

Capítulo 1

CONCEPTOS DE NANOQUÍMICA

Ricardo R. Contreras*, Eduardo Cardozo

Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes
Mérida. Venezuela

CONTENIDO

1.1. Introducción. El nanomundo de Richard Feynman	3
1.2. Principios y paradigmas de la nanoquímica. Desde el fullereno y los nanotubos de carbono hasta el grafeno	5
1.3. Desarrollo y conceptos básicos de la nanoquímica. Autoensamblaje molecular	10
1.4. Algunas aplicaciones de la nanoquímica	17
1.5. Perspectivas en el área de la nanoquímica	22
Referencias	23

* ricardo@ula.ve

1.1. Introducción. El nanomundo de Richard Feynman

Con el prefijo “nano” se identifica una unidad métrica conocida como nanómetro (nm) que, al igual que el milímetro o las micras, identifica una escala de longitud, y es equivalente a la mil millonésima parte de un metro (es decir, 1 nm equivale a 1×10^{-9} m). Un nanómetro introduce una longitud de aproximadamente dos a tres átomos metálicos dispuestos uno junto otro, o una decena de átomos de hidrógeno arreglados en fila. Para comprender mejor el significado de un nanómetro podemos imaginar un virus, que tiene un diámetro de aproximadamente 60 a 250 nm, o un glóbulo rojo que tiene un diámetro de aproximadamente 2.000 nm, mientras que el diámetro de un cabello es 30.000 a 50.000 nm (ver figura 1.1).

Los materiales nanométricos se comenzaron a popularizar en la década de 1980, abarcando partículas dentro de un rango de 1 a 100 nm. En julio de 1990 se desarrolló uno de los primeros simposios internacionales sobre Nanociencia y Nanotecnología, en Baltimore (EE.UU.), y se definió formalmente al estudio de nanomateriales (NMs) y a la nanotecnología¹ como una sub-área de las ciencias básicas.

En los últimos lustros, el estudio de las aplicaciones tecnológicas de los NMs ha crecido vertiginosamente tomando en cuenta, entre otros aspectos, los avances que se han producido en el campo de la microscopía electrónica, el descubrimiento de las nuevas formas alotrópicas del carbono como los fullerenos², los nanotubos de carbono³ (ver figura 1.2) y, más recientemente, las innovaciones que se han producido con el hallazgo del grafeno⁴. Todos estos hechos configuran un escenario fascinante de adelantos científicos que tienen una importantísima repercusión en el área de los nuevos materiales, y que marcan un camino a seguir en las investigaciones en el campo de la nanotecnología.

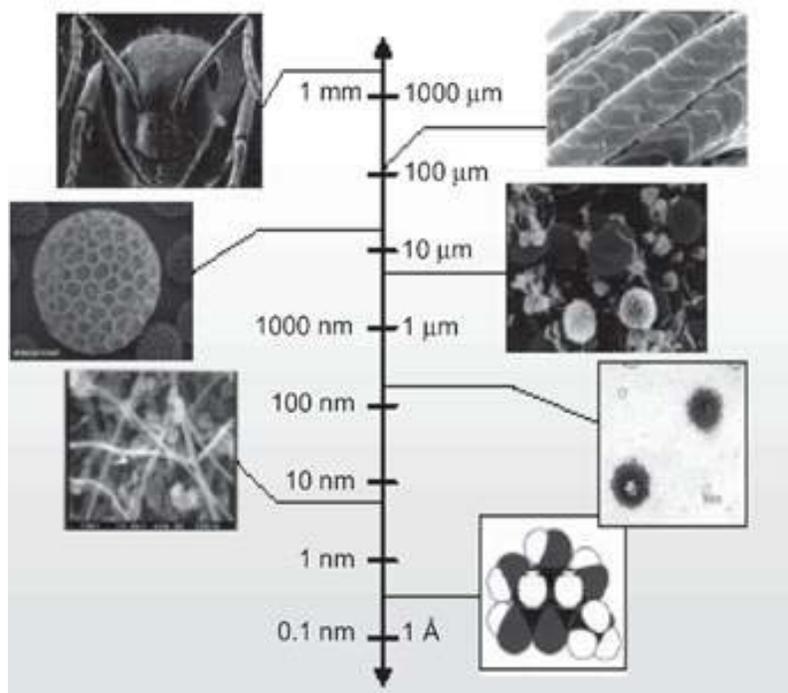


Fig. 1.1: Comparación física de longitudes frente al mundo “nano”. Imagen adaptada de Shi *et al.*⁵

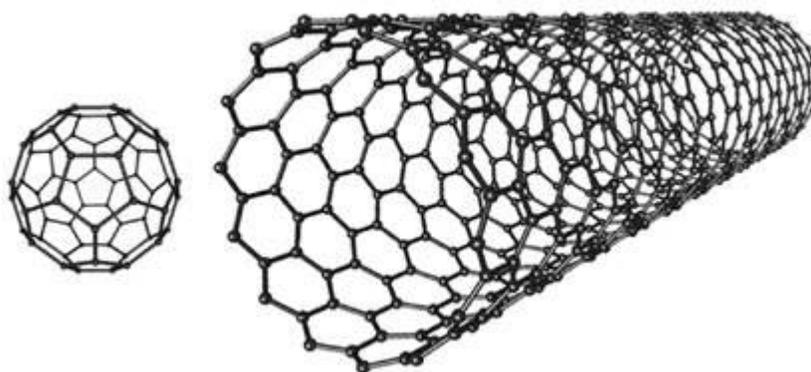


Fig. 1.2: Fullerenos (C_{60}) (izquierda), nanotubo de carbono (derecha). Imagen adaptada de Chae *et al.*⁶

En la actualidad, la nanotecnología, y todas sus áreas de aplicación (como la nanoquímica), surgen como estrategias inteligentes para resolver problemas concretos, a través del diseño de materiales novedosos que responden a necesidades especiales en campos que van desde la catálisis industrial, hasta la biomedicina. En tal sentido, es obligatoriamente necesario mencionar las intervenciones del destacado físico Richard Feynman (1918-1988) que, casi como un profeta, vislumbró todo un nuevo mundo de posibilidades en el “nanomundo”, introduciendo el concepto de nanotecnología aseverando que:

“Los principios de la física, tal y como yo los veo, no niegan la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo. Al no violar ninguna ley, no hay motivo para que no pueda hacerse, y si en la práctica no se ha llevado a cabo todavía es porque somos demasiado grandes [...] En el mundo de lo muy, muy pequeño, muchas cosas nuevas podrán suceder, porque los átomos se comportan de manera distinta a como lo hacen los objetos a mayor escala, pues deben satisfacer las leyes de la mecánica cuántica. Si nos reducimos y comenzamos a jugar con los átomos allá abajo, estaremos sometidos a unas leyes diferentes, y podremos hacer cosas diferentes. A nivel atómico, aparecen nuevos tipos de fuerzas, nuevas posibilidades, nuevos efectos. [...] Resulta interesante que, en principio, es posible que un físico sintetizase cualquier molécula que un químico le dibujase. Se le dan las órdenes y el físico sintetiza la molécula. Pero ¿cómo? Colocando los átomos allí donde el químico le ha indicado previamente. Y así creamos la sustancia. Si desarrollamos la capacidad de ver lo que estamos haciendo y de realizar cosas a nivel atómico, ayudaremos a resolver muchos problemas planteados por la química y la biología”⁷.

Richard Feynman (figura 1.3) propuso uno de los primeros paradigmas de la nanotecnología (y por tanto de la nanoquímica), que consiste en un cambio de estrategia en la síntesis de nuevas estructuras moleculares: “*el paso de la tradicional estrategia de construir de arriba hacia abajo (del inglés: top-down), a un nuevo modelo, construir moléculas de abajo hacia arriba (del inglés: bottom-up)*”⁸.

Con mucha certeza podemos decir que la nanotecnología y, especialmente la nanoquímica, constituyen el escenario en donde se llevarán a cabo los descubrimientos que pueden llegar a cambiar radicalmente la tecnociencia del tercer milenio y, en consecuencia, los esquemas de vida de la sociedad postmoderna.

A continuación trataremos de hacer, de manera introductoria, una breve exposición de algunos conceptos básicos de nanoquímica, destacando aquellos que permitirán realizar un

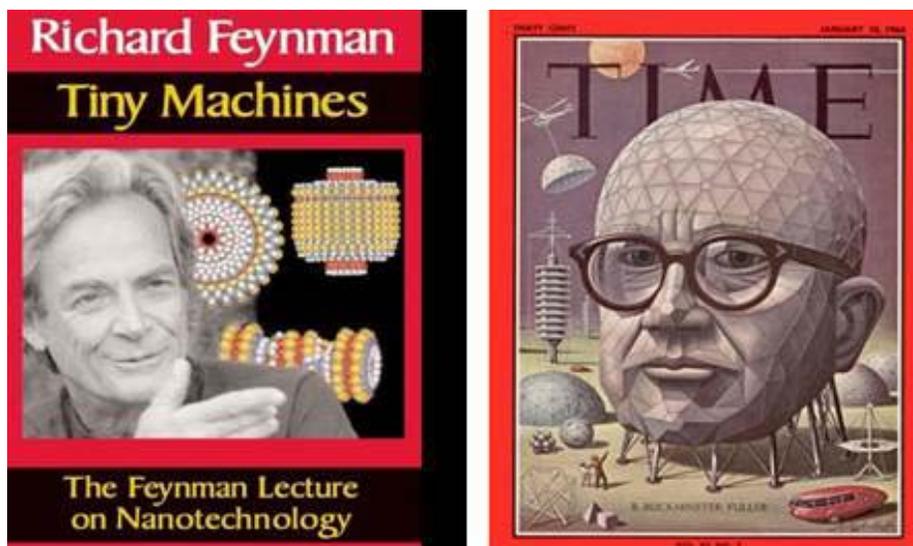


Fig. 1.3: Portada del libro “Tiny Machines” (Máquinas minúsculas) (izquierda) que recoge las conferencias del Richard Feynman sobre nanotecnología y portada de la Revista “Time” (derecha) en honor del arquitecto Richard Buckminster Fuller, en cuyo honor se bautizaron los fullerenos.

primer acercamiento, como una nueva forma de visualizar la química, haciendo uso de la nanotecnología para alcanzar sus objetivos.

1.2. Paradigmas de la nanoquímica. Desde el fullereno hasta los nanotubos de carbono

Con mucha aproximación, podemos señalar que el desarrollo de la nanotecnología se fundamenta básicamente en las siguientes premisas⁹:

- i) Ampliación de las bases teóricas mecánico-cuánticas aplicadas a la síntesis de escala nanomolecular,
- ii) Aplicaciones dirigidas a la modificación molecular *in situ* de sistemas,
- iii) Miniaturización de componentes tecnológicos y el desarrollo de nanomáquinas.

La nanoquímica implica desarrollar una serie novedosa de diseños experimentales que permitan sintetizar nuevas moléculas utilizando el criterio de Feynman de construir de abajo hacia arriba (*bottom-up*)¹⁰. A los fines de alcanzar este objetivo es necesario romper paradigmas y comenzar a desarrollar moléculas inteligentes, sobre la base de nuevas metodologías de síntesis que utilicen las capacidades de la nano-tecnología. Por ejemplo, con el uso de microscopios de efecto túnel (en inglés *Scanning Tunneling Microscope* o STM) o con el desarrollo de nuevos métodos de síntesis inorgánica y electroquímica, podemos obtener materiales con aplicaciones específicas dirigidas a resolver problemas precisos (fármacos más eficientes, catalizadores más selectivos, materiales más eficaces). Así mismo, debemos recordar que otro de los grandes paradigmas en la nanoquímica se basa en el descubrimiento del fullereno y sus estructuras relacionadas: los *bulkyballs* y los nanotubos de carbono (CNTs, por las siglas del inglés para *Carbon NanoTubes*).

El descubrimiento de una molécula con forma de balón de fútbol, que contenía sesenta átomos de carbono, fue una serendipia enmarcada en las investigaciones sobre la dispersión

de la luz a través del polvo cósmico¹¹. Cuando se realizaron estudios espectroscópicos se observó que estas partículas presentaban una fuerte absorción entorno a los 220 nm que se atribuyó, en primera instancia, a la presencia de partículas de grafito. Donald Huffman (Universidad de Arizona, EE.UU.) y Wolfgang Kratschmer (Instituto Max Planck de Heidelberg, Alemania), decidieron corroborar estos resultados utilizando polvo de grafito para emular dicho polvo estelar y así poder desarrollar nuevos estudios espectroscópicos. El experimento consistió en generar una especie de “aerosol” de grafito por medio de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito (bajo atmósfera de helio). Este aerosol se hizo condensar en medio de dos placas de vidrio de cuarzo, a fin de obtener una mejor aproximación experimental al polvo cósmico. El estudio por espectroscopía infrarroja y Raman de este material arrojó como resultado las bandas típicas del grafito pero, adicionalmente, comenzaron a aparecer otras bandas de absorción atípicas para este material. Para ese momento ya se había predicho (teóricamente) la posibilidad de una nueva forma alotrópica del carbono, como resultado del arreglo de sesenta átomos de carbono, y se habían predicho sus bandas de absorción en el infrarrojo. Los investigadores encontraron una correlación entre las bandas atípicas del material que había sintetizado en el laboratorio y las predichas para la nueva forma alotrópica del carbono. Apoyados en éste y otros estudios espectroscópicos, con la ayuda de estudios por espectrometría de masas, Huffman y Kratschmer¹² pudieron corroborar que se trataba del C₆₀. Harold Kroto (Universidad de Sussex, Reino Unido), también estaba estudiando el polvo cósmico y sintetizó un material a partir de grafito pero, a diferencia de Huffman y Kratschmer, utilizó un láser de pulso de alta potencia. Kroto demostró que este nuevo material era un conglomerado de sesenta átomos de carbono¹³ y consiguió observar por espectrometría de masas un pico con una relación masa/carga de 720, que correspondía exactamente al C₆₀.

La molécula de C₆₀ recibió el nombre de fullereno en honor del arquitecto Richard Buckminster Fuller (1895-1983), quien diseñó las cúpulas geodésicas, precisamente la forma estructural que se proponía para el C₆₀, el cual fue denominado inicialmente como *buckminsterfullerene* pero, por razones prácticas, se continuó llamando simplemente fullereno. El C₆₀ posee doce caras pentagonales de cinco lados y veinte caras hexagonales de seis lados, simétricamente distribuidas formando una estructura de balón molecular. A partir de cristales obtenidos por evaporación lenta de disoluciones del C₆₀ en benceno, fue posible estudiar la estructura de rayos X, encontrando que estas moléculas se asocian para formar una red cristalina cúbica centrada en la cara, y cada molécula de C₆₀ está separada por un espacio intersticial de 1 nm de su molécula vecina. Las fuerzas intermoleculares que gobiernan las asociaciones de estas moléculas son del tipo van der Waals. Las investigaciones con fullerenos han arrojado resultados de alto interés en el campo de la nanoquímica, especialmente por la superconductividad y otras propiedades fisicoquímicas que presenta¹⁴. Por otro lado, se han reportado otros “conglomerados” llamados “fullerenos mayores” tales como C₇₀, C₇₂, C₇₆, C₈₀, C₈₂, y C₈₄, y los “fullerenos menores” del tipo: C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₂, C₃₆, C₅₀¹⁵.

Existen numerosas posibilidades para los materiales diseñados a partir de fullerenos¹⁶, por ejemplo, en el ámbito de los biosensores¹⁷, en la terapia fotodinámica para el tratamiento del cáncer¹⁸, en la construcción de celdas solares¹⁹, en el área de la catálisis²⁰, en el desarrollo de nanopartículas (NPs)²¹, como lubricantes²² y en química ambiental²³, entre otras.

Un interés particular ha causado la posibilidad de obtener los denominados CNTs²⁴, los cuales se pueden visualizar como el resultado de arrollar láminas de grafito hasta formar una estructura tubular cuyo diámetro es del orden de los nanómetros. Existen nanotubos de diversos elementos químicos²⁵, y se pueden obtener combinaciones o materiales híbridos²⁶, pero generalmente el término se aplica a CNTs. Los nanotubos de carbono son otra forma alotrópica del carbono y, dependiendo del grado de arrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna (los diámetros exteriores pueden variar de 0,4 nm a 5 nm).

La estructura de los CNTs, en la cual los átomos de carbono con hibridación sp^2 forman anillos hexagonales, genera propiedades fisicoquímicas muy particulares (eléctricas²⁷, mecánicas, ópticas, térmicas) e interesantes aplicaciones nanotecnológicas²⁸, o en la propia nanoquímica²⁹ (farmacológicas³⁰, catalíticas^{31,32}). Adicionalmente, se predicen importantes aplicaciones biológicas^{33,34}, en la química ambiental³⁵ o en el área de los biosensores³⁶. El arreglo de los nanotubos está dictado por el ángulo de arrollamiento respecto a los hexágonos formados por los enlaces de carbono; diferentes arreglos proporcionan diferentes propiedades a los CNTs.

Los CNTs se pueden clasificar en dos tipos según sea el número de capas:

- Los CNTs de “capa múltiple” o MWNT³⁷ (del inglés *Multi-Walled NanoTubes*), que son aquellos formados por capas concéntricas, las cuales están separadas aproximadamente a una distancia similar a la distancia interplanar del grafito.

- Los CNTs de “capa única” se pueden describir como una capa bidimensional de grafito enrollada formando un cilindro de diámetro nanométrico o SWNT³⁸ (del inglés *Single-Walled NanoTube*) (ver figura 1. 4). Dependiendo de si el plegamiento se produce de manera que los anillos hexagonales tengan o no un plano de simetría ortogonal al eje del cilindro, se pueden formar tres tipos de CNTs tipo SWNT, que se denominan zigzag, quiral y *armchair*, respectivamente. Estos se caracterizan por su diámetro (d_t) y ángulo de qui-

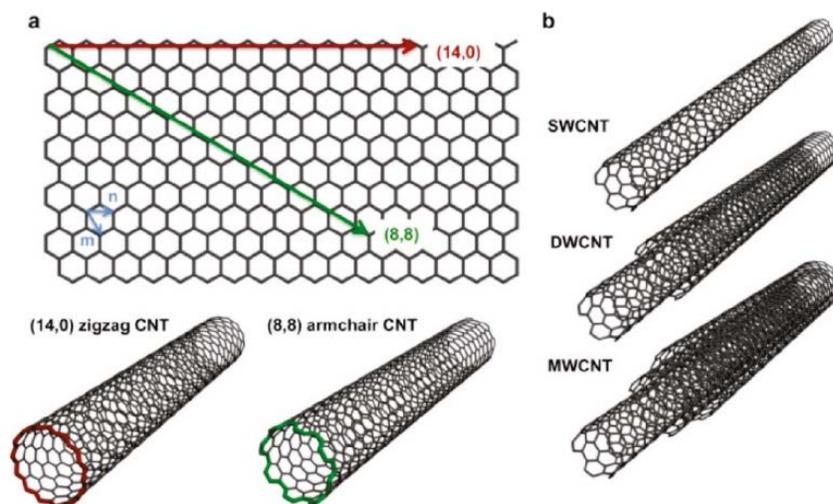


Fig. 1.4: Una representación de las diversas estructuras de los CNTs: (a) orientación de la red de carbonos en los CNTs tipo *armchair* (n,n) and zigzag ($n,0$). (b) CNTs de paredes simples (SWNT), doble (DWCNT) y múltiple (MWNT). Imagen adaptada de Schnorr *et al.*⁴¹

ralidad (θ) que les confieren propiedades particulares. De manera general se conoce que los tipos *zigzag* y *armchair* son conductores, mientras que los de tipo quiral son semiconductores³⁹, con sus excepciones.

Las posibilidades en nanoquímica para los CNTs son muy variadas, pues existe también la capacidad para funcionalizar su superficie, con lo cual se puede obtener una gran variedad de materiales híbridos (por ejemplo, combinando complejos de metales de transición con nanotubos⁴⁰) y de esta manera generar una gran nueva generación de NMs con potenciales aplicaciones en el campo de la electrónica, la catálisis y, en general, en la química industrial.

Ahora bien, con el descubrimiento del grafeno, se abrió un abanico de posibilidades para la nanoquímica. El grafeno es otra forma alotrópica del carbono, una lámina de carbono cuyo espesor debe ser de un solo átomo, con un arreglo covalente y hexagonal de dichos átomos (figura 1.5), que se forma a partir de la superposición de los orbitales híbridos sp^2 de los carbonos enlazados⁴². Entre las propiedades más sobresalientes se encuentran su transparencia, flexibilidad y extraordinaria resistencia mecánica, hidrofobicidad y conductividad eléctrica. Aunque fue sintetizado por primera vez en 2004⁴³, saltó a la fama en 2010 cuando sus descubridores, los investigadores de origen ruso Andre Geim y Konstantin Novoselov (Universidad de Manchester), recibieron el Premio Nobel de Física⁴⁴. Si las propiedades de los fullerenos y de los CNTs son muy variadas, las posibilidades con el grafeno se multiplican, pues sus propiedades fisicoquímicas no se han encontrado en otros materiales de origen orgánico o inorgánico. Las estructuras de las capas atómicas del grafeno son bastante simétricas (alta simetría hexagonal), incluso aunque se acumulen más de diez capas en un arreglo tipo *bottom-up*⁴⁵. Este descubrimiento ha planteado la posibilidad de desarrollar una nueva generación de *microchips*.

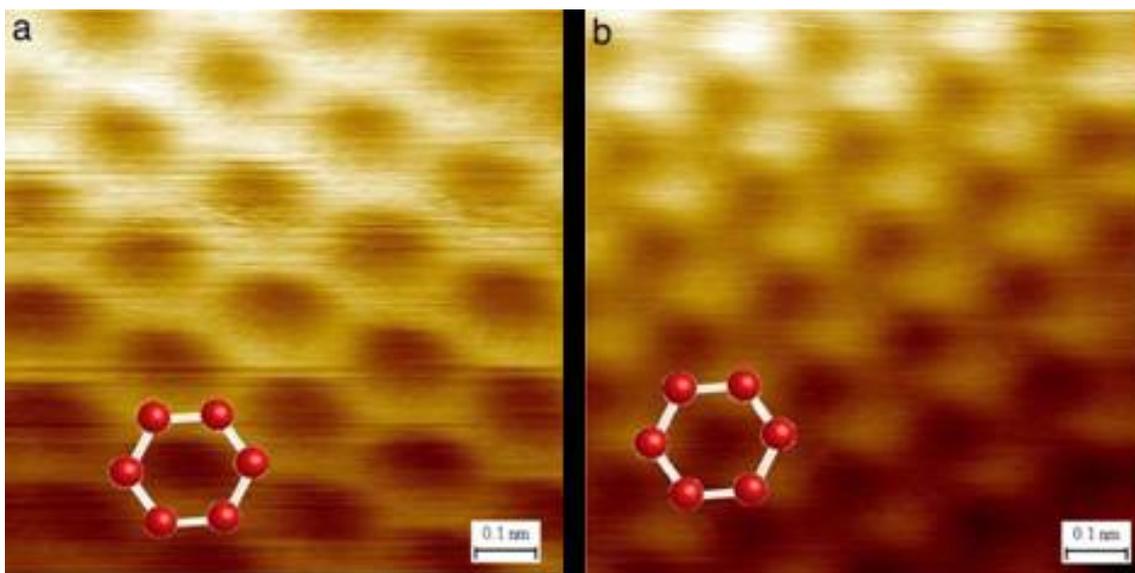


Fig. 1.5: Imágenes topográficas obtenida por medio de microscopía de efecto túnel (STM) de diferentes regiones de una capa de grafeno: (a) imagen de una monocapa con la estructura típica de panal de abeja y (b) imagen de una multicapa de grafeno, que se corresponde con la forma característica de una superficie grafitica. Imagen adaptada de Stolyarova *et al.*⁴⁶

Con el grafeno ha sido posible desarrollar las fibras más duras que se han fabricado hasta ahora, incluso más resistentes que el Kevlar[®] o la seda de araña⁴⁷, llegando a ser unas doscientas veces más resistente que el acero, e incluso su dureza es similar a la del diamante, pero muchísimo más ligero. La elevada conductividad eléctrica del grafeno hace viable el desarrollo de nuevas generaciones de computadores, muy livianos y mucho más veloces para el almacenamiento y transmisión de datos. Las películas hechas de grafeno (puras o en combinación con otros elementos químicos), presentan alta conductividad térmica⁴⁸, alta conductividad eléctrica⁴⁹, alta elasticidad⁵⁰ y poseen resistencia a la radiación ionizante (rayos gamma o rayos X). Las posibilidades de usar grafeno en la construcción de celdas fotovoltaicas son muy prometedoras y, por otro lado, presenta un bajo efecto Joule (calentamiento al conducir electrones)⁵¹, lo cual afianza su posicionamiento en el área de la microelectrónica. Precisamente, los nuevos materiales⁵², muchos de ellos construidos a partir de fullerenos, CNTs o grafeno, impulsan la posibilidad de alcanzar nuevos niveles en la miniaturización de componentes tecnológicos, que contribuyen a importantes adelantos en la industria microelectrónica, lo cual va configurando un escenario cada vez más propicio para el desarrollo de más y mejores circuitos integrados o, incluso nos permite aproximarnos al ámbito de las nanomáquinas, que se perfila como uno de los mayores retos que se abordará en el futuro de la nanoquímica⁵³.

Por otro lado, es necesario reconocer que existen fuertes implicaciones éticas en el desarrollo de los métodos de la nanoquímica, especialmente cuando se plantea, por ejemplo, usar la nanotecnologías en el área de la biotecnología o la ingeniería genética, con la posibilidad de modificar genéticamente organismos vivos pues, si bien es cierto se podría maximizar la producción agrícola o pecuaria, aumentado el rendimiento en peso de una planta o del ganado vacuno o, por otro lado, podríamos hacer correcciones oftalmológicas en seres humanos, también es cierto que se hace posible el uso no ético de éstas haciendo

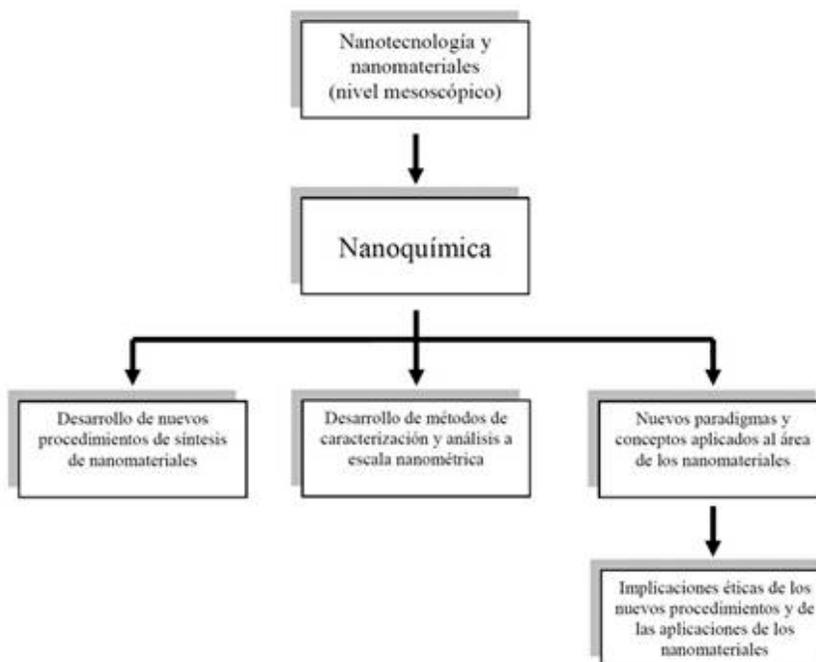


Fig. 1.6: Interrelación entre aspectos fundamentales en la nanoquímica.

modificaciones genéticas con fines militares o eugenésicos que violan la dignidad de la persona humana o el patrimonio genético de especies de plantas y animales.

En tal sentido, la nanotecnología y la nanoquímica tienen un rostro jánico, es decir, por un lado podemos hacer el bien a la humanidad desarrollando nuevas sustancias que buscan el bienestar general de la sociedad y, por otro lado, podemos llegar a construir nuevas armas que podría cambiar al mundo de un modo más radical a cómo la tecnología cambió el curso de la Primera y Segunda Guerra Mundial.

1.3. Desarrollo y conceptos básicos de la nanoquímica

Con el neologismo "nanoquímica" se quiere hacer referencia a la síntesis, caracterización, estudio de las reacciones químicas y las propiedades fisicoquímicas de sistemas moleculares que desarrollan, a través de fenómenos como el autoensamblaje, características especiales aplicables en áreas que van desde la biomedicina, pasando por la catálisis, hasta llegar a la industria. Luego, en el nanomundo, surge un enorme campo de posibilidades sobre las aplicaciones de la nanoquímica dirigidas a satisfacer necesidades concretas en diversas disciplinas científicas. Una característica fundamental de la nanoquímica es justamente que resulta un área altamente interdisciplinaria de investigación y, en este orden de ideas, podemos decir que frente a un problema nanotecnológico, cada disciplina científica aplicada a la nanotecnología mantiene una estrecha "relación de interrelaciones" con la nanoquímica.

El conocimiento detallado del átomo ha permitido explicar la formación de enlaces y las diversas interacciones que pueden suceder a esa escala nanométrica. En su momento Max Planck (1918), Louis de Broglie (1929), Erwin Schrödinger (1933) y Paul Dirac (1933) obtuvieron premios Nobel por haber contribuido a la resolución del problema de la situación de los electrones y del por qué no colapsaban con el núcleo de los átomos. Luego, sería Wolfgang Pauli (1945) quien estableció los principios del llenado de orbitales y con toda esta información fue posible establecer explicaciones satisfactorias en cuanto a la formación de los enlaces de los átomos en las moléculas⁵⁴, un paso gigante para comprender el nanomundo. Sin embargo, la resolución de este tipo de problemas atómicos era bastante lenta, pues tomaba mucho tiempo, no solo hacer los cálculos, sino plantear estrictamente las ecuaciones de onda para átomos con más de un electrón ($Z > 1$). Con el avance del *hardware* y del *software* a mediados de 1970, fue posible implementar una nueva metodología de cálculo que les dio fuerza a los modelos atómicos, dándole una fortaleza tal que fue posible establecer una "química computacional"⁵⁵, lo cual ha revolucionado el desarrollo de la nanoquímica.

Las metodologías de la mecánica cuántica, de la mecánica o la dinámica molecular (semi-empíricas como el Hartree-Fock y el funcional de la densidad), han facilitado la comprensión de los fenómenos de la nanoquímica (figura 1.7) y la predicción de propiedades de sistemas moleculares, aumentando la eficiencia y la eficacia al momento de llevar a cabo procesos de síntesis o, al menos, tener alguna idea en cuanto a las propiedades del producto final.

Las leyes que rigen la nanoquímica se encuentran en lo más íntimo de la materia, esto es, en los niveles controlados por la mecánica cuántica, sin embargo, el fin último es hacer que el comportamiento de los sistemas moleculares diseñados desde la perspectiva de la nanoquímica (con propiedades químicas específicas) se acerque al comportamiento de los

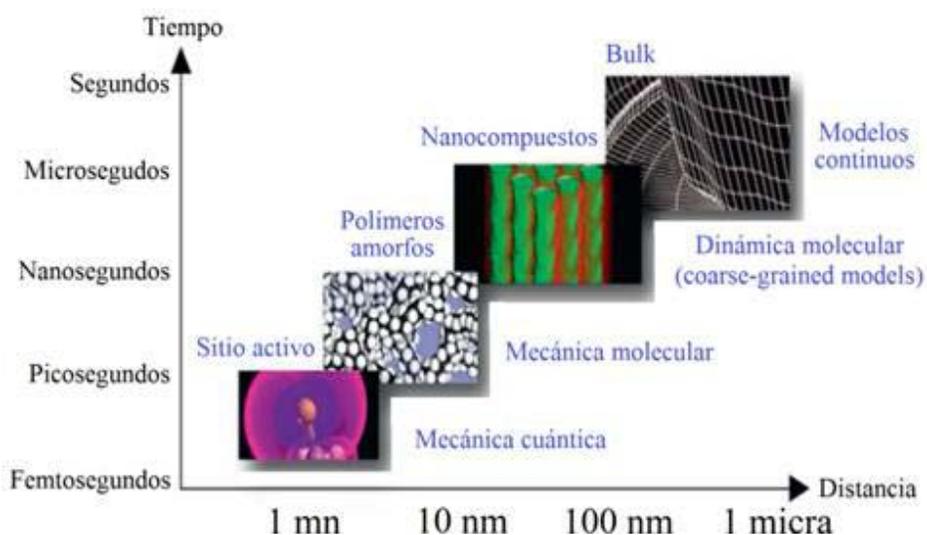


Fig. 1.7: Longitud y escalas de tiempo de diferentes métodos de cálculo. Cada escala está marcada por un método y ejemplo de aplicación. Figura adaptada de Fitzgerald *et al.*⁵⁶

dispositivos del mundo macroscópico. Conocemos suficientemente que todo tipo de transformación química está determinada por ruptura y formación de enlaces o, en todo caso, por reordenamientos electrónicos, lo cual significa que el electrón es, en definitiva, la piedra angular de la nanoquímica y, por lo tanto, del nanomundo. Inclusive, junto con algunos filósofos de la química podríamos decir que: “toda la química se resume en ruptura y formación de enlaces”, este sería uno de los grades paradigmas de la química.

En el desarrollo de la nanoquímica ha jugado un importante papel la microscopía de efecto túnel⁵⁷ (1981), en virtud de que fue posible observar por primera vez el ordenamiento atómico de un material (en estado sólido, figura 1.8). En 1986, los físicos de IBM Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, ganaron el premio Nobel de Física por este importante avance tecnológico. Por otro lado, la microscopía de barrido, ocupa otro importante lugar en el desarrollo de la nanoquímica.

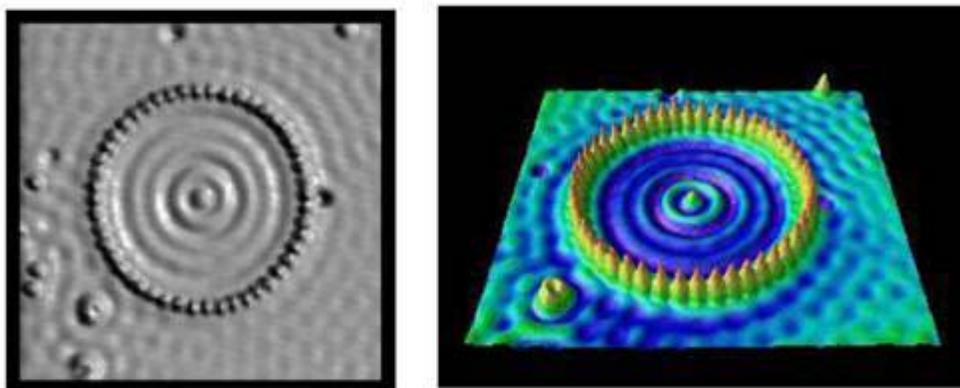


Fig. 1.8: Visión bi- (izquierda) y tridimensional (derecha) del ensamblaje de un corral circular en una superficie de cobre (111), con un radio de 71,3 Å, construida usando 48 átomos de hierro adsorbidos en dicha superficie. Imagen adaptada de Crommie *et al.*⁵⁸

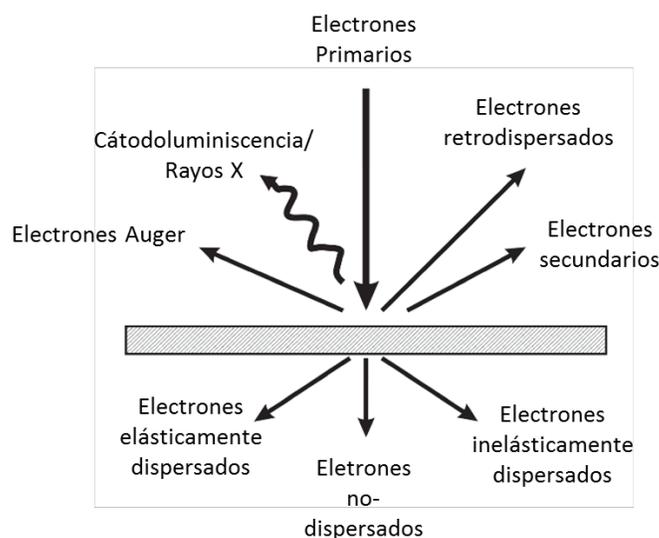


Fig. 1.9. Señales producidas por un haz de electrones primario en un microscopio electrónico.

Con la microscopía de barrido es posible obtener imágenes de la superficie de un analito, utilizando un haz de electrones para monitorizar (escanear), y siguiendo un patrón de rastreo durante la operación de barrido de dicha superficie. En el microscopio electrónico, el haz de electrones es emitido desde el cátodo y acelerado por un voltaje de 0,5 - 30 kV entre el cátodo y ánodo, formando un haz de electrones de una sección transversal muy pequeña. Cerca del ánodo el diámetro del haz es de entre 10 - 50 micras. Este tamaño del haz es muy grande para producir imágenes muy bien definidas, por lo tanto se deben usar uno o dos lentes condensadores y un lente objetivo para enfocar sobre la superficie de la muestra. El lente objetivo tiene una distancia focal relativamente grande que permite una distancia de trabajo grande. Esto permite que varias señales generadas por el haz de electrones primarios (figura 1.9) en el pequeño volumen de interacción de la muestra puedan ser recibidas por un detector encima de ella con suficiente eficiencia. Un par de bobinas de deflexión del haz, localizadas enfrente del lente objetivo y controlado por un generador de escaneo, analizan el haz de electrones línea por línea a través de una pequeña área de la muestra. La intensidad del monitor es modulada por una señal amplificada seleccionada por el operador.

Diferentes tipos de barrido dan origen a los diversos tipos de microscopía electrónica: la de barrido SEM (del inglés *Scanning Electron Microscopy*), la de efecto túnel STM (del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*) y la de fuerza atómica AFM (del inglés *Atomic Force Microscopy*).

Actualmente, la microscopía AFM (figura 1.10) está alcanzando un notable interés en la nanoquímica en virtud de todas aplicaciones que son posibles a la hora de estudiar una superficie de un material con aplicaciones nanotecnológicas. El microscopio de fuerza atómica registra la topografía de la muestra con alta resolución, almacenando datos respectivos a fuerzas de interacción entre la superficie y una punta muy fina montada en un voladizo (*cantilever*), lo que constituye en sí, la sonda del microscopio de fuerza atómica. La muestra es escaneada debajo de la punta de la sonda utilizando piezoeléctricos controlados

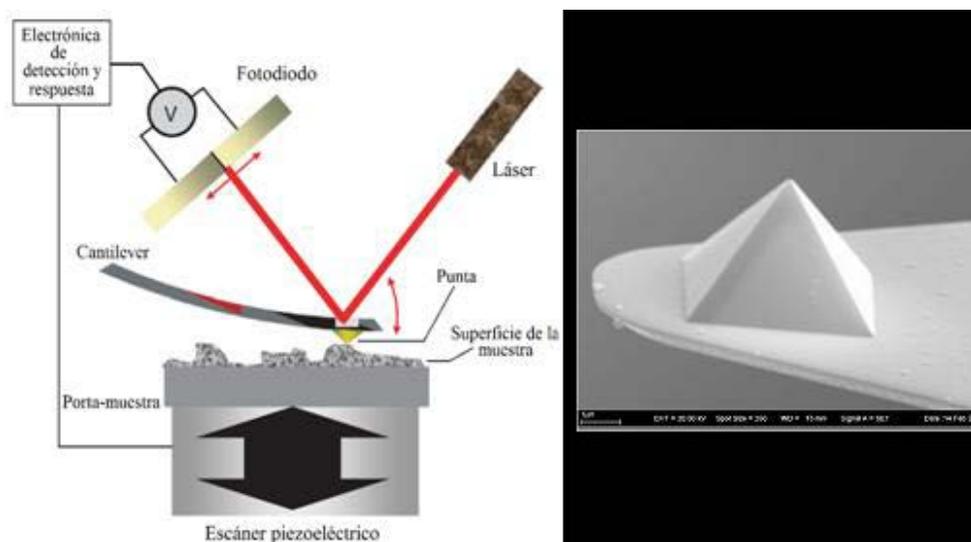


Fig. 1. 10: Representación esquemática de las partes de un microscopio de fuerza atómica (AFM) (izquierda) y de la punta o extremo del cantiléver (imagen por microscopia SEM). Figura adaptada de Hiesgen *et al.*⁵⁹

por un sistema computarizado, finalmente la topografía es mostrada como una imagen mientras que todas las fuerzas laterales o las fases de las imágenes son recopiladas simultáneamente puesto que el microscopio de fuerza atómica provee información especial paralela y perpendicularmente a la superficie con resolución en el rango de nanómetros o décimas de nanómetro.

Además de la información de la topografía con alta resolución, podemos obtener también, propiedades locales del material tales como adhesión y rigidez que pueden ser investigadas analizando las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra.

Los microscopios de fuerza atómica pueden ser operados en los siguientes modos:

- 1) Modo de contacto. La muestra es escaneada en contacto directo con la punta del microscopio. La superficie se registra por medio de la deflexión del voladizo.
- 2) Modo AC o pulsado (*Tapping*), también llamado modo intermitente. El voladizo oscila a su frecuencia de resonancia y no está en contacto constante con la muestra. Esta técnica es apropiada para muestras que requieren un cuidado especial. Cuando la punta está cerca de la superficie, las interacciones entre la punta y la muestra causan fuerzas que actúan sobre el voladizo las cuales alteran la oscilación.
- 3) Modo levantado. El modo levantado puede ser aplicado en combinación con el modo contacto o modo pulsado. Primero, la muestra es escaneada en modo contacto para registrar la superficie. Luego el modo levantado escanea la muestra de nuevo con un leve levantamiento en la dirección del eje z , siguiendo la topografía previamente registrada.
- 4) Modo de fuerza pulsada digital (MFPD). El modo de fuerza pulsada no es resonante, es un modo de contacto intermitente que permite la caracterización de las propiedades del material tales como adhesión, viscosidad, disipación de energía, tiempo de contacto y fuerzas grandes, con la misma topografía de la muestra.

Adicionalmente, las fuerzas laterales son virtualmente eliminadas, por lo que es posible obtener un mapeo de alta resolución de muestras delicadas en aire y fluidos. La electrónica en el MFPD introduce una modulación sinusoidal en el piezoeléctrico de la dirección del eje z del AFM con amplitud de 10 nm a 100 nm, y una selección de frecuencia entre 100 Hz y 2 KHz, por debajo de la frecuencia resonante del voladizo.

- 5) Microscopía de fuerza magnética (MFM). Se usa un voladizo especial en modo contacto para medir el campo magnético por encima de la muestra.
- 6) Microscopía de fuerza electrostática (MFE). Se usa el AFM en modo de no-contacto para determinar las fuerzas electrostáticas.
- 7) Microscopía de fuerza lateral (MFL). El AFM se usa en modo contacto para revelar las características de la fuerza de fricción.
- 8) Microscopía de fuerza química (MFQ). El AFM se usa en modo contacto o intermitente para medir las fuerzas químicas tales como las de van der Waals.

En el último lustro el AFM se ha posicionado en la vanguardia, aprovechando las posibilidades de acoplar este sistema con otras metodologías de estudio como la espectroscopía Raman.

Otro concepto de alto interés en el campo de la nanoquímica es la fotoemisión. Los electrones están ubicados en zonas en donde es posible encontrarlos con una alta probabilidad, por definición del orden de 90 %, zonas que se conocen como orbitales atómicos. Adicionalmente, cada orbital lleva asociado a sí una cantidad de energía, por lo cual (en principio), suministrando la cantidad específica de energía a un determinado orbital se puede lograr el salto del electrón de un orbital interno a uno más externo. Este hecho explica el fenómeno de la fotoemisión electrónica en el cual un sistema puede generar una corriente eléctrica a partir de otras fuentes de energía. Las celdas fotovoltaicas son un ejemplo de esto, pues la luz solar es la fuente de energía y permite que la celda compuesta de materiales nanoestructurados genere un determinado potencial eléctrico (figura 1.11).

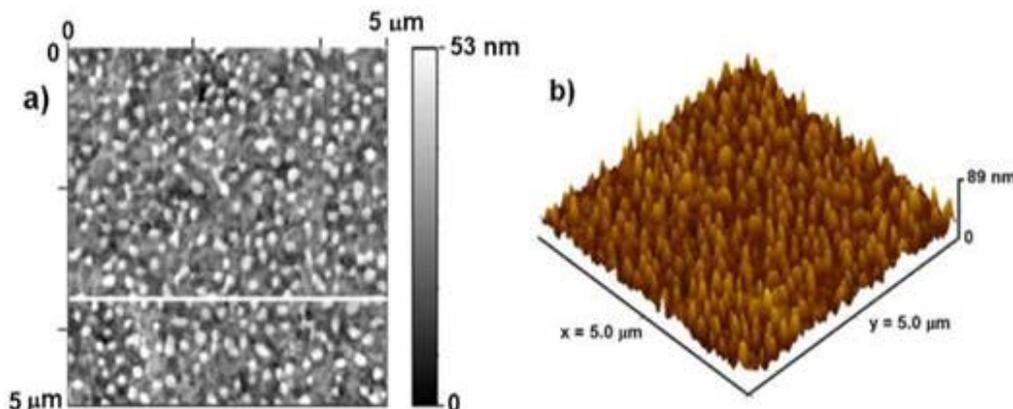


Fig. 1.11: Imágenes del copolímero poli(3-hexiltiofeno), utilizado para la construcción de celdas fotovoltaicas nanoestructuradas: (a) Imagen topográfica del copolímero, obtenida por AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$); (b) Proyección 3D que muestra una película del copolímero con una nanoestructura de columnas reticuladas. Imagen adaptada de Brotasa *et al.*⁶⁰

Como hemos visto, en nanoquímica el concepto de enlace químico es fundamental y debido a que los enlaces son el producto de la combinación de electrones ubicados en orbitales, queda claro que todo cambio químico va a depender de la energía de estos orbitales y, por tanto, de los enlaces. Entonces, podemos plantearnos la siguiente hipótesis: “*Es posible suministrar sólo la energía necesaria para generar un cambio químico de tal forma que no se desperdicie energía*”. Esta hipótesis es puesta a prueba constantemente y es, quizás, la barrera a vencer en la nanoquímica, pues aún no se puede decir con certeza que se cumple en absolutamente todas las aplicaciones nanotecnológicas.

Por otra parte, molecularmente hablando, cualquier compuesto químico puede ser imaginado como una obra de construcción civil, cuya estabilidad y posibles aplicaciones van a estar determinadas tanto por los materiales con los cuales fue construido, como por la manera en que sus bloques fueron agregados unos tras otros. De este tipo de estructura surge una idea interesante, pues cualquier material cuya versatilidad va a ponerse a prueba podría ser pensado de esa manera (figura 1.12).

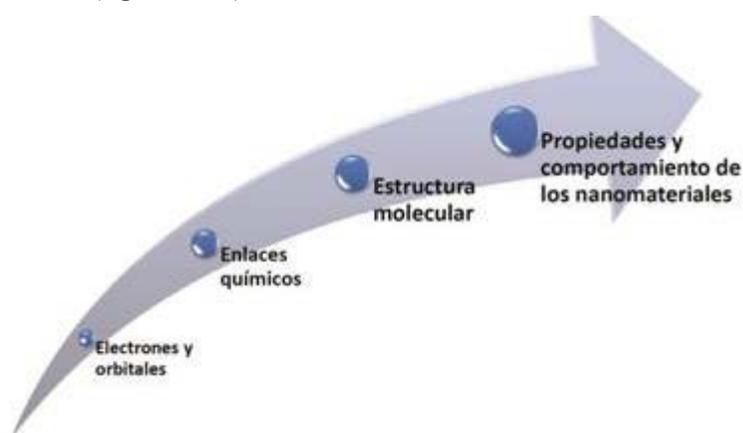


Fig. 1.12: Niveles de organización molecular.

Según las propiedades intrínsecas de los átomos y las moléculas, es posible sintetizar materiales autoensamblados, siempre que se mantenga una estequiometría fija. En función de esto se podría indicar que ‘siempre que dispongamos de una cantidad “x” de bloques, podremos construir una habitación que tenga “y” metros cuadrados’.

El autoensamblaje es una particularidad, pues la aplicación de dicho material es lo que realmente interesa. Un ejemplo de autoensamblaje lo encontramos en la naturaleza con las proteínas, que son macromoléculas formadas a partir de la adición sucesiva de cientos de aminoácidos, cada uno ubicado en una posición definida por la información genética. Esta secuencia de aminoácidos define la longitud, la forma y las propiedades de una proteína. En el caso de la nanoquímica también encontramos la posibilidad de dirigir la organización espontánea de pequeñas moléculas para formar otras mayores, bien definidas y estables, esto es, agregados moleculares complejos pero ordenados (arquitectura molecular), con propiedades específicas. Otra forma de autoensamblaje es posible mediante la adsorción espontánea de átomos o moléculas sobre una superficie o sustrato que sirve de plantilla. Este proceso involucra el uso de interacciones atómicas o moleculares débiles y reversibles entre partes de la molécula y el resultado es una configuración en equilibrio. Este procesamiento

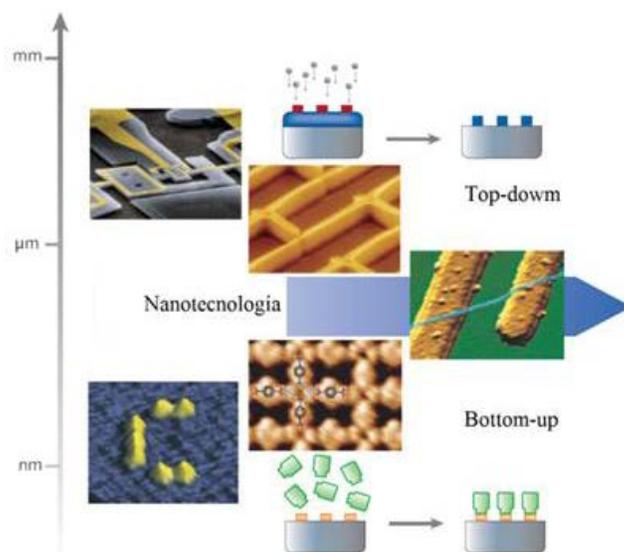


Fig. 1.13: Relación esquemática del autoensamblaje. Fabricación *top-down/bottom-up*, utilizada en la litografía, la escritura o impresión de diversos materiales y componentes. Las técnicas *bottom-up* hacen uso del autoensamblaje para desarrollar sistemas supramoleculares o de arquitectura molecular, en el estado sólido, y a una escala mesoscópica. Observando la figura, desde arriba y en el sentido de las agujas del reloj, se puede apreciar una imagen de microscopía electrónica de un sistema nanomecánico (circuito integrado)⁶¹; a continuación una película delgada con impresiones de CNTs obtenidos por crecimiento catalítico de microcontacto⁶²; siguiendo hacia abajo se observan CNTs individuales usados como conexión de dos electrodos⁶³ y, a continuación, una red regular nanoporosa metal-orgánica⁶⁴ resultante de la interacción de 1,4-bencenedicarboxilato (ligando) y átomos de hierro (supramolecularidad). Finalmente, la última figura de la parte inferior muestra el arreglo de siete moléculas de monóxido de carbono que forman una letra “C”, colocados mediante la punta de un TEM. Imagen adaptada de Barth *et al.*⁶⁵

implica un control automático de errores, de manera que las “fallas de construcción” o las asociaciones inadecuadas de unidades pueden repararse durante el proceso de crecimiento como consecuencia del equilibrio químico.

El autoensamblaje se basa en el aprovechamiento de fuerzas moleculares débiles, de enlaces no covalentes tales como los “puentes de hidrógeno” y las fuerzas de van der Waals, lo cual permite que las reacciones se lleven a cabo bajo “control termodinámico”, esto es, las moléculas o subunidades individuales iniciales, generalmente pequeñas en número y tamaño (y fáciles de sintetizar), se van ensamblando en un producto final que se obtiene en un estado de equilibrio termodinámico.

La catálisis es una de las áreas con más posibilidades de experimentar cambios sustanciales bajo la influencia de la nanoquímica. Especialmente los catalizadores heterogéneos, o los más novedosos catalizadores híbridos, pueden ser desarrollados bajo esquemas de la nanoquímica utilizando metodologías *bottom-up* (figura 1.13), a fin de mejorar la selectividad, las posibilidades de re-uso o la conversión. Por ejemplo, el uso de NPs de metales de transición en líquidos iónicos⁶⁶ constituye un notable avance en el campo, así como el desarrollo de catalizadores a base de fullerenos⁶⁷, CNTs⁶⁸ o grafeno⁶⁹ (-1.14), los cuales hacen posible plantearse la producción de energía bajo esquemas de sostenibilidad⁷⁰ y la simulación de procesos enzimáticos (biomimética) usando diversos tipos de NPs y NMs⁷¹.

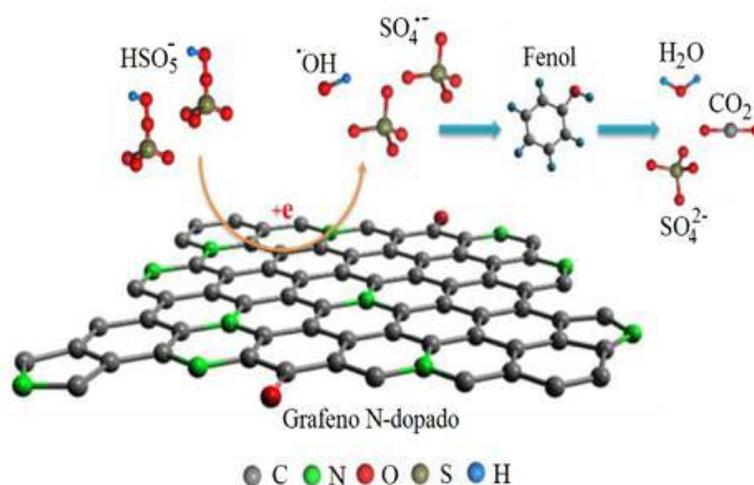


Fig. 1.14: Mecanismo propuesto para la activación de peroximonosulfato y en la degradación de fenol, utilizando grafeno dopado con nitrógeno. Imagen adaptada de Duan *et al.*⁷²

1.4. Algunas aplicaciones de la nanoquímica.

Como hemos señalado, las aplicaciones de los materiales nanoestructurados se extienden por diversas disciplinas que van desde la medicina y la biología, pasando obviamente por la física y la química, hasta llegar a las áreas netamente tecnológicas y de la ingeniería. En tal sentido, vamos a exponer algunas aplicaciones escogidas por su relevancia e impacto en la sociedad. Du *et al.*⁷³ han desarrollado una terapia para contrarrestar la hipoxia y el estrés oxidativo de las células en seres vivos utilizando ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico encapsulado en NPs de quitosano (Trolox®) (figura 1.15). La comprobada actividad antioxidante (similar a la de la vitamina E) de este ácido, sumada al efecto sinérgico del quitosano, aumentan la efectividad del tratamiento; además, por encontrarse encapsulado, la liberación del fármaco es lenta, permitiendo a los sistemas *in vivo* tomar la cantidad necesaria del antioxidante cada vez que la necesite y evita la excreción del exceso, o la degradación del mismo por otras vías metabólicas.

Se han reportado estudios en el campo de la nanooncología utilizando NPs de oro en la detección de células cancerígenas⁷⁴. El procedimiento consiste en introducir en el flujo sanguíneo NPs que han sido diseñadas, por una parte, para funcionar como biosensores capaces de capturar células tumorales que estén circulando y, por otro lado, con propiedades

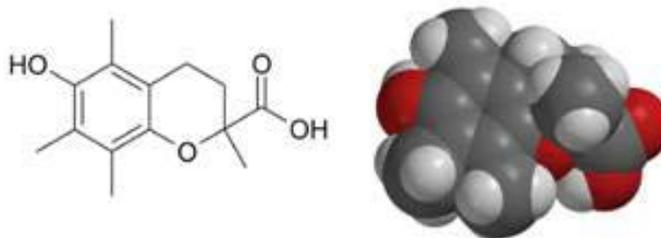


Fig. 1.15: El Trolox® (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico) es un análogo de la vitamina E soluble en agua vendido por Hoffmann-La Roche.

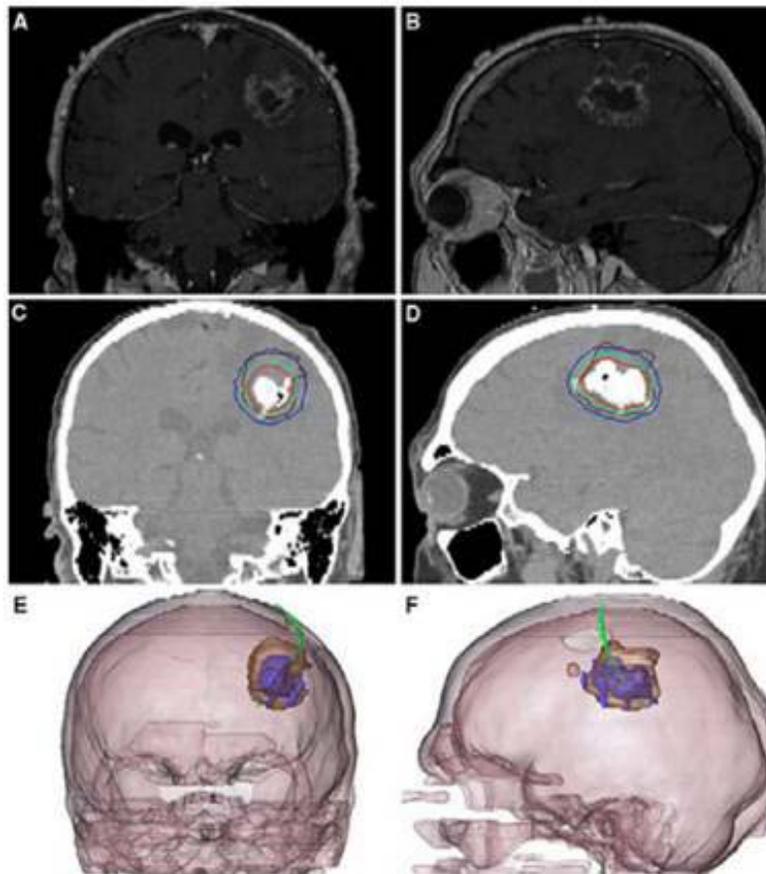


Fig. 1.16. Estudio por resonancia magnética nuclear de la termoablación de un tumor cerebral (glioblastoma) usando NPs de óxido ferrosférico (Fe_3O_4). (a) y (b) resonancia magnética del cerebro antes del tratamiento con las NPs; (c) y (d) Tomografía después de aplicar el tratamiento, se observan los depósitos de NPs magnéticas como áreas hiperdensas. Las líneas coloreadas corresponden a isotermas de las temperaturas de tratamiento: 40 °C (azul) y 50 °C (rojo); la línea marrón representa el área del tumor; (e) y (f) corresponde a la reconstrucción tridimensional obtenida a partir de la información de resonancia magnética nuclear y la tomografía computarizada que muestra el tumor de color marrón, el fluido magnético de color azul y el catéter termométrico de color verde. Imagen adaptada de Maier-Hauff *et al.*⁷⁵

magnéticas de forma que puedan ser observadas por métodos que se agrupan actualmente en el área de la imaginología (tomografía axial computada, resonancia magnética nuclear, métodos fotoacústicos, entre otros), a fin de localizar el lugar de origen de ese tipo de células.

En este orden de ideas, Maier-Hauff *et al.*⁷⁵ desarrollaron un tratamiento para el glioblastoma multiforme (tumor cerebral) utilizando NPs magnéticas de óxido de hierro (magnetita Fe_3O_4 , figura 1.16). Las NPs interactúan con el tumor y, utilizando una sonda termométrica (catéter), se puede aplicar suficiente temperatura para hacer una termoablación del mismo.

Otros avances en la medicina se encuentran relacionados con el aumento en la tasa de regeneración de tejidos, como en la investigación de Kwan *et al.*⁷⁶, quienes utilizando NPs de plata obtuvieron buenos resultados en la reconstrucción del tejido del tendón de Aquiles.

También merece la pena mencionar el estudio de Fang *et al.*⁷⁷ en el desarrollo de una terapia genética para la modificación *in situ* de ADN, a fin de eliminar enfermedades congénitas a partir de un nanoensamblaje que puede modificar las cadenas proteicas responsables de las mutaciones.

En general, existen muchos y diversos estudios del uso de NPs de plata(0) y oro(0) como agentes antibacterianos y sus aplicaciones en diversos utensilios de uso corriente (vestimenta, zapatería, otros) son ya una realidad.

Dentro del campo de la catálisis también existe una serie de descubrimientos importantes pues, utilizando catalizadores nanoestructurados, es posible aumentar la selectividad de la reacción catalizada. El mecanismo comúnmente aceptado para el desarrollo de catalizadores altamente selectivos consiste en diseñar cavidades cuya forma y tamaño sean específicos para cierto tipo o familia de sustratos, básicamente intentando emular sistemas enzimáticos en donde son primordiales tanto la especificidad como la regioselectividad.

Dupont *et al.*⁷⁸ han descubierto que NPs de metales de transición como el iridio(0) tienen altas tasas de conversión en reacciones de hidrogenación utilizando líquidos iónicos imidazólicos (catálisis híbrida). Esta catálisis híbrida, o bifásica, es bastante eficiente en diversos sustratos con uno o más dobles enlaces y se obtienen excelentes resultados además de altos porcentajes de recuperación del catalizador, permitiendo su reutilización, lo cual está en concordancia con los principios de la química verde⁷⁹.

Debido a la gran estabilidad del oro frente a la oxidación, sus NPs ofrecen condiciones ideales para utilizarlas como catalizadores en procesos tan importantes como la oxidación del monóxido de carbono (CO), en la hidrogenación de sustancias químicas insaturadas, o en el campo de la electrocatálisis con la oxidación de monóxido de carbono y metanol (CH₃OH) y la reducción de oxígeno (O₂), todos ellos procesos de altísima importancia industrial⁸⁰. El tema energético, de cara a los problemas del mercado del combustible fósil, el cambio climático y la crisis económica de los mercados, ha apuntado al adelanto de nuevas alternativas conducentes al desarrollo de fuentes de energía más limpias y sostenibles. La nanoquímica intenta colaborar en este sentido, sumándose a los estudios en el campo de las llamadas “tecnologías verdes”⁸¹. Propuestas como la de Xu *et al.*⁸² se van haciendo más populares como alternativas viables en dicho contexto; estos autores proponen nanosistemas que puedan ser energéticamente autosustentables. Los sistemas básicamente deberían contener pigmentos fotosensibles en cualquier zona que pueda estar expuesta a la luz, de manera que se generen potenciales eléctricos en todas las partes de los paneles fotovoltaicos de las celdas solares. También se sugieren algunas alternativas como celdas solares basadas en polímeros (figura 1.17), las cuales se componen de sustancias cromóforas o, en última instancia, utilizar materiales nanoestructurados dopados como forma de almacenaje de energía eléctrica.

Uno de los retos más ambiciosos de la nanoquímica sería desarrollar sistemas que reproduzcan (biomimeten) el proceso energético más sostenible, esto implicaría hacer “fotosíntesis artificial”, de manera que toda la energía recibida del sol pueda ser almacenada y consumida según los requerimientos del sistema. Otras aplicaciones de la nanoquímica la podemos observar en el campo de los aditivos para lubricantes⁸³ o el desarrollo de nuevos semiconduc-

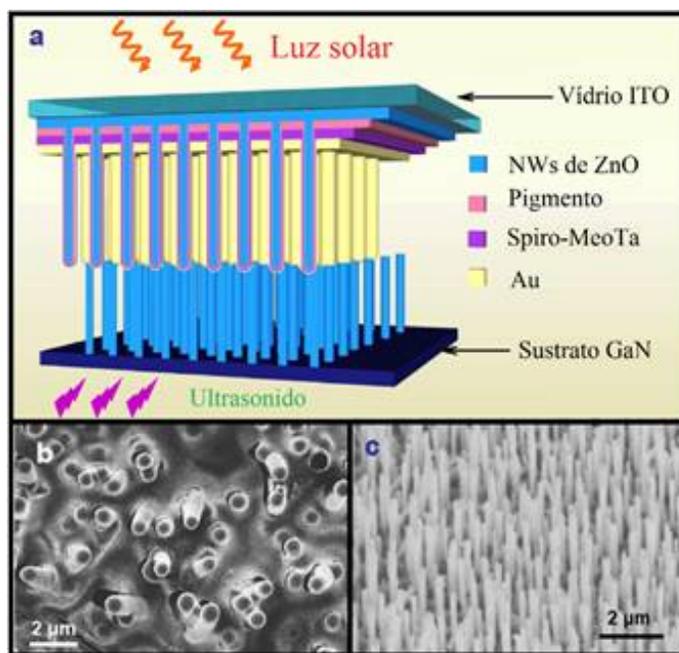


Fig. 1.17: (a) Estructura de una “celda solar híbrida” que consiste en una celda solar y un nanogenerador. La celda híbrida estaría iluminada por la luz solar en la parte superior y excitada por ondas ultrasónicas en la parte inferior; (b) Vista superior de imagen SEM de celda solar y (c) Imagen SEM de los nanohilos (NWs) de ZnO. Esta nueva celda fotovoltaica aprovecharía tanto la luz solar como la energía mecánica (ITO = óxido de indio y titanio; Spiro-MeOTa = 2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di(4-metoxifenil)-amino)-9,9'-espirobifluoreno. Imagen adaptada de Xu *et al.*⁸²

tores orgánicos como los utilizados en las pantallas de “*smart-phones*”, “*LCD-TV*”, entre otros⁸⁴.

Por su parte, los científicos A. W. Knoll y D. Pires, de *IBM Corporation*, han inventado un “nanocíncel”, con una punta de silicio nanométrica que crea patrones y estructuras en una escala nanoscópica⁸⁵. La punta, similar a la utilizada en los microscopios de fuerza atómica, se une a un *cantilever* flexible que escanea y modifica la superficie del sustrato con la precisión de un nanómetro (una especie de nanoimpresora). El uso de esta punta de tamaño nanométrico permite crear patrones y estructuras a nanoescala. Con esta herramienta los científicos grabaron una portada de la revista *National Geographic Kids* (N° 16, 2012) sobre una superficie de un polímero (politaldehído) con un tamaño de 11 x 14 micrómetros, esta imagen es tan pequeña que pueden reproducirse 2000 en un grano de sal promedio y mereció un récord Guinness como “la portada de revista más pequeña del mundo” en 2014 (figura 1.18).

A diferencia de las impresoras 3D convencionales, mediante la aplicación de calor y fuerza, la punta nanométrica puede quitar material (en lugar de añadir) siguiendo patrones predefinidos, funcionando así como una máquina “nanofresadora” (del inglés: *nano-milling*) de ultra-alta precisión. Esta nueva herramienta podría mejorar la creación de microchips para la electrónica que sean mucho más eficientes desde un punto de vista energético. IBM espera comenzar a explorar el uso de esta tecnología usando como punto de partida el grafeno, lo cual ha generado muchas expectativas.

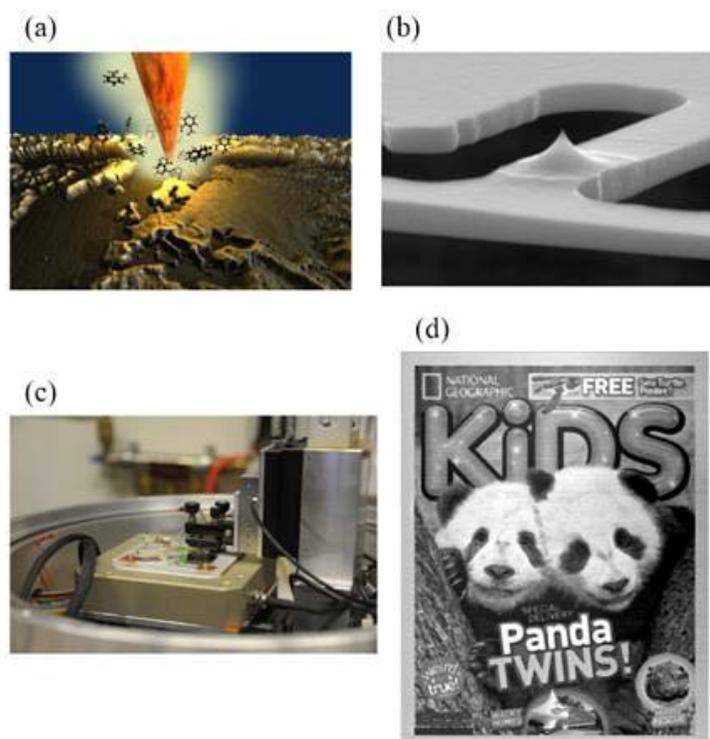


Fig. 1.18: (a) Esquema de una punta (caliente) que provoca la descomposición local para grabar patrones 100.000 veces más pequeño que la punta de un lápiz. (b) Micrografía de la punta de silicio del “nanocinzel”. (c) Fotografía del nanocinzel (d) Portada de la revista *National Geographic Kids* (N° 16, 2012) que fue grabada con el nanocinzel y que mereció un récord Guinness como “la portada de revista más pequeña del mundo” (créditos: *IBM Research*).

Con esta nueva tecnología se alcanza una muy alta resolución, del orden de 10 nanómetros, con gran reducción de costos y menor complejidad instrumental. En concreto, mediante el control de la cantidad de material que se evapora, se pueden manipular patrones de relieve 3D producidos con una precisión sin precedentes de sólo un nanómetro en una dirección vertical. Semejante capacidad de manipulación a escala nanométrica abre un abanico de posibilidades extraordinarias a los científicos e ingenieros, que podrán desarrollar aplicaciones tecnológicas sin precedentes.

Otras potenciales aplicaciones que se desprenden de esta clase de tecnología incluyen el desarrollo de etiquetas de seguridad de tamaño nanométrico para evitar la falsificación de documentos, que podrían ser utilizadas en la fabricación de papel moneda y pasaportes, o ser incorporadas a obras de arte de incalculable valor. Las posibilidades en el campo de la computación cuántica y de las comunicaciones son muy variadas, pues la punta de tamaño nanométrico podría ser usada para crear patrones de alta calidad para controlar y manipular la luz con extrema precisión.

Ahora bien, ya los laboratorios de investigación de IBM han alcanzado otro récord Guinness en 2013, se trata de la creación de “la película más pequeña en *stop-motion*”. Los científicos utilizaron la manipulación de átomos por medio de microscopio de efecto túnel, lo que resultó en un micrometraje al que colocaron por título: “Un muchacho y su átomo”. La película tiene un tamaño de fotograma de 45 nanómetros por 25 nanómetros (45 x 25 mil

millonésimas de metro) y fue desarrollada en San José, California, EE.UU., entre el 29 de enero y 6 de febrero de 2013. Esta película (figura 1.19) dura 60 segundos y muestra la historia de un niño que se hace amigo de un átomo y van a bailar y jugar a la pelota, y hasta rebotar en un trampolín. El corto se compone de un total de 242 fotogramas, que se reproduce a aproximadamente 4 cuadros por segundo, lejos de los 24 cuadros por segundo del cine tradicional.

IBM utiliza su propia tecnología de microscopio de efecto túnel para, literalmente, “mover los átomos”, operando el microscopio a una temperatura de $-268\text{ }^{\circ}\text{C}$, un equipo con la capacidad de ampliar la superficie atómica más de 100 millones de veces. Esta herramienta ganadora del Premio Nobel fue el primer dispositivo que permitió a los científicos visualizar el mundo a escala nanométrica, llegando hasta los átomos individuales.



Fig. 1.19: Imagen de la película más pequeña del mundo: “Un muchacho y su átomo” desarrollada por científicos de *IBM* con un microscopio de efecto túnel que permitió manipular un grupo de átomos de carbono sobre una superficie de cobre metálico. Récord Guinness en 2013 como “la película más pequeña en *stop-motion*” (créditos: *IBM Research*).

1.5. Perspectivas en el área de la nanoquímica

Tomando en consideración los avances en el campo de la nanoquímica, se están promoviendo una serie de retos con miras a extender el campo de acción de los planteamientos, dando rienda suelta a la creatividad y la imaginación. Algunos de ellos son:

- a) Nanodiagnóstico: contempla el desarrollo y la optimización de nanosondas, nuevos “medios de contraste” y agentes con buena biodisponibilidad para la detección de células cancerígenas, para evitar el uso de procedimientos invasivos o los riesgos del uso del marcaje isotópico utilizado actualmente en diagnósticos de enfermedades glandulares, hormonales y oncológicas.
- b) Nanotratamientos: basado en nanosistemas capaces de atacar selectivamente cepas de virus o de funcionar en el transporte de fármacos hasta sitios específicos del

organismo. También podría pensarse en sistemas (nanomáquinas) capaces de remediar defectos físicos como la miopía o el daltonismo y promover la regeneración postoperatoria (acelerada) de tejidos luego de accidentes.

c) Nanolocomoción: diseño y síntesis de nanomotores alimentados químicamente que permitan efectos de propulsión, control de velocidad y de dirección.

d) Nanofotónica: comprensión de fenómenos de absorción de radiación electromagnética en nanocristales que permitan la manipulación de la luz y la manera cómo ésta interacciona con la materia. Las actuales teorías de la óptica no-lineal y del campo ligando y cristalino no permiten desarrollar una explicación sistemática sobre los colores observados en puntos nanoestructurados, incluso cuando se encuentran en solución.

e) Materiales nanocompuestos: diseño de nanoestructuras usadas como punto de partida en la construcción de nuevas sustancias para el desarrollo de diversos materiales de uso cotidiano y que funcionen como alternativas a aleaciones y polímeros. Materiales capaces de ser autodegradables y de fácil reutilización o reciclaje.

f) Almacenamiento energético: aprovechamiento de nuevas y más eficientes fuentes de energía y mejoramiento de la capacidad de almacenamiento. Nanoceldas capaces de almacenar grandes cantidades de energía. También podría mencionarse el diseño de nanomáquinas para el procesamiento de desechos en cuyo proceso se liberen grandes cantidades de energía térmica.

Referencias

1. (a) N Ronald, RG Kostoff, CG Koytcheff, Y Lau. Technical structure of the global nanoscience and nanotechnology literature. **J. Nanopart. Res.**, (9), 701-724 (2007); (b) R Dagani. Nanostructured Materials Promise to Advance Range of Technologies. **Chem. Eng. News.**, 70(47), 18-24 (1992).
2. (a) H Kroto, A Allaf, S Balm. C60: Buckminsterfullerene. **Chem. Rev.**, (91), 1213-1235 (1991); (b) NS Goroff. Mechanism of Fullerene Formation. **Acc. Chem. Res.**, 29(2), 77-83 (1996); (c) C Thilgen, F Diederich. Structural Aspects of Fullerene Chemistry - A Journey through Fullerene Chirality. **Chem. Rev.**, 106(12), 5049-5135 (2006).
3. (a) P Nikolaev, A Thess, T Guo, D Colbert, R Smalley. Fullerene Nanowires. **Pure Appl. Chem.**, (69), 31-34 (1997); (b) D Tasis, N Tagmatarchis, A Bianco, M Prato. Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chem. Rev.**, 106(3), 1105-1136 (2006).
4. (a) MJ Allen, VC Tung, RB Kaner. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chem. Rev.**, 110 (1), 132-145 (2010); (b) M. James, JM Tour. Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. **Chem. Mater.**, 26(1), 163-171 (2014).
5. D Shi, Z Guo, N Bedford. *Nanomaterials and Devices*. Elsevier. 1-23 (2015).
6. SR Chae, EM Hotze MR. Wiesner. Possible Applications of Fullerene Nanomaterials in Water Treatment and Reuse. *Nanotechnology Applications for Clean Water (Second Edition)*. Elsevier 329-338 (2014).
7. R Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. **Engineering and Science**, 23(5), 22-36 (1960).
8. RG Hobbs, N Petkov, JD Holmes. Semiconductor Nanowire Fabrication by Bottom-Up and Top-Down Paradigms. **Chem. Mater.**, 24(11), 1975-1991 (2012).
9. G Ozin, L Cademartiri. Nanochemistry: What is next? **Small**, 5(11), 1240-1244 (2009).

10. (a) J Huang, W Liu, L Wang, X Sun, F Huo, J Liu. Bottom-Up Assembly of Hydrophobic Nanocrystals and Graphene Nanosheets into Mesoporous Nanocomposites. **Langmuir**, **30(15)**, 4434-4440 (2014); (b) PC Mondal, JY Lakshmanan, H Hamoudi, M Zharnikov, T Gupta. Bottom-Up Assembly of Multicomponent Coordination-Based Oligomers. **J. Phys. Chem. C.**, **115(33)**, 16398-16404 (2011); (c) X Li, A Cao, YJ Jung, R Vajtai, PM Ajayan. Bottom-Up Growth of Carbon Nanotube Multilayers: Unprecedented Growth. **Nano. Lett.**, **5(10)**, 1997-2000 (2005); (d) J Puigmartí-Luis, A Minoia, H Uji, C Rovira, J Cornil, S De Feyter, R Lazzaroni, DB Amabilino. Noncovalent Control for Bottom-Up Assembly of Functional Supramolecular Wires. **J. Am. Chem. Soc.**, **128(39)**, 12602-12603 (2006).
11. PW Dunk, JJ Adjizian, NK. Kaiser, JP Quinn, GT Blakney, CP Ewels, AG Marshall, HW Kroto. Metallofullerene and fullerene formation from condensing carbon gas under conditions of stellar outflows and implication to stardust. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, **110(45)**, 18081-18086 (2013).
12. H Ajie, MM Alvarez, SJ Anz, RD Beck, F Diederich, K Fostiropoulos, DR Huffman, W Kraetschmer, Y Rubin. Characterization of the soluble all-carbon molecules C₆₀ and C₇₀. **Phys. Chem.**, **94(24)**, 8630-8633 (1990).
13. (a) HW Kroto, JR Heath, SC O'Brien, RF Curl, RE Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature (London)**, **318**, 162-163 (1985). (b) JP Hare, HW Kroto, R Taylor. Reprint of: Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C₆₀ and C₇₀. **Chem. Phys. Lett.**, **589**, 57-60 (2013).
14. X Bing. Prospects and research progress in nano onion-like fullerenes. **N. Car. Mat.**, **23**, 289-301 (2008).
15. (a) HW Kroto. The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. **Nature**, **329**, 529-531 (1987); (b) HW Kroto. Supramolecular chemistry of fullerenes. **Tetrahedron**, **62**, 1921 (2006).
16. NA Shurpo, SV Serov, AV Shmidt, HL Margaryan, NV Kamanina. Features of fullerenes and carbon nanotubes for nonlinear optics and display application. **Diam. Rel. Mat.**, **18**, 931-934 (2009).
17. S Afreen, K Muthoosamy, S Manickam, U Hashim. Functionalized fullerene (C₆₀) as a potential nano-mediator in the fabrication of highly sensitive biosensors. **Biosens. Bioelectron.**, **63**, 354-364 (2015).
18. R Yin, M Wang, Y-Y Huang, H-C Huang, P Avci, LY. Chiang, MR. Hamblin. Photodynamic therapy with decacationic [60]fullerene monoadducts: Effect of a light absorbing electron-donor antenna and micellar formulation. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, **10(4)**, 795-808 (2014).
19. (a) VG Dubacheva, Ch-K Liang, DM Bassani. Functional monolayers from carbon nano-structures - fullerenes, carbon nanotubes, and graphene - as novel materials for solar energy conversion. **Coord. Chem. Rev.**, **256(21-22)**, 2628-2639 (2012). (b) J Nelson. Polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells. **Materials Today**, **14(10)**, 462-470 (2011).
20. DS Su, S Perathoner, G Centi. Catalysis on nano-carbon materials: Going where to? **Catalysis Today**, **186(1)**, 1-6 (2012).
21. P Hojati-Talemi, M Asghari-Khiavi, G Simon. Preparation of carbon nanoparticles and nanofibers by a simple microwave based method and studying the field emission properties. **Mat. Chem. Phys.**, **127(1-2)**, 156-161 (2011).
22. M Xing, R Wang, J Yu. Application of fullerene C₆₀ nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors. **Int. J. Refrigeration**, **40**, 398-403 (2014).
23. MR Gwinn Nanomaterials: Potential Ecological Uses and Effects. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. **Encyclopedia of Environmental Health**, 1-11 (2011).
24. Hornbaker DJ, Kahng S-J, Mirsa S, Smith BW, Johnson AT, Mele EJ, Luzzi DE, Yazdoni A. Mapping the one dimensional electronic states of nanotube peapod structures. **Science**, **295**, 828-831 (2002).
25. (a) B Rasche, G Seifert, A Enyashin. Stability and Electronic Properties of Bismuth Nano-tubes. **J. Phys. Chem. C.**, **114(50)**, 22092-22097 (2010). (b) X Wang Y Li. Solution-Based Synthetic Strategies for 1-D Nanostructures. **Inorg. Chem.**, **45(19)**, 7522-7534 (2006).

-
26. D Eder. Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids. **Chem. Rev.**, **110(3)**, 1348-1385 (2010).
 27. R Martel. Sorting Carbon Nanotubes for Electronics. **ACS Nano**, **2(11)**, 2195-2199 (2008).
 28. D Shi, Z Guo, N Bedford. Basic Properties of Nanomaterials. **Nano. Dev.**, 1-23 (2015).
 29. Collins P, Avouris P. Nanotubes for Electronics. **Scient. Am.**, **283**, 62-69 (2000).
 30. P. Liu. Modification Strategies for Carbon Nanotubes as a Drug Delivery System. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **52(38)**, 13517-13527 (2013).
 31. D Yu, E Nagelli, F Du, Liming Dai. Metal-Free Carbon Nanomaterials Become More Active than Metal Catalysts and Last Longer. **J. Phys. Chem. Lett.**, **1(14)**, 2165–2173 (2010).
 32. M. Pérez-Cadenas, LJ Lemus-Yegres, MC Román-Martínez, C Salinas-Martínez de Lecea. Immobilization of a Rh complex derived from the Wilkinson's catalyst on activated carbon and carbon nanotubes. **App. Cat.**, **402(1-2)**, 132-138 (2011).
 33. E Heister, EW Brunner, GR Dieckmann, I Jurewicz, AB Dalton. Are Carbon Nanotubes a Natural Solution? Applications in Biology and Medicine. **ACS Appl. Mater. Interfaces.**, **5(6)**, 1870-1891 (2013).
 34. W Yang, P Thordarson, JJ Gooding, SP Ringer, F Braet. Carbon nanotubes and biomedical applications. **Nanotech.**, **18**, 412001-412012 (2007).
 35. Q Liu, Q Zhou, G Jiang. Nanomaterials for analysis and monitoring of emerging chemical pollutants. **Trends in Analytical Chemistry**, **58**, 10-22 (2014).
 36. C Zhu, G Yang, H Li, D Du, Y Lin. Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Nanomaterials and Nanostructures. **Anal. Chem.**, **87(1)**, 230-249 (2015).
 37. R Baughman, A Zakhidov, W de Heer. Carbon Nanotubes-the Route toward. Applications. **Science**, **297**, 787-792 (2002).
 38. S Iijima, T Ichihashi. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter. **Nature**, **363**, 603-605 (1993).
 39. N Hamada, S Sawada, A Oshiyama. New One-Dimensