Composición de los PPS basados en la fórmula P7.

Ingredientes	Composición (% p/p)			
	Control	PPS 1	PPS 2	PPS 3
(A) Lanolina	6.0	5.0	5.0	5.0
Petrolato	2.5	2.5	2.5	2.5
Ácido esteárico	5.0	4.0	4.0	4.0
Propilparabeno	0.1	0.1	0.1	0.1
(B) Metilparabeno	0.1	0.1	0.1	0.1
EDTA disódico	0.1	0.1	0.1	0.1
Propilenglicol	7.0	5.0	5.0	5.0
Trietanolamina	1.0	1.0	1.0	1.0
Agua	78.2	74.2	74.2	74.2
CeNPs: CNCP-12	---	8	---	---
ZnNPs: ZACP-10	---	---	8	---
NEsNC: CSCP-18	---	---	---	8
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>



**Figura 8.12.** Determinación del FPS in vitro, por medio de método espectrofotométrico.



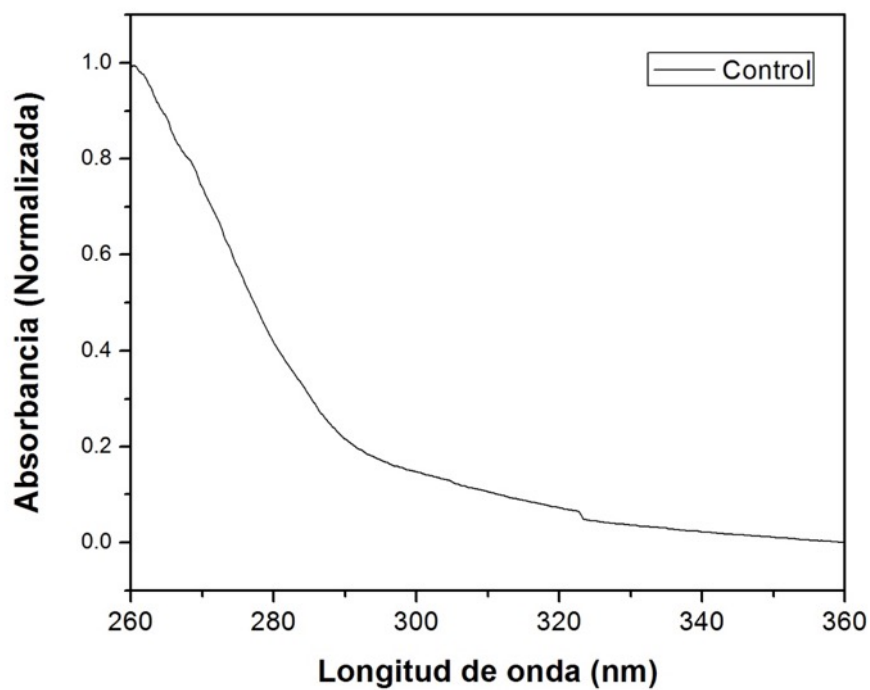


Figura 8.13. Espectros UV de la muestra control.

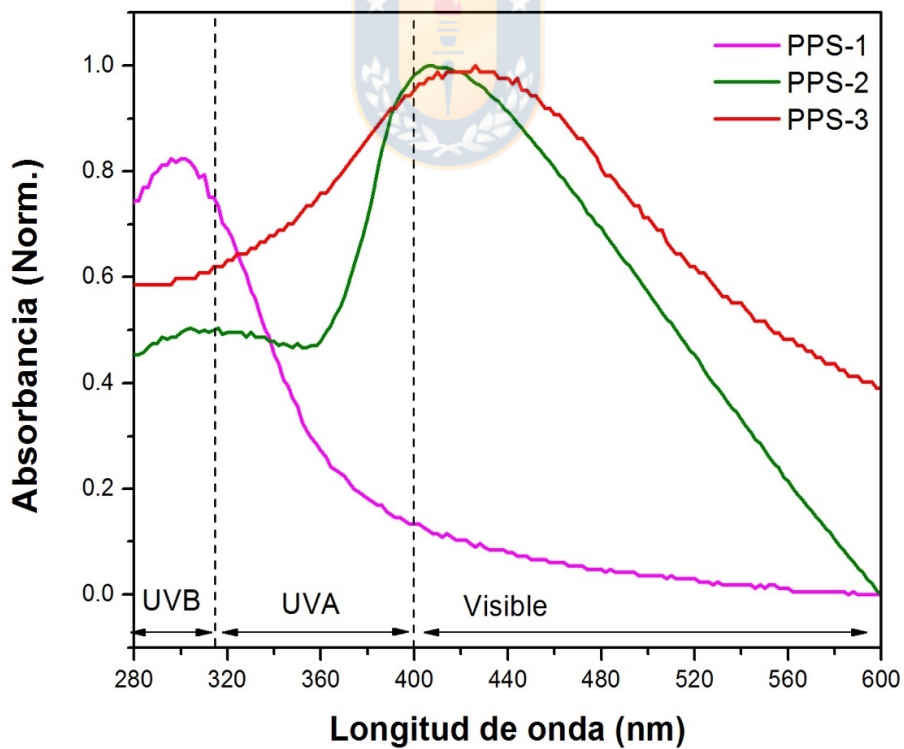


Figura 8.14. Espectros de absorción de las muestras PPS 1, PPS 2 y PPS 3, considerados en esta evaluación *in vitro*.

### 8.3.2. Conclusiones

En este trabajo se han preparado formulaciones del PPS con CeNPs, ZnNPs y NEsNC de CeO<sub>2</sub>, ZnO. Se puede concluir que el PPS-1 protege más en el rango UVB, debido que era la formulación que contenía CeNPs, mientras que el PPS-2 lo hace más en el rango UVA y en el visible. En el caso del PPS-3, al estar compuesta por NEsNC, el rango de absorción se extiende mayoritariamente en rango UVA y visible. Probablemente las ZnNPs, recubrieron completamente el núcleo de CeO<sub>2</sub>, y no evidenció absorción en el rango del CeO<sub>2</sub>.

Como se dijo anteriormente, esta tesis doctoral se desarrolló en el marco de un proyecto Fondef que tenía por objetivo sintetizar NEsNC para aplicaciones en protectores solares. Los resultados de este trabajo contribuyeron para presentar la solicitud de patente nacional N°2017-02995, titulada "Proceso para la obtención de materiales nanoestructurados núcleo-coraza de ZnO-CeO<sub>2</sub>, para aplicaciones de protección ultravioleta". Esta patente está en proceso de revisión por el Instituto Nacional de Propiedad Intelectual (INAPI).



## CAPITULO 9. Conclusiones

En este trabajo doctoral se logró sintetizar CeNPs y ZnNPs a través de síntesis ultrasónica y coprecipitación química. Por ambos métodos se obtuvieron NPs con regularidad en tamaños y morfologías. También se logró sintetizar NEsNC a través de coprecipitación química.

Se logró caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de todos los materiales sintetizados, mediante las técnicas de DRX, MET, UV y PL, dando como resultado que las NPs presentan una alta cristalinidad y con morfologías preferencialmente esféricas.

Con respecto a la obtención de NEsNC, se logran obtener para una concentración de 36 mM de  $Zn^{2+}$ , combinado con una concentración de 10 o 20 mM de CTABr.

Con respecto a la aplicación de CeNPs como agente bacteriano, se logró validar su efecto bactericida en *S. aureus* y *E. coli*, determinando la cantidad mínima inhibitoria para cada uno de estos microorganismos.

Con respecto a la aplicación de NEsNC como aditivo de polímeros biodegradables, se demostró que las NEsNC ayudan a mejorar las propiedades ópticas del material, sin embargo, dicha mejora va acompañada en un decaimiento de las propiedades reológicas.

Con respecto a la aplicación de NEsNC como aditivo de un prototipo de protector solar, se demostró que las NEsNC ayudan a mejorar las propiedades absorción de la radiación UV, sin embargo, es necesario mejorar la dispersión y estabilización de este material.

## REFERENCIAS

1. José Ignacio García Laureiro: *La Química y Las "Otras Luces"* (2015).
2. E. Duro, M. Campillos, and S. Causín: El sol y los filtros solares. *Medifam* **13**(3), 159 (2003).
3. L. Passantino, M. Costa, and M. Matsui: Skin Cancer Prevention Strategies. *Highlights Ski. Cancer* (2013).
4. R. Jansen, U. Osterwalder, S. Q. Wang, M. Burnett, and H. W. Lim: Photoprotection: part II. Sunscreen: development, efficacy, and controversies. *J. Am. Acad. Dermatol.* **69**(6), 867.e1 (2013).
5. P. U. Giacomoni, L. Teta, and L. Najdek: Sunscreens: The impervious path from theory to practice. *Photochem. Photobiol. Sci.* **9**(4), 524 (2010).
6. J. Krutmann: Ultraviolet A radiation-induced biological effects in human skin: relevance for photoaging and photodermatosis. *J. Dermatol. Sci.* **23**, 22 (2000).
7. G. Wypych: *Handbook of UV Degradation and Stabilization* (2016).
8. E. Yousif and R. Haddad: Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. *Springerplus* **2**(1), 398 (2013).
9. Andreia Araújo, Gabriela Lema Botelho, Manuela Silva, and Ana Vera Machado: UV Stability of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites. *J. Mater. Sci. Eng. B* **3**(2), 75 (2013).
10. R. L. Hornung: Photoprotection. *Harper's Textb. Pediatr. Dermatology Third Ed.* **1**, 1 (2011).
11. J. Lademann, S. Schanzer, U. Jacobi, H. Schaefer, F. Pflücker, H. Driller, J. Beck, M. Meinke, A. Roggan, and W. Sterry: Synergy effects between organic and inorganic UV filters in sunscreens. *J. Biomed. Opt.* **10**(1), 014008 (2005).
12. B. More: Physical sunscreens: On the comeback trail. *Indian J. Dermatol. Venereol. Leprol.* **73**(2), 80 (2009).
13. A. Wawrzynczak and I. Nowak: Synthesis and characterization of metallic oxides with potential use in cosmetic products. *CHEMIK* **65**(2), 82 (2011).
14. D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, and T. Bein: Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* **114**(19), 9487 (2014).
15. S. Yabe and T. Sato: Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *J. Solid State Chem.*

- 171(1–2), 7 (2003).
16. K. Anupriya, E. Vivek, and B. Subramanian: Facile synthesis of ceria nanoparticles by precipitation route for UV blockers. *J. Alloys Compd.* **590**, 406 (2014).
  17. J. F. De Lima and O. A. Serra: Cerium phosphate nanoparticles with low photocatalytic activity for UV light absorption application in photoprotection. *Dye. Pigment.* **97**(2), 291 (2013).
  18. T. Herrling, M. Seifert, and K. Jung: COSMETICS Cerium Dioxide: 10 (2013).
  19. M. Murariu and P. Dubois: PLA composites: From production to properties. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **107**, 17 (2016).
  20. A. Marra, S. Cimmino, and C. Silvestre: Effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO on PLA degradation in various media. *Adv. Mater. Sci.* **2**(2), 1 (2017).
  21. R. Pantani, G. Gorrasi, G. Vigliotta, M. Murariu, and P. Dubois: PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. *Eur. Polym. J.* **49**(11), 3471 (2013).
  22. J. Greene and F. Wang: Degradation of Biodegradable, UV-Degradable and Oxodegradable Plastics with in-Vessel Food Waste Composting Environment (2009).
  23. M. Mizielińska, U. Kowalska, M. Jarosz, P. Sumińska, N. Landercy, and E. Duquesne: The effect of UV aging on antimicrobial and mechanical properties of PLA films with incorporated zinc oxide nanoparticles. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **15**(4), 1 (2018).
  24. J. Loste, J. M. Lopez-Cuesta, L. Billon, H. Garay, and M. Save: Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Prog. Polym. Sci.* **89**, 133 (2019).
  25. W. Wang, B. Zhang, S. Jiang, H. Bai, and S. Zhang: Use of CeO<sub>2</sub> nanoparticles to enhance UV-shielding of transparent regenerated cellulose films. *Polymers (Basel)*. **11**(3) (2019).
  26. N. M. Ushakov, G. Y. Yurkov, L. V. Gorobinskii, O. V. Popkov, and I. D. Kosobudskii: Nanocomposites based on the cerium oxide nanoparticles and polyethylene matrix: Syntheses and properties. *Acta Mater.* **56**(10), 2336 (2008).
  27. B. K. Nath, C. Chaliha, E. Kalita, and M. C. Kalita: Synthesis and characterization of ZnO:CeO<sub>2</sub>:nanocellulose:PANI bionanocomposite. A bimodal agent for arsenic

- adsorption and antibacterial action. *Carbohydr. Polym.* **148**, 397 (2016).
28. J. F. de Lima, R. F. Martins, C. R. Neri, and O. A. Serra: ZnO:CeO<sub>2</sub>-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.* **255**(22), 9006 (2009).
  29. A. Duggan, J. Stott, G. Wakefield, B. S. Park, and Y. Kiddington: TiO<sub>2</sub>: Mn nanoparticles as enhanced UVA absorption , photostable sunscreen components. **4**, 195 (2007).
  30. N. Selvi, S. Sankar, and K. Dinakaran: Shape Controlled Synthesis, Structural and Morphological Characterization of CeO<sub>2</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub> Core-Shell Hybrid Nanoparticles. **1** (n.d.).
  31. R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria: Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **112**(4), 2373 (2012).
  32. C. N. R. Rao, A. Müller, and A. K. Cheetham: The Chemistry of Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications in 2 Volumes (2004).
  33. L. Filippini and D. Sutherland: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities NANOTECHNOLOGIES A Compendium for Educators (2013).
  34. H. Zhao, S. Yin, Q. Chen, X. Huang, H. Chen, L. Lu, C. Zheng, X. Gao, and T. Wu: CeO<sub>2</sub> based catalysts for elemental mercury capture. *Energy Procedia* **158**, 4635 (2019).
  35. N. Elahi, M. Kamali, and M. H. Baghersad: Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review. *Talanta* **184**, 537 (2018).
  36. L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, and D. York: Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *J. Nanoparticle Res.* **9**(3), 479 (2007).
  37. N. Tyagi, S. K. Srivastava, S. Arora, Y. Omar, Z. M. Ijaz, A. AL-Ghadhban, S. K. Deshmukh, J. E. Carter, A. P. Singh, and S. Singh: Comparative analysis of the relative potential of silver, Zinc-oxide and titanium-dioxide nanoparticles against UVB-induced DNA damage for the prevention of skin carcinogenesis. *Cancer Lett.* **383**(1), 53 (2016).
  38. L. C. Mohr, A. P. Capelezzo, C. R. D. M. Baretta, M. A. P. M. Martins, M. A. Fiori,

- and J. M. M. Mello: Titanium dioxide nanoparticles applied as ultraviolet radiation blocker in the polylactic acid bidegradable polymer. *Polym. Test.* (2019).
39. M. B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D. L. Peng, R. Zboril, and R. S. Varma: Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **44**(21), 7540 (2015).
  40. S. Samadi: CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles as quantitative gas sensor at room temperature. (2018).
  41. M. C. Gonçalves and M. B. Martins: in *Nanomedicine* (n.d.), pp. 83–110.
  42. C. Sun, H. Li, and L. Chen: Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications. *Energy Environ. Sci.* **5**(9), 8475 (2012).
  43. R. J. D. Tilley: *Crystals and Crystal Structures* (Wiley, West Sussex, 2006).
  44. W. Wu, Z. Zhao, X. Zhang, Z. Liu, D. Cui, B. Tu, D. Ou, and M. Cheng: Structure-designed gadolinia doped ceria interlayer for solid oxide fuel cell. *Electrochem. commun.* **71**, 43 (2016).
  45. D. W. Joh, M. K. Rath, J. W. Park, J. H. Park, K. H. Cho, S. Lee, K. J. Yoon, J. H. Lee, and K. T. Lee: Sintering behavior and electrochemical performances of nano-sized gadolinium-doped ceria via ammonium carbonate assisted co-precipitation for solid oxide fuel cells. *J. Alloys Compd.* **682**, 188 (2016).
  46. J. W. Mullin: *Crystallization*, cuarta edi (Buttherwhort-Heinemann, Oxford, 2001).
  47. E. Morales: Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> y Núcleo-Coraza de CeO<sub>2</sub>-ZnO Para La Absorción de Radiación Ultravioleta, Universidad de Concepción, 2016.
  48. C. H. T. Tseng, B. K. Paul, C. H. Chang, and M. H. Engelhard: Continuous precipitation of ceria nanoparticles from a continuous flow micromixer. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **64**(1–4), 579 (2013).
  49. Y. Mei, W. Wang, and Z. Nie: Influence of pH on Morphology and Formation Mechanism of CeO<sub>2</sub> Nanocrystalline. *J. Rare Earths* **25**, 53 (2007).
  50. H. Y. Chang and H. I. Chen: Morphological Evolution for CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Precipitation Technique. *J. Cryst. Growth* **283**, 457 (2005).
  51. H. Xu, B. W. Zeiger, and K. S. Suslick: Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **42**(7), 2555 (2013).

52. L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Kolytyn, and A. Gedanken: Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles - Effect of additives and quantum size effect. *J. Colloid Interface Sci.* **246**(1), 78 (2002).
53. D. Zhang, H. Fu, L. Shi, C. Pan, Q. Li, and Y. Chu: Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanorods via Ultrasonication Assisted by Polyethylene Glycol. **46**(7), 2446 (2007).
54. D. V. Pinjari and A. B. Pandit: Room temperature synthesis of crystalline CeO<sub>2</sub> nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method. *Ultrason. Sonochem.* **18**(5), 1118 (2011).
55. M. Vatanparast and L. Saedi: Sonochemical-assisted synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**(9), 7107 (2018).
56. S. R. Pinnell, D. Fairhurst, R. Gillies, M. A. Mitchnick, and N. Kollias: Microfine zinc oxide is a superior sunscreen ingredient to microfine titanium dioxide. *Dermatologic Surg.* **26**(4), 309 (2000).
57. H. Morkoç and Ü. Özgür: Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology (Wiley, Weinheim, 2009).
58. N. R. Yogamalar and A. C. Bose: Synthesis, Dopant Study and Device Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures: Mini Review. *Prog. Nanotechnol. Nanomater.* **2**(1), 1 (2013).
59. A. Moezzi, A. M. McDonagh, and M. B. Cortie: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chem. Eng. J.* **185–186**, 1 (2012).
60. T. Tynell and M. Karppinen: Atomic layer deposition of ZnO: A review. *Semicond. Sci. Technol.* **29**(4) (2014).
61. A. Sirelkhatim, S. Mahmud, and A. Seeni: Review on Zinc Oxide Nanoparticles : Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Lett.* **7**, 219 (2015).
62. N. Selvi, N. Padmanathan, K. Dinakaran, and S. Sankar: Effect of ZnO, SiO<sub>2</sub> dual shells on CeO<sub>2</sub> hybrid core-shell nanostructures and their structural, optical and magnetic properties. *RSC Adv.* **4**(99), 55745 (2014).
63. Z. Hu, G. Oskam, R. L. Penn, N. Pesika, and P. C. Searson: The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **107**(14), 3124 (2003).
64. A. Degen and M. Kosec: Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc



- oxide in aqueous solution. **20**, 667 (2000).
65. X. Xu, H. Pang, Z. Zhou, X. Fan, S. Hu, and Y. Wang: Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism. *Adv. Powder Technol.* **22**(5), 634 (2011).
  66. P. Li, H. Liu, Y. F. Zhang, Y. Wei, and X. K. Wang: Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route. *Mater. Chem. Phys.* **106**(1), 63 (2007).
  67. R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, M. Song, and H. Shin: Applied Surface Science The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures. **255**, 4891 (2009).
  68. B. C. Costa, L. B. Arruda, and P. N. Lisboa-filho: Sonochemical effects on ZnO particles Efectos sonoquímicos en partículas de ZnO. **9** (2014).
  69. C. M. Pelicano, E. Magdaluyo, and A. Ishizumi: Temperature Dependence of Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Formed by Simple Precipitation Method. *MATEC Web Conf. nanocrystals* **1**, 1 (n.d.).
  70. A. K. Zak, W. H. Majid, H. Z. Wang, R. Yousefi, A. M. Golsheikh, and Z. F. Ren: Ultrasonics Sonochemistry Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. *Ultrason. - Sonochemistry* **20**(1), 395 (2013).
  71. B. P. Rakgalakane and M. J. Moloto: Aqueous Synthesis and Characterization of CdSe/ZnO Core-Shell Nanoparticles. *J. Nanomater.* **2011**, 1 (2011).
  72. M. J. Rosen: Surfactants and Interfacial Phenomena, Tercera (Wiley, New Jersey, 2012).
  73. J. Eastoe and R. F. Tabor: Colloidal Foundations of Nanoscience, Primera (Elsevier, Oxford, 2014).
  74. S. M. Majhi, P. Rai, and Y. Yu: Facile Approach to Synthesize Au-ZnO Core-Shell Nanoparticles and Their Application for High Sensitive and Selective Gas Sensors Facile Approach to Synthesize Au-ZnO Core-Shell Nanoparticles and Their Application for High Sensitive and Selective Gas S. (2015).
  75. S. Das, N. Ranjana, A. J. Misra, M. Suar, A. Mishra, A. J. Tamhankar, C. S. Lundborg, and S. K. Tripathy: Disinfection of the water borne pathogens Escherichia coli and Staphylococcus aureus by solar photocatalysis using sonochemically synthesized reusable Ag-ZnO core-shell nanoparticles. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **14**(7) (2017).
  76. N. Shah, K. Bhangaonkar, D. V Pinjari, and S. T. Mhaske: Ultrasound and

- Conventional Synthesis of CeO<sub>2</sub>/ZnO Nanocomposites and Their Application in the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye. **2**(3), 133 (2017).
77. J. Saffari, N. Mir, D. Ghanbari, K. Khandan-Barani, A. Hassanabadi, and M. R. Hosseini-Tabatabaei: Sonochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO magnetic nanocomposites and their application in photo-catalytic degradation of various organic dyes. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**(12), 9591 (2015).
  78. A. Li: Interaction of Nanoparticles with Radiation. **000**(1935) (2003).
  79. S. El-Molla, A. F. Mansour, and A. E. Hammad: Enhancement of Fluorescence and Photostability Based on Interaction of Fluorescent Dyes with Silver Nanoparticles for Luminescent Solar Concentrators. *J. Nanomater.* **2017** (2017).
  80. S. Threes G and P. Stanislav: Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens : focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **4**, 95 (2011).
  81. J. Jiang, J. Pi, and J. Cai: The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2018** (2018).
  82. F. R., M. A. Wikler, J. Alder, and M. N. Dudley: Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard (2012).
  83. B. Faure, G. Salazar-Alvarez, A. Ahniyaz, I. Villaluenga, G. Berriozabal, Y. R. De Miguel, and L. Bergström: Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14**(2) (2013).
  84. COLIPA: Standardisation mandate assigned to cen concerning methods for testing efficacy of sunscreen products. No. July, 1 (2006).
  85. J. H. Vogelman, E. Nieves, J. L. Brino, R. A. Nash, and N. Orentreich: A Spectrophotometric Method for Determining Relative SPF Values of Sunscreen Preparations (n.d.).
  86. L. Lutterotti and P. Scardi: Simultaneous structure and size-strain refinement by the rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.* **23**(4), 246 (1990).
  87. L. Lutterotti, P. Scardi, and P. Maistrelli: LS1 - a computer program for simultaneous refinement of material structure and microstructure. *J. Appl. Crystallogr.* **25**(pt 3), 459 (1992).

88. P. Scardi, L. Lutterotti, and P. Maistrelli: Experimental determination of the instrumental broadening in the Bragg–Brentano geometry. *Powder Diffr.* **9**(3), 180 (1994).
89. M. Hashem, M. F. Rez, H. Fouad, T. Elsarnagawy, M. Elsharawy, A. Umar, M. Assery, and S. G. Ansari: Influence of Titanium Oxide Nanoparticles on the Physical and Thermomechanical Behavior of Poly Methyl Methacrylate (PMMA): A Denture Base Resin. *Sci. Adv. Mater.* **9**(6), 938 (2017).
90. L. Yan, R. Yu, J. Chen, and X. Xing: Template-free hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nano-octahedrons and nanorods: Investigation of the morphology evolution. *Cryst. Growth Des.* **8**(5), 1474 (2008).
91. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, and L. Zhang: Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO<sub>2</sub> particles via ultrasonic irradiation. *Chem. Commun.* **1**(19), 1942 (2001).
92. Q. L. Zhang, Z. M. Yang, and B. J. Ding: Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles by the Precipitation Method. *Mater. Sci. Forum* **610–613**(3), 233 (2009).
93. L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Kolytyn, and A. Gedanken: Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles - Effect of additives and quantum size effect. *J. Colloid Interface Sci.* **246**(1), 78 (2002).
94. M. Ramachandran, R. Subadevi, and M. Sivakumar: Role of pH on synthesis and characterization of cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nano particles by modified co-precipitation method. *Vacuum* **161**, 220 (2019).
95. T. Sakthivel, S. Das, A. Kumar, D. L. Reid, A. Gupta, D. C. Sayle, and S. Seal: Morphological phase diagram of biocatalytically active ceria nanostructures as a function of processing variables and their properties. *Chempluschem* **78**(12), 1446 (2013).
96. R. Udayabhaskar, S. F. Sahlevani, T. Prabhakaran, T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, D. Contreras, and R. V Mangalaraja: Modulation of optical and photocatalytic properties by morphology and microstrain in hierarchical ceria nanostructures. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **195**(November 2018), 106 (2019).
97. D. Zhang, H. Fu, L. Shi, C. Pan, Q. Li, Y. Chu, and W. Yu: Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol. *Inorg. Chem.* **46**(7), 2446 (2007).

98. A. A. A. Aziz, M. A. Sayed, A. A. Mohamed, A. N. M. Salem, and M. M. Abo-Aly: Nanoceria Tween-assisted synthesis, characterization, photocatalytic efficiency and antimicrobial activity. *Int. J. Nanotechnol. Med. Eng.* **2**(6), 98 (2017).
99. J. H. Bang and K. S. Suslick: Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Adv. Mater.* **22**(10), 1039 (2010).
100. Y. Ma, W. Gao, Z. Zhang, S. Zhang, Z. Tian, Y. Liu, J. C. Ho, and Y. Qu: Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis. *Surf. Sci. Rep.* **73**(1), 1 (2018).
101. L. Chen, P. Fleming, V. Morris, J. D. Holmes, and M. A. Morris: Size-Related Lattice Parameter Changes and Surface Defects in Ceria Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **114**(30), 12909 (2010).
102. R. C. Deus, J. A. Cortés, M. A. Ramirez, M. A. Ponce, J. Andres, L. S. R. Rocha, E. Longo, and A. Z. Simões: Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. *Mater. Res. Bull.* **70**(January 2018), 416 (2015).
103. R. Udayabhaskar, R. V. Mangalaraja, S. F. Sahlevani, V. T. Perarasu, B. Karthikeyan, D. Contreras, and M. A. Gracia-Pinilla: Graphene induced band gap widening and luminescence quenching in ceria:graphene nanocomposites. *J. Alloys Compd.* **770**, 1221 (2019).
104. K. K. Babitha, A. Sreedevi, K. P. Priyanka, B. Sabu, and T. Varghese: Structural characterization and optical studies of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical precipitation. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **53**(9), 596 (2015).
105. M. I. Young: Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles with Different Morphologies by Wet Chemistry Routes, Loughborough University, 2016.
106. A. R. Bari, M. D. Shinde, V. Deo, and L. A. Patil: Effect of solvents on the particle morphology of nanostructured ZnO. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **47**(1), 24 (2009).
107. K. Yu, Z. Jin, X. Liu, J. Zhao, and J. Feng: Shape alterations of ZnO nanocrystal arrays fabricated from NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O solutions. *Appl. Surf. Sci.* **253**(8), 4072 (2007).
108. M. T. Thein, S. Y. Pung, A. Aziz, and M. Itoh: The role of ammonia hydroxide in the formation of ZnO hexagonal nanodisks using sol-gel technique and their photocatalytic study. *J. Exp. Nanosci.* **10**(14), 1068 (2015).

109. S. Y. Purwaningsih, S. Pratapa, T. Triwikantoro, and Darminto: Nano-sized ZnO powders prepared by co-precipitation method with various pH. *AIP Conf. Proc.* **1725**(April), 1 (2016).
110. S. Xu and Z. L. Wang: One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Res.* **4**(11), 1013 (2011).
111. S.-Y. Pung, W.-P. Lee, and A. Aziz: Kinetic Study of Organic Dye Degradation Using ZnO Particles with Different Morphologies as a Photocatalyst. *Int. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1 (2012).
112. S. Farhang Sahlevani, R. Udayabhaskar, T. Pandiyarajan, F. Sanhueza, D. Contreras, M. A. Gracia-Pinilla, and R. V. Mangalaraja: Influence of refluxing time and HMTA on structural and optical properties of rod, prism like ZnO nanostructures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30**(6), 5670 (2019).
113. L. N. Demianets, D. V. Kostomarov, I. P. Kuz'mina, and S. V. Pushko: Mechanism of growth of ZnO single crystals from hydrothermal alkali solutions. *Crystallogr. Reports* **47**(S1), S86 (2002).
114. B. Liu and H. C. Zeng: Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures. *Langmuir* **20**(10), 4196 (2004).
115. R. Viswanatha, H. Amenitsch, and D. D. Sarma: Growth kinetics of ZnO nanocrystals: A few surprises. *J. Am. Chem. Soc.* **129**(14), 4470 (2007).
116. V. Koutu, L. Shastri, and M. M. Malik: Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Mater. Sci. Pol.* **34**(4), 819 (2016).
117. M. Robles-Águila, J. Luna-López, Á. Hernández de la Luz, J. Martínez-Juárez, and M. Rabanal: Synthesis and Characterization of Nanocrystalline ZnO Doped with Al<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by a Sol–Gel Method Coupled with Ultrasound Irradiation. *Crystals* **8**(11), 406 (2018).
118. M. F. Meléndrez and C. Vargas-Hernández: Ultrasound assisted synthesis of ZnO nanorods on flexible substrates. *Superf. y Vacío* **26**(3), 100 (2013).
119. J. B. Xia and K. Cheah: Quantum confinement effect in thin quantum wires. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **55**(23), 15688 (1997).
120. M. Dongol, M. M. El-Nahass, A. El-Denglawey, A. F. Elhady, and A. A. Abuelwafa:

- Optical Properties of Nano 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Prophyrin Nickel (II) Thin Films. *Curr. Appl. Phys.* **12**(4), 1178 (2012).
121. Jarosiński, J. Pawlak, and S. K. J. Al-Ani: Inverse logarithmic derivative method for determining the energy gap and the type of electron transitions as an alternative to the Tauc method. *Opt. Mater. (Amst)*. **88**(December 2018), 667 (2019).
  122. D. Das and P. Mondal: Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *RSC Adv.* **4**(67), 35735 (2014).
  123. H. Chen, J. Ding, W. Guo, G. Chen, and S. Ma: Blue-green emission mechanism and spectral shift of Al-doped ZnO films related to defect levels. *RSC Adv.* **3**(30), 12327 (2013).
  124. R. H. Yoon, T. Salman, and G. Donnay: Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **70**(3), 483 (1979).
  125. S. M. I. Morsy: Role of surfactants in nanotechnology and their applications. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci* **3**(5), 237 (2014).
  126. S. De Faria, L.A., Trasatti: 352 (1994).
  127. Sankar. S Selvi. N1: Size controlled synthesis of pure CeO<sub>2</sub> and ZnO coated CeO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for opto-electronic applications. 2 (2014).
  128. V. Patel, N. Dharaiya, D. Ray, V. K. Aswal, and P. Bahadur: PH controlled size/shape in CTAB micelles with solubilized polar additives: A viscometry, scattering and spectral evaluation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **455**(1), 67 (2014).
  129. C. Amirthavalli, A. Manikandan, and A. A. M. Prince: Effect of zinc precursor ratio on morphology and luminescent properties of ZnO nanoparticles synthesized in CTAB medium. *Ceram. Int.* **44**(13), 15290 (2018).
  130. S. Talam, S. R. Karumuri, and N. Gunnam: Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. **2012** (2012).
  131. I. T. Liu, M. H. Hon, and L. G. Teoh: The preparation, characterization and photocatalytic activity of rod-shaped CeO<sub>2</sub>/ZnO microstructures. *Ceram. Int.* **40**(3), 4019 (2014).
  132. I. A. P. Farias, C. C. L. Dos Santos, and F. C. Sampaio: Antimicrobial activity of cerium oxide nanoparticles on opportunistic microorganisms: A systematic review.

*Biomed Res. Int.* **2018** (2018).

133. F. L. Gordillo Altamirano and J. J. Barr: Phage Therapy in the Postantibiotic Era. *Clin. Microbiol. Rev.* **32**(2), e00066 (2019).
134. J.-F. Timsit, M. Bassetti, O. Cremer, G. Daikos, J. de Waele, A. Kallil, E. Kipnis, M. Kollef, K. Laupland, J.-A. Paiva, J. Rodríguez-Baño, É. Ruppé, J. Salluh, F. S. Taccone, E. Weiss, and F. Barbier: Rationalizing antimicrobial therapy in the ICU: a narrative review. *Intensive Care Med.* **45**(2), 172 (2019).
135. S. Kulshrestha, S. Qayyum, and A. U. Khan: Antibiofilm efficacy of green synthesized graphene oxide-silver nanocomposite using *Lagerstroemia speciosa* floral extract: A comparative study on inhibition of gram-positive and gram-negative biofilms. *Microb. Pathog.* **103**, 167 (2017).
136. W. Liu, L. Feng, C. Zhang, H. Yang, J. Guo, X. Liu, X. Zhang, and Y. Yang: A facile hydrothermal synthesis of 3D flowerlike CeO<sub>2</sub> via a cerium oxalate precursor. *J. Mater. Chem. A* **1**(23), 6942 (2013).
137. R. J. Qi, Y. J. Zhu, G. F. Cheng, and Y. H. Huang: Sonochemical synthesis of single-crystalline CeOHCO<sub>3</sub> rods and their thermal conversion to CeO<sub>2</sub> rods. *Nanotechnology* **16**(11), 2502 (2005).
138. S. Patil, S. Reshetnikov, M. K. Halder, S. Seal, and S. Mallik: Surface-derivatized nanoceria with human carbonic anhydrase II inhibitors and fluorophores: A potential drug delivery device. *J. Phys. Chem. C* **111**(24), 8437 (2007).
139. V. Shah, S. Shah, H. Shah, F. J. Rispoli, K. T. McDonnell, S. Workeneh, A. Karakoti, A. Kumar, and S. Seal: Antibacterial Activity of Polymer Coated Cerium Oxide Nanoparticles. *PLoS One* **7**(10), 1 (2012).
140. A. Asati, S. Santra, C. Kaitanis, and J. M. Perez: Surface-Charge-Dependent Cell Localization and Cytotoxicity of Cerium Oxide Nanoparticles. *ACS Nano* **4**(9), 5321 (2010).
141. A. Trovarelli: Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing materials. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **38**(4), 439 (1996).
142. C. H. Wang and S. S. Lin: Preparing an active cerium oxide catalyst for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons. *Appl. Catal. A Gen.* **268**(1–2), 227 (2004).
143. N. N. Dao, M. D. Luu, Q. K. Nguyen, and B. S. Kim: UV absorption by cerium oxide

- nanoparticles/epoxy composite thin films. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2**(4), 2 (2011).
144. O. S. Polezhaeva, A. B. Shcherbakov, A. Y. Baranchikov, N. M. Zholobak, V. K. Ivanov, Y. D. Tretyakov, N. Y. Spivak, and A. S. Shaporev: UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **102**(1), 32 (2010).
145. N. Padmanathan and S. Selladurai: Shape controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanostructures for high performance supercapacitor electrodes. *RSC Adv.* **4**(13), 6527 (2014).
146. M. Anandkumar, T. H. Kao, B. Stephen Inbaraj, T. Y. Tsai, K. Suresh Babu, and B.-H. Chen: Cytotoxicity and antibacterial activity of gold-supported cerium oxide nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine* 5515 (2014).
147. R. Srinivasan, L. Vigneshwari, T. Rajavel, R. Durgadevi, A. Kannappan, K. Balamurugan, K. Pandima Devi, and A. Veera Ravi: Biogenic synthesis of silver nanoparticles using Piper betle aqueous extract and evaluation of its anti-quorum sensing and antibiofilm potential against uropathogens with cytotoxic effects: an in vitro and in vivo approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **25**(11), 10538 (2018).
148. M. Gholamrezazadeh, M. R. Shakibaie, F. Monirzadeh, S. Masoumi, and Z. Hashemizadeh: Effect of nano-silver, nano-copper, deconex and benzalkonium chloride on biofilm formation and expression of transcription regulatory quorum sensing gene (rh1R) in drug-resistance *Pseudomonas aeruginosa* burn isolates. *Burns* **44**(3), 700 (2018).
149. H. Kim, M. A. I. Shuvo, H. Karim, J. C. Noveron, T. Tseng, and Y. Lin: Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles on porous carbon for Li-ion battery. *MRS Adv.* **2**(54), 3299 (2017).
150. D. R. Mullins: The surface chemistry of cerium oxide. *Surf. Sci. Rep.* **70**(1), 42 (2015).
151. J. Wróblewska-Krepsztul, T. Rydzkowski, G. Borowski, M. Szczypiński, T. Klepka, and V. K. Thakur: Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposite-based packaging materials for sustainable environment. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **23**(4), 383 (2018).
152. S. Bocchini, K. Fukushima, A. Di Blasio, A. Fina, A. Frache, and F. Geobaldo: Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation.



- Biomacromolecules* **11**(11), 2919 (2010).
153. M. Ferreira, A. Dechief, E. Devaux, A. Doumbia, C. Campagne, L. Bonnaud, P. Dubois, M. Murariu, and Y. Paint: High-Performance Polylactide/ZnO Nanocomposites Designed for Films and Fibers with Special End-Use Properties. *Biomacromolecules* **12**(5), 1762 (2011).
  154. Y. A. Arfat, J. Ahmed, M. Ejaz, and M. Mullah: Polylactide/graphene oxide nanosheets/clove essential oil composite films for potential food packaging applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **107**(PartA), 194 (2018).
  155. J. Ahmed, Y. A. Arfat, E. Castro-Aguirre, and R. Auras: Mechanical, structural and thermal properties of Ag–Cu and ZnO reinforced polylactide nanocomposite films. *Int. J. Biol. Macromol.* **86**, 885 (2016).
  156. R. Al-Itry, K. Lamnawar, and A. Maazouz: Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polym. Degrad. Stab.* **97**(10), 1898 (2012).
  157. J. Jayaramudu, K. Das, M. Sonakshi, G. S. M. Reddy, B. Aderibigbe, R. Sadiku, and S. S. Ray: Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films. *Int. J. Biol. Macromol.* **64**, 428 (2014).
  158. M. Murariu, Y. Paint, O. Murariu, J.-M. Raquez, L. Bonnaud, and P. Dubois: Current progress in the production of PLA–ZnO nanocomposites: Beneficial effects of chain extender addition on key properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**(48) (2015).
  159. A. S. Doumbia, H. Vezin, M. Ferreira, C. Campagne, and E. Devaux: Studies of polylactide/zinc oxide nanocomposites: Influence of surface treatment on zinc oxide antibacterial activities in textile nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**(17), 1 (2015).
  160. M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett: Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* **129**(1), 63 (2000).
  161. S. L. Swartz: Catalysis by Ceria and Related Materials Edited by Alessandro Trovarelli (Università di Udine, Italy). Catalytic Science Series. Volume 2. Series Edited by Graham J. Hutchings. Imperial College Press: London. 2002. xviii + 508 pp. \$78.00. ISBN: 1-86094-29. *J. Am. Chem. Soc.* **124**(43), 12923 (2002).

162. V. A. M. Selvan, R. B. Anand, and M. Udayakumar: Effect of Cerium Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes as fuel-borne additives in Diesterol blends on the performance, combustion and emission characteristics of a variable compression ratio engine. *Fuel* **130**, 160 (2014).
163. H. Imagawa, A. Suda, K. Yamamura, and S. Sun: Monodisperse CeO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Oxygen Storage and Release Properties. *J. Phys. Chem. C* **115**(5), 1740 (2011).
164. V. K. Ivanov, O. S. Polezhaeva, A. E. Baranchikov, and A. B. Shcherbakov: Thermal stability of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> prepared through freeze drying. *Inorg. Mater.* **46**(1), 43 (2010).
165. A. Asati, S. Santra, C. Kaittanis, S. Nath, and J. M. Perez: Oxidase-Like Activity of Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **48**(13), 2308 (2009).
166. R. W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil, and S. Seal: Vacancy Engineered Ceria Nanostructures for Protection from Radiation-Induced Cellular Damage. *Nano Lett.* **5**(12), 2573 (2005).
167. Gao Y, Chen K, Ma J, and Gao F: Cerium oxide nanoparticles in cancer. *Onco. Targets. Ther.* **7**, 835 (2014).
168. W. Duan, A. Xie, Y. Shen, X. Wang, F. Wang, Y. Zhang, and J. Li: Fabrication of Superhydrophobic Cotton Fabrics with UV Protection Based on CeO<sub>2</sub> Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**(8), 4441 (2011).
169. M. Aklalouch, A. Calleja, X. Granados, S. Ricart, V. Boffa, F. Ricci, T. Puig, and X. Obradors: Hybrid sol-gel layers containing CeO<sub>2</sub> nanoparticles as UV-protection of plastic lenses for concentrated photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 175 (2014).
170. H. Tsuji: Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromol. Biosci.* **5**(7), 569 (2005).
171. H. Nishida, Y. Arazoe, T. Tsukegi, W. Yan, and Y. Shirai: Selective Depolymerization and Effects of Homolysis of Poly(L-lactic acid) in a Blend with Polypropylene. *Int. J. Polym. Sci.* **2009**, 1 (2009).
172. S. SolarSKI, M. Ferreira, E. Devaux, G. Fontaine, P. Bachelet, S. Bourbigot, R.

- Delobel, P. Coszach, M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, P. Degee, and P. Dubois: Designing polylactide/clay nanocomposites for textile applications: Effect of processing conditions, spinning, and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**(2), 841 (2008).
173. W. Wu, X. Cao, Y. Zhang, and G. He: Polylactide/halloysite nanotube nanocomposites: Thermal, mechanical properties, and foam processing. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**(1), 443 (2013).
174. M. Yuan, C. Xiong, L. Jiang, H. Li, and M. Yuan: The preparation, characterization, mechanical and antibacterial properties of GO-ZnO nanocomposites with a poly(L-lactide)-modified surface. *Materials (Basel)*. **11**(2) (2018).
175. R. D. C. Balboni, R. M. J. Lemos, E. A. Moura, C. M. Cholant, C. F. Azevedo, I. M. Caldeira, A. Gündel, W. H. Flores, A. Pawlicka, and C. O. Avellaneda: Electrochemical, UV-Vis, and microscopical characteristics of sol-gel CeO<sub>2</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**(19), 16911 (2018).
176. P. Aquino, A. M. Osorio, E. Ninána, and F. Torres: Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte. *Rev. la Soc. Química del Perú* **84**, 5 (2018).
177. A. L. N. Silva, T. F. Cipriano, Antonio H. M. da F. T. da ASilva, M. C. C. G. Rocha, A. F. Sousa, and G. M. da Silva: Thermal, rheological and morphological properties of poly (lactic acid) (PLA) and talc composites. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **24**(3), 276 (2014).
178. C. Fonseca, A. Ochoa, M. T. Ulloa, E. Alvarez, D. Canales, and P. A. Zapata: Poly(lactic acid)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials. *Mater. Sci. Eng. C* **57**, 314 (2015).
179. A. Buzarovska and A. Grozdanov: Biodegradable poly(L-lactic acid)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Thermal properties and degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* **123**(4), 2187 (2012).
180. M. Narayanan, S. Loganathan, R. B. Valapa, S. Thomas, and T. O. Varghese: UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* **99**, 37 (2017).

## ANEXOS

### Anexo 1: Rendimiento teórico y experimental de la síntesis de las CeNPs.

En cada reacción se utilizaron 0.868 g de nitrato de cerio hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{PM}=434.12$  gr/mol)

- Rendimiento teórico=  $[(\text{g Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{PM Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \times (\text{PA CeO}_2 / 1 \text{ mol CeO}_2)]$
- rendimiento teórico =  $[(0.868 \text{ g} / 434.12 \text{ g/mol}) \times (172.115 \text{ g} / 1\text{mol})]$
- rendimiento teórico = 0.344 g

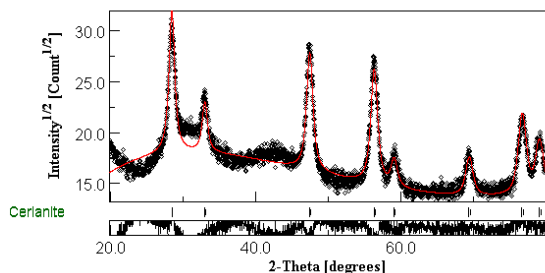
Por lo tanto considerando un 100% de rendimiento teórico de la reacción. se obtendrían 0.344 g de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ . por cada síntesis.

<b>CODIGO</b>	<b>Descripción</b>	<b>Cantidad obtenida</b>	<b>Rendimiento</b>
CTCP - 9	$\text{CeO}_2$ . TMAOH. Coprecipitacion. pH 9	0.290	84.302
CTCP - 10	$\text{CeO}_2$ . TMAOH. Coprecipitacion. pH 10	0.287	83.430
CTCP - 11	$\text{CeO}_2$ . TMAOH. Coprecipitacion. pH 11	0.302	87.791
CTCP - 12	$\text{CeO}_2$ . TMAOH. Coprecipitacion. pH 12	0.338	98.256
CNCP -9	$\text{CeO}_2$ . NaOH. Coprecipitacion. pH 9	0.295	85.756
CNCP - 10	$\text{CeO}_2$ . NaOH. Coprecipitacion. pH 10	0.296	86.047
CNCP - 11	$\text{CeO}_2$ . NaOH. Coprecipitacion. pH 11	0.289	84.012
CNCP - 12	$\text{CeO}_2$ . NaOH. Coprecipitacion. pH 12	0.331	96.221
CTSN - 30	$\text{CeO}_2$ . TMAOH. Sonoquímica. 30 minutos	0.297	86.337
CTSN - 60	$\text{CeO}_2$ . TMAOH. Sonoquímica. 60minutos	0.275	79.942
CTSN - 120	$\text{CeO}_2$ . TMAOH. Sonoquímica. 120 minutos	0.335	97.384

## Anexo 2: Parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld.

### 1. Muestras de CeO<sub>2</sub> obtenidas mediante coprecipitación química.

#### CTCP-9



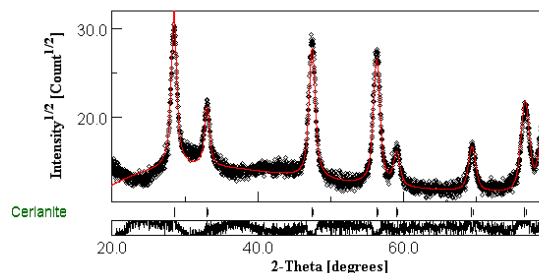
#### Valores R

Rwp (%): 8.54                      GOF : 1.50  
**Análisis cuantitativo (% fases)**  
 Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                      14.2 ± 0.2  
 Microdeformación                                      0.00246 ± 0.00014

#### CTCP-10



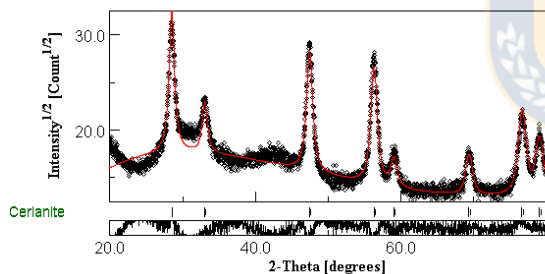
#### Valores R

Rwp (%): 8.62                      GOF : 1.28  
**Análisis cuantitativo (% fases)**  
 Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                      16.9 ± 0.2  
 Microdeformación                                      0.00298 ± 0.00012

#### CTCP-11



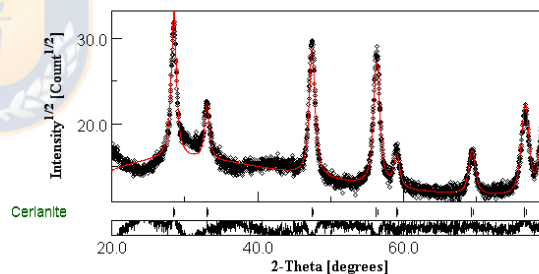
#### Valores R

Rwp (%): 8.48                      GOF : 1.45  
**Análisis cuantitativo (% fases)**  
 Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                      15.0 ± 0.1  
 Microdeformación                                      0.00231 ± 0.00015

#### CTCP-12



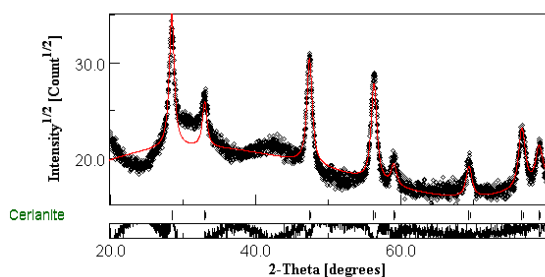
#### Valores R

Rwp (%): 8.76                      GOF : 1.38  
**Análisis cuantitativo (% fases)**  
 Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                      16.9 ± 0.1  
 Microdeformación                                      0.00232 ± 0.000029

### CNCP-9



#### Valores R

Rwp (%): 8.9                      GOF : 1.80

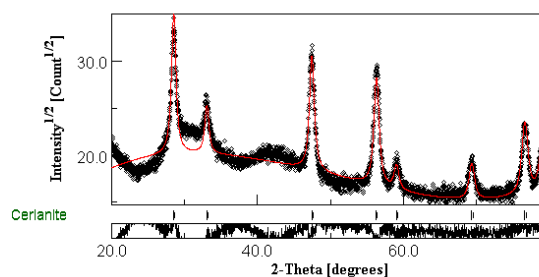
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $15.9 \pm 0.2$   
Microdeformación                                       $0.00130 \pm 0.00036$

### CNCP-10



#### Valores R

Rwp (%): 8.48                      GOF : 1.63

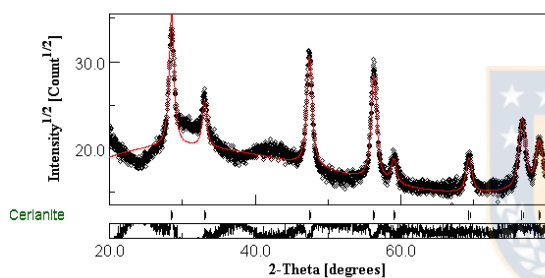
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $18.3 \pm 0.3$   
Microdeformación                                       $0.00156 \pm 0.00024$

### CNCP-11



#### Valores R

Rwp (%): 8.46                      GOF : 1.62

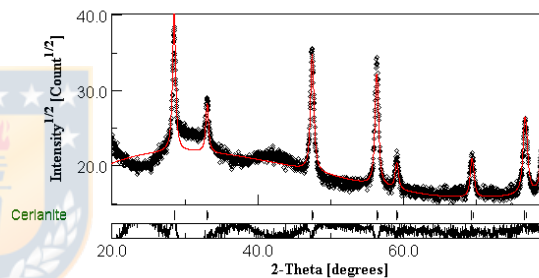
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $17.0 \pm 0.3$   
Microdeformación                                       $0.00176 \pm 0.00024$

### CNCP-12



#### Valores R

Rwp (%): 8.89                      GOF : 1.79

#### Análisis cuantitativo (% fases)

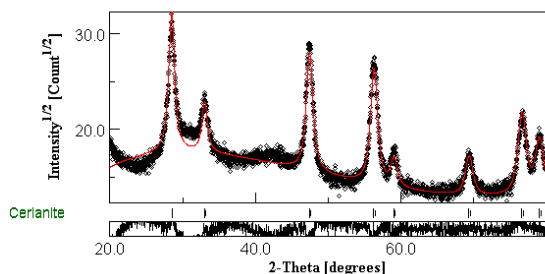
Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $30.2 \pm 0.2$   
Microdeformación                                       $0.00093 \pm 0.00016$

## 2. Muestras de CeO<sub>2</sub> obtenidas mediante síntesis ultrasónica.

### CTSN-30m



#### Valores R

Rwp (%): 8.11                      GOF : 1.39

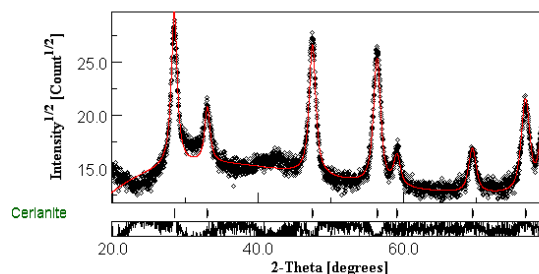
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $13.7 \pm 0.1$   
 Microdeformación                                       $0.00235 \pm 0.00035$

### CTSN-60m



#### Valores R

Rwp (%): 8.25                      GOF : 1.30

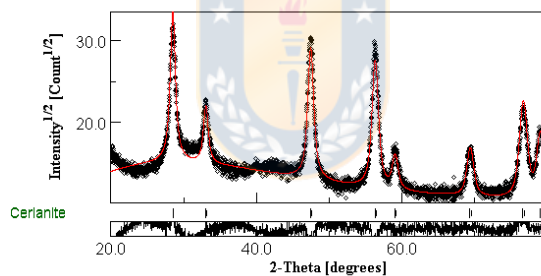
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $14.1 \pm 0.1$   
 Microdeformación                                       $0.00254 \pm 0.00011$

### CTSN-120m



#### Valores R

Rwp (%): 8.99                      GOF : 1.36

#### Análisis cuantitativo (% fases)

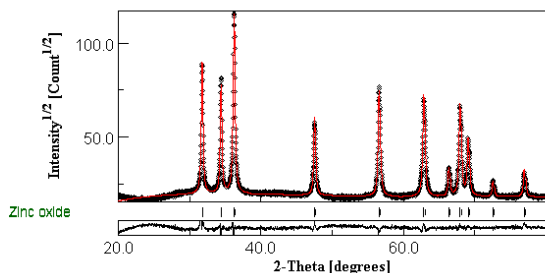
Cerianite                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $17.0 \pm 0.1$   
 Microdeformación                                       $0.00255 \pm 0.000035$

### 3. Muestras de ZnO obtenidas mediante coprecipitación química.

#### ZACP-9



#### Valores R

Rwp (%): 7.26                      GOF : 1.79

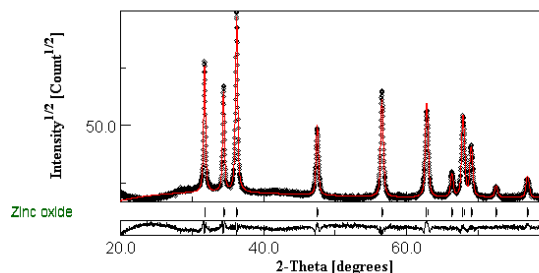
#### Análisis cuantitativo (% fases)

ZnO                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $93.8 \pm 6.5$   
Microdeformación                                       $0.0002 \pm 0.000046$

#### ZACP-10



#### Valores R

Rwp (%): 7.47                      GOF : 1.80

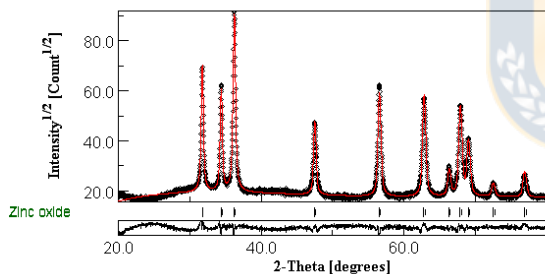
#### Análisis cuantitativo (% fases)

ZnO                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $86.1 \pm 4.99$   
Microdeformación                                       $0.001174 \pm 0.00002$

#### ZACP-11



#### Valores R

Rwp (%): 6.94                      GOF : 1.63

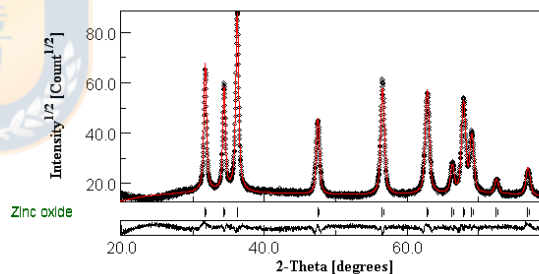
#### Análisis cuantitativo (% fases)

ZnO                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $64.6 \pm 4.64$   
Microdeformación                                       $0.0014 \pm 0.000021$

#### ZACP-12



#### Valores R

Rwp (%): 6.88                      GOF : 1.53

#### Análisis cuantitativo (% fases)

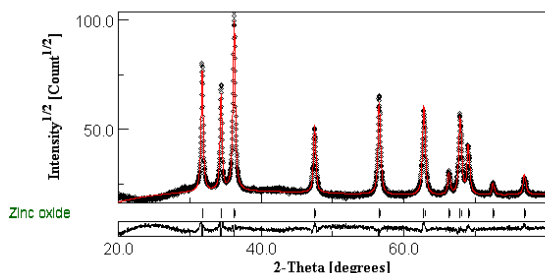
ZnO                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $53.0 \pm 4.32$   
Microdeformación                                       $0.00188 \pm 0.000022$



### ZNCP-9



#### Valores R

Rwp (%): 7.27                      GOF : 1.83

#### Análisis cuantitativo (% fases)

ZnO                                      100 %

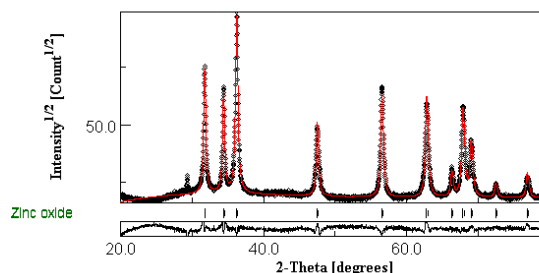
#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $60.9 \pm 0.19$

Microdeformación                       $0.00000371 \pm$

$0.000.00002116$

### ZNCP-10



#### Valores R

Rwp (%): 7.69                      GOF : 1.88

#### Análisis cuantitativo (% fases)

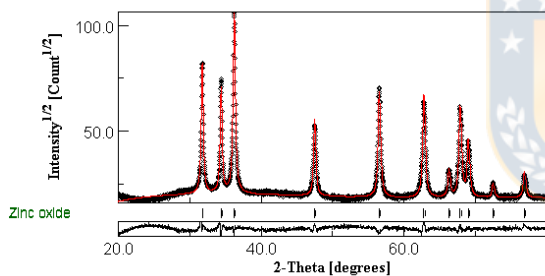
ZnO                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $55.7 \pm 0.13$

Microdeformación                       $0.00058 \pm 0.000046$

### ZNCP-11



#### Valores R

Rwp (%): 7.18                      GOF : 1.80

#### Análisis cuantitativo (% fases)

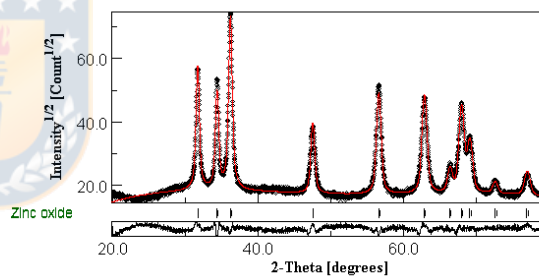
ZnO                                      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $64.1 \pm 0.08$

Microdeformación                       $0.000059 \pm 0.00027$

### ZNCP-12



#### Valores R

Rwp (%): 7.02                      GOF : 1.61

#### Análisis cuantitativo (% fases)

ZnO                                      100 %

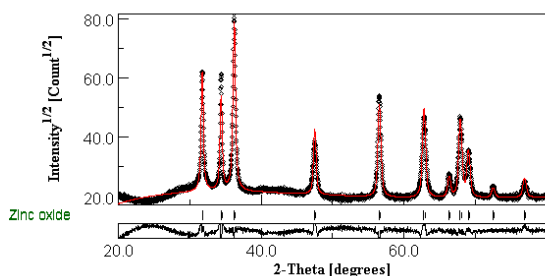
#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $37.4 \pm 0.13$

Microdeformación                       $0.00267 \pm 0.000017$

#### 4. Muestras de ZnO obtenidas mediante síntesis ultrasónica.

##### ZASN-30



##### Valores R

Rwp (%): 8.17      GOF : 1.96

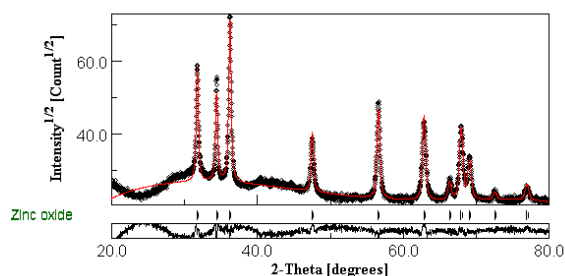
##### Análisis cuantitativo (% fases)

ZnO                      100 %

##### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)       $53.1 \pm 3.37$   
 Microdeformación               $0.00124 \pm 0.000038$

##### ZASN-60



##### Valores R

Rwp (%): 8.17      GOF : 1.96

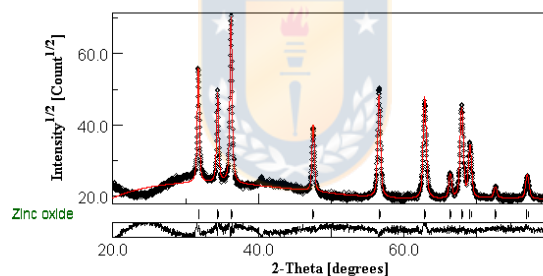
##### Análisis cuantitativo (% fases)

ZnO                      100 %

##### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)       $54.2 \pm 11.04$   
 Microdeformación               $0.0014 \pm 0.000063$

##### ZTSN-120



##### Valores R

Rwp (%): 7.72      GOF : 1.84

##### Análisis cuantitativo (% fases)

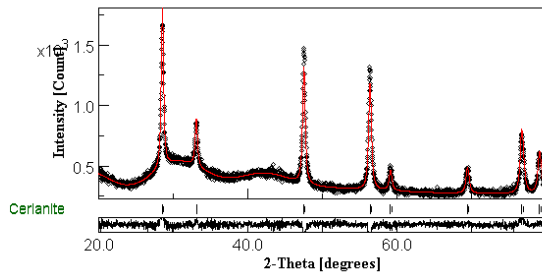
ZnO                      100 %

##### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)       $71.0 \pm 10.53$   
 Microdeformación               $0.00122 \pm 0.000031$

#### 5. Muestras de CeO<sub>2</sub>-ZnO obtenidas mediante coprecipitación química.

### CSCP-1



#### Valores R

Rwp (%): 4.87      GOF : 0.97

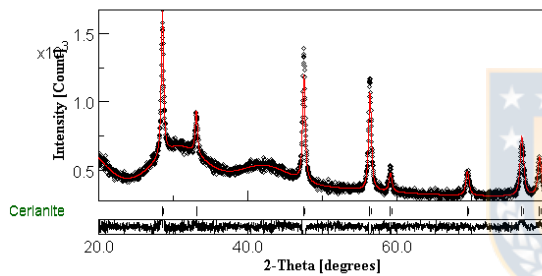
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite      100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)       $36.0 \pm 0.43$   
Microdeformación       $9.12 \text{ E-}5 \pm 0.0010$   
Cell a: 5.4091

### CSCP-3



#### Valores R

Rwp (%): 4.45      GOF : 0.96

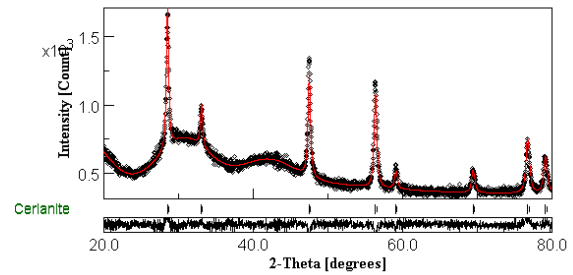
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite      100 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)       $35.8 \pm 0.43$   
Microdeformación       $4.81 \text{ E-}5 \pm 0.0025$   
Cell a: 5.4106

### CSCP-2



#### Valores R

Rwp (%): 4.09      GOF : 0.93

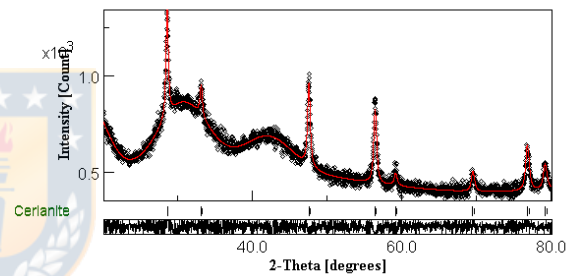
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite      100 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)       $36.0 \pm 0.48$   
Microdeformación       $1.17 \text{ E-}6 \pm 0.0058$   
Cell a: 5.4091

### CSCP-4



#### Valores R

Rwp (%): 3.69      GOF : 0.87

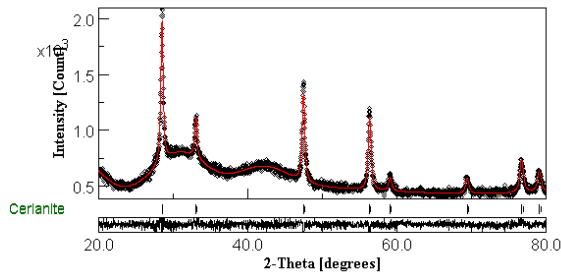
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite      100 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)  
Cell a: 5.4081

### CSCP-5



#### Valores R

Rwp (%): 3.63 GOF : 0.87

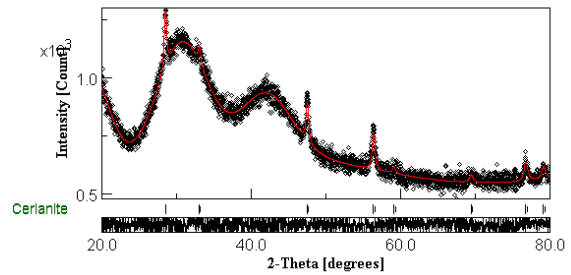
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite 100 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)  $34.4 \pm 0.41$   
Microdeformación  $9.04E-7 \pm 0.020$   
Cell a: 5.4090

### CSCP-6



#### Valores R

Rwp (%): 3.08 GOF : 0.84

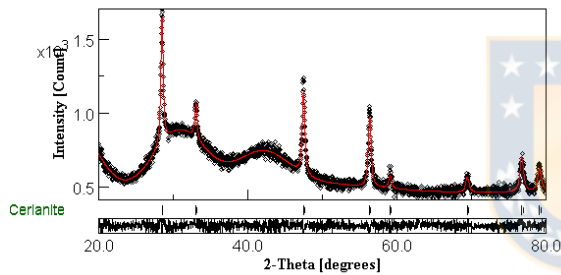
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite 100 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)  $34.4 \pm 0.18$   
Microdeformación  $2.52E-7 \pm 0.050$   
Cell a: 5.4066

### CSCP-7



#### Valores R

Rwp (%): 3.55 GOF : 0.87

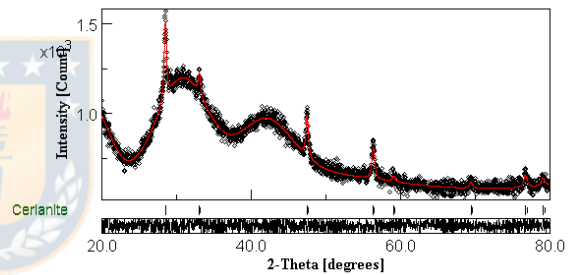
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite 100 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)  $34.4 \pm 0.45$   
Microdeformación  $1.31 E-6 \pm 0.030$   
Cell a: 5.4074

### CSCP-8



#### Valores R

Rwp (%): 3.06 GOF : 0.85

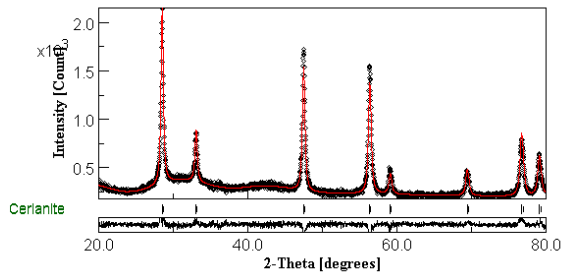
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite 100 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)  
Cell a: 5.4098

### CSCP-9



#### Valores R

Rwp (%): 6.08 GOF : 1.08

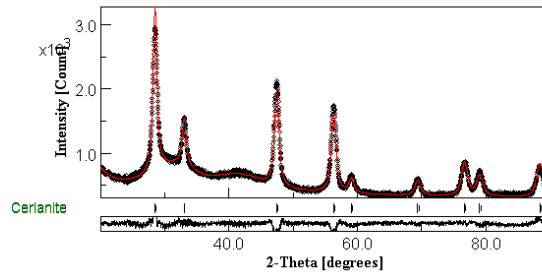
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite 100 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)  $36.0 \pm 0.25$   
Microdeformación  $6.36 \text{ E-}8 \pm 0.0166$   
Cell a: 5.4089

### CSCP-10



#### Valores R

Rwp (%): 5.02 GOF : 1.23

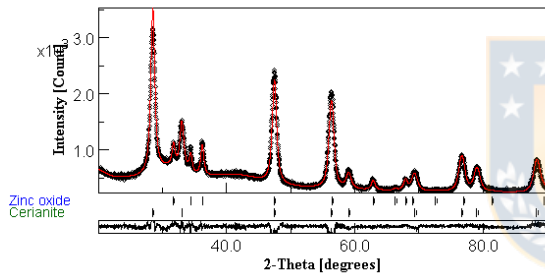
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite 100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)  $15.5 \pm 0.07$   
Microdeformación  $0.00207 \pm 7.75 \text{ E-}5$   
Cell a: 5.4127

### CSCP-11



#### Valores R

Rwp (%): 5.50 GOF : 1.31

#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite 67.2 %

ZnO 32.8 %

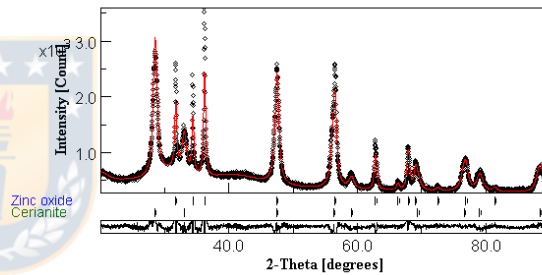
#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)  $15.6 \pm 0.07$   
Microdeformación  $0.00205 \pm 6.31 \text{ E-}5$   
Cell a: 5.4130

#### Fase ZnO

Tamaño de cristalita (nm)  $20.4 \pm 0.70$   
Microdeformación  $1.30\text{E-}4 \pm 0.00359$   
Cell a: 3.2514  
Cell c: 5.2041

### CSCP-12



#### Valores R

Rwp (%): 7.50 GOF : 1.86

#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite 48.0 %

ZnO 52.0 %

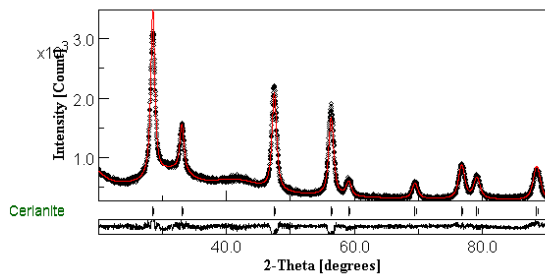
#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)  $14.6 \pm 0.12$   
Microdeformación  $0.00164 \pm 1.71 \text{ E-}4$   
Cell a: 5.4126

#### Fase ZnO

Tamaño de cristalita (nm)  $32.6 \pm 0.28$   
Microdeformación  $2.5 \text{ E-}5 \pm 0.0067$   
Cell a: 3.2513  
Cell c: 5.2073

### CSCP-13



#### Valores R

Rwp (%): 5.17                      GOF : 1.25

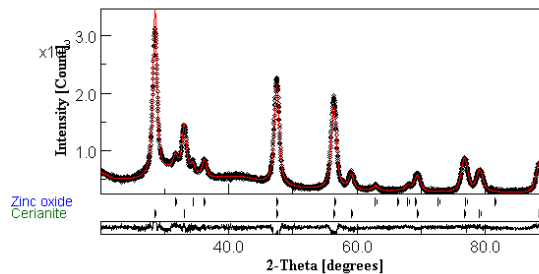
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite                                      100

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)                       $15.6 \pm 0.05$   
 Microdeformación                                       $0.00226 \pm 2.26 \text{ E-5}$   
 Cell a: 5.4112

### CSCP-14



#### Valores R

Rwp (%): 5.13                      GOF : 1.20

#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite    66.3 %

ZnO    33.7 %

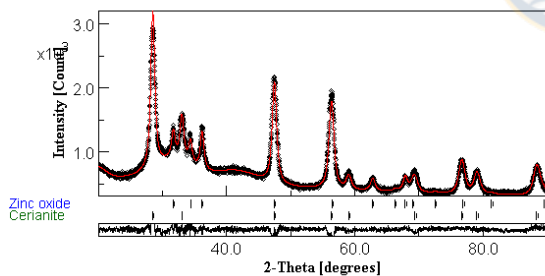
#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)                       $15.7 \pm 0.08$   
 Microdeformación                                       $0.00238 \pm 6.84 \text{ E-5}$   
 Cell a: 5.4127

#### Fase ZnO

Tamaño de cristalita (nm)                       $12.4 \pm 0.56$   
 Microdeformación                                       $2.5 \text{ E-4} \pm 0.00179$   
 Cell a: 3.2537  
 Cell c: 5.2035

### CSCP-15



#### Valores R

Rwp (%): 4.55                      GOF : 1.17

#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite    55.8 %

ZnO    44.2 %

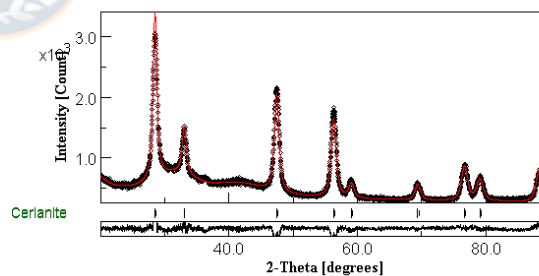
#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)                       $15.5 \pm 0.10$   
 Microdeformación                                       $0.00217 \pm 6.57 \text{ E-5}$   
 Cell a: 5.4135

#### Fase ZnO

Tamaño de cristalita (nm)                       $16.0 \pm 0.45$   
 Microdeformación                                       $2.5 \text{ E-4} \pm 0.00218$   
 Cell a: 3.2529  
 Cell c: 5.2103

### CSCP-16



#### Valores R

Rwp (%): 5.45                      GOF : 1.29

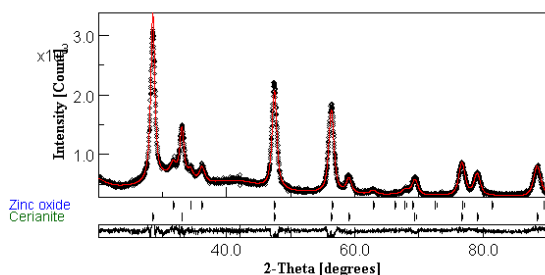
#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite    100 %

#### Fase 1

Tamaño de cristalita (nm)                       $16.0 \pm 0.11$   
 Microdeformación                                       $0.00229 \pm 6.09 \text{ E-5}$   
 Cell a: 5.4122

### CSCP-17



#### Valores R

Rwp (%): 4.89                      GOF : 1.16

#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite                                      65.2 %

ZnO    34.8 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)                       $15.5 \pm 0.16$

Microdeformación                       $0.00221 \pm 8.40 \text{ E-5}$

Cell a: 5.4132

#### Fase ZnO

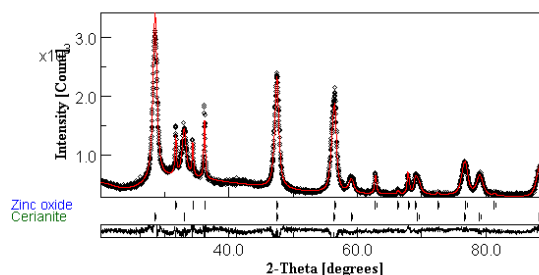
Tamaño de cristalita (nm)                       $10.2 \pm 0.52$

Microdeformación                       $3.29 \text{ E-4} \pm 0.00403$

Cell a: 3.2557

Cell c: 5.2047

### CSCP-18



#### Valores R

Rwp (%): 5.97                      GOF : 1.42

#### Análisis cuantitativo (% fases)

Cerianite                                      73.5 %

ZnO    26.5 %

#### Fase Cerianite

Tamaño de cristalita (nm)                       $16.4 \pm 0.14$

Microdeformación                       $0.00242 \pm 7.85 \text{ E-5}$

Cell a: 5.4131

#### Fase ZnO

Tamaño de cristalita (nm)                       $57.2 \pm 2.2$

Microdeformación                       $2.10 \text{ E-5} \pm 0.00250$

Cell a: 3.2520

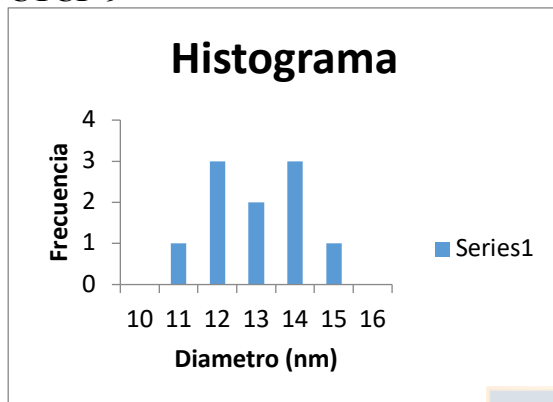
Cell c: 5.2081

### Anexo 3: Determinación del tamaño de nanopartículas desde imágenes MET usando software IMAGEJ.

#### 6. Muestras de CeO<sub>2</sub> obtenidas mediante coprecipitación química.

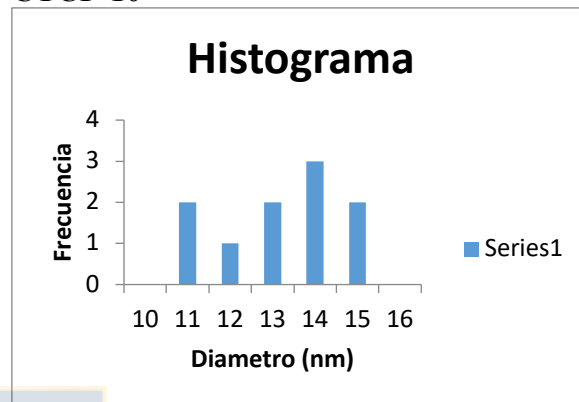
##### a. Muestras obtenidas a partir de TMAOH

CTCP-9



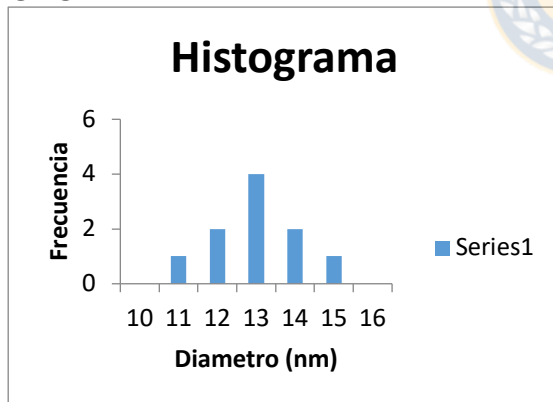
Diam. Prom. 12.48557809  
Desv.est. 1.080306239

CTCP-10



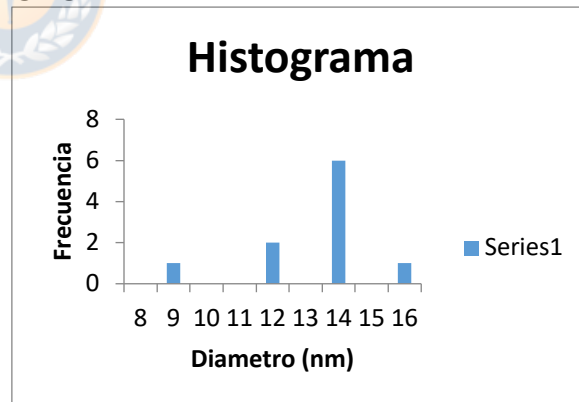
Diam. Prom. 12.64765267  
Desv.est. 1.419427825

CTCP-11



Diam. Prom. 12.44487204  
Desv.est. 0.972404905

CTCP-12

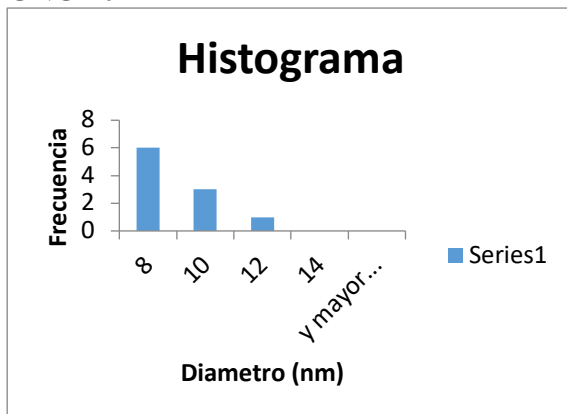


Diam. Prom. 12.64861154  
Desv.est. 1.867879536



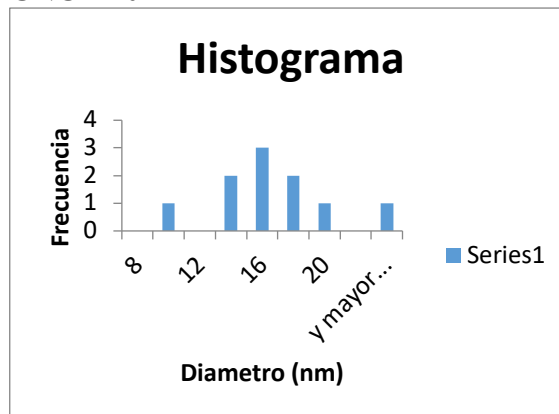
**b. Muestras obtenidas a partir de NaOH**

**CNCP-9**



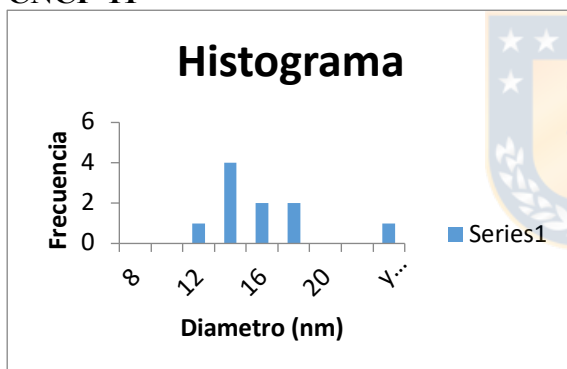
Diam. Prom. 7.89724462  
Desv.est. 1.19906297

**CNCP-10**



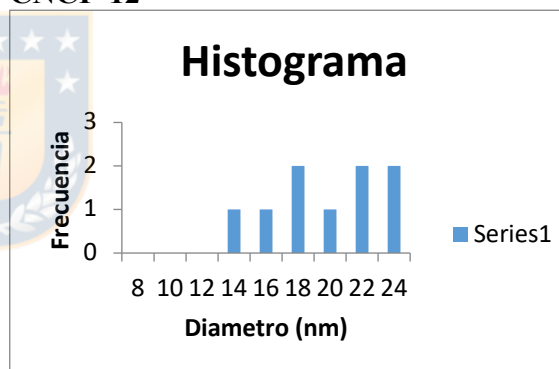
Diam. Prom. 15.67284354  
Desv.est. 3.880513757

**CNCP-11**



Diam. Prom. 16.11475387  
Desv.est. 6.34208077

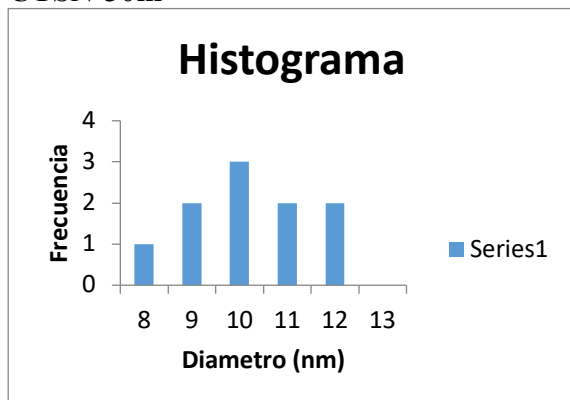
**CNCP-12**



Diam. Prom. 19.89873504  
Desv.est. 5.021831499

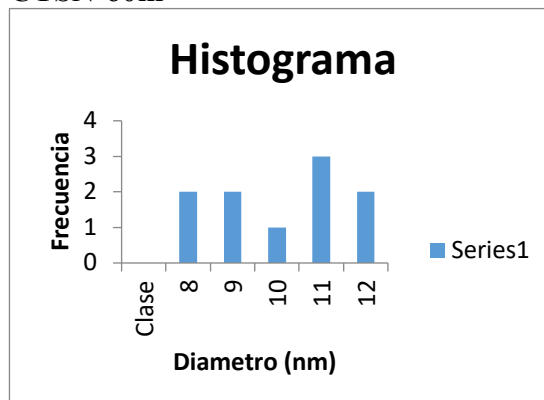
**7. Muestras de CeO<sub>2</sub> obtenidas mediante síntesis ultrasónica a partir de TMAOH.**

**CTSN-30m**



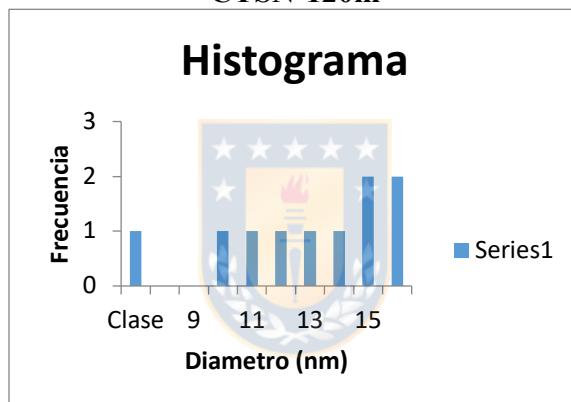
Diam. Prom. 9.637490131  
Desv.est. 1.67853687

**CTSN-60m**



Diam. Prom. 9.487675248  
Desv.est. 1.621367987

**CTSN-120m**

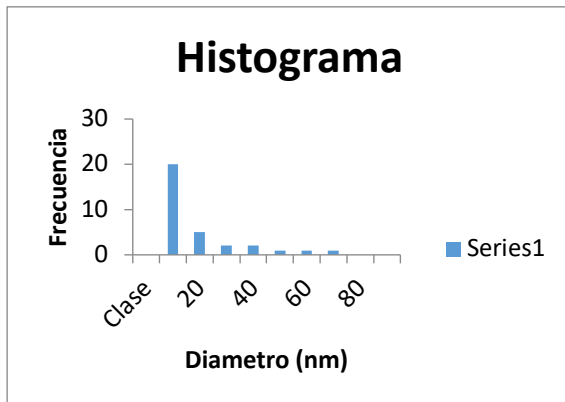


Diam. Prom. 13.36115905  
Desv.est. 3.051025263

## 8. Muestras de ZnO obtenidas mediante coprecipitación química.

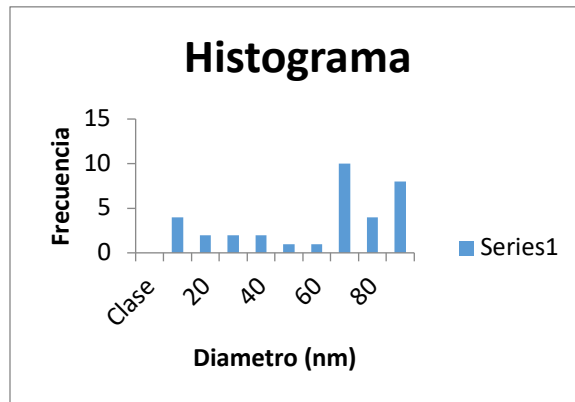
### a. Muestras obtenidas a partir de $\text{NH}_4\text{OH}$

**ZACP-9**



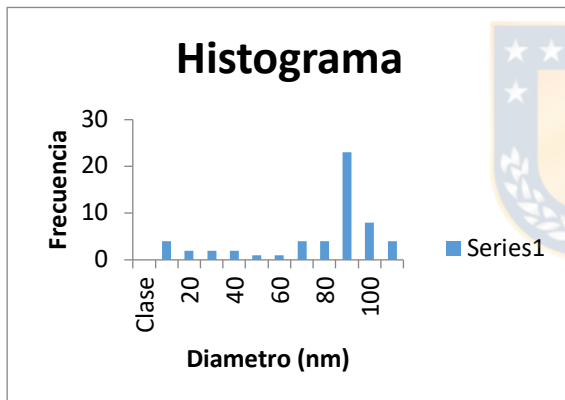
Diam. Prom. 15.72883911  
Desv.est. 5.13345764

**ZACP-10**



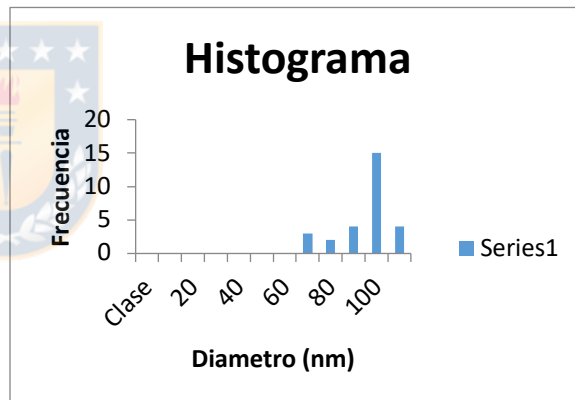
Diam. Prom. 100.1625758  
Desv.est. 45.921730923

**ZACP-11**



Diam. Prom. 100.2566713  
Desv.est. 27.67456332

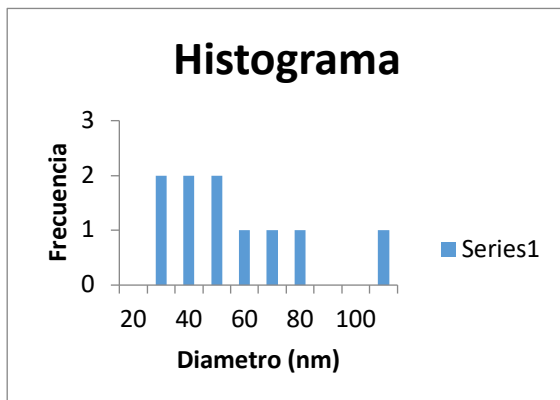
**ZACP-12**



Diam. Prom. 180.859346  
Desv.est. 50.9563295

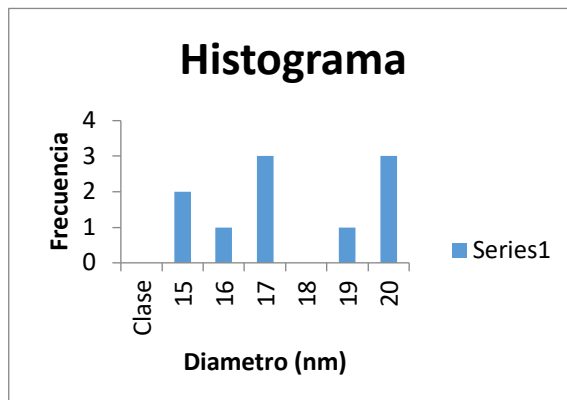
**b. Muestras obtenidas a partir de NaOH**

**ZNCP-9**



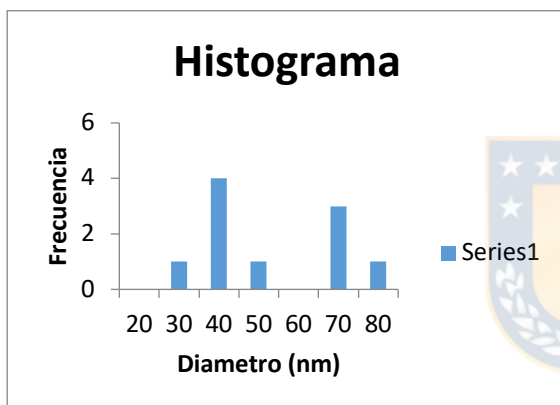
Diam. Prom. 51.72833988  
Desv.est. 26.22345756

**ZNCP-10**



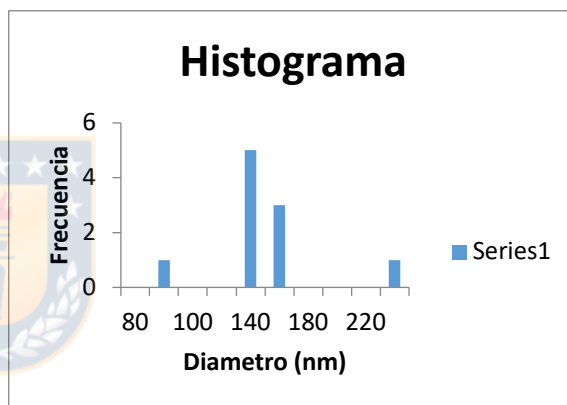
Diam. Prom. 18.14527758  
Desv.est. 1.931580943

**ZNCP-11**



Diam. Prom. 48.25726903  
Desv.est. 17.87682157

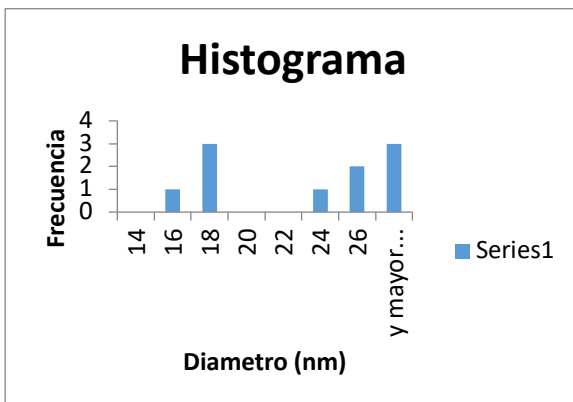
**ZNCP-12**



Diam. Prom. 141.277749  
Desv.est. 36.51123272

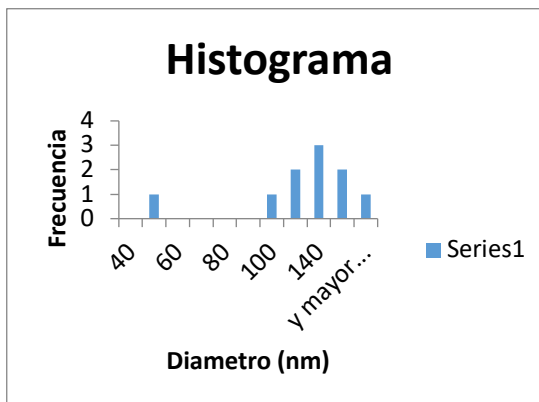
9. Muestras de ZnO obtenidas mediante síntesis ultrasónica a partir de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

ZASN-30



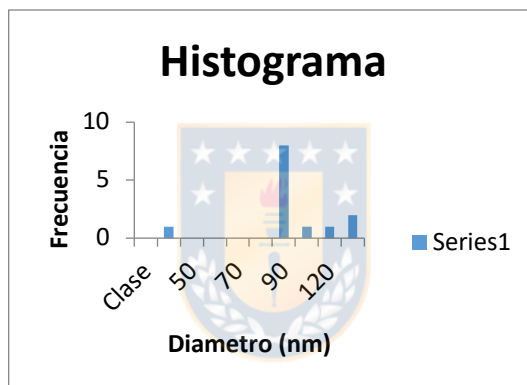
Diam. Prom. 22.37362867  
Desv.est. 4.90401146

ZASN-60



Diam. Prom. 127.4723257  
Desv.est. 47.2508082

ZASN-120



Largo Prom. 95.33656  
Desv.est. 15.2508082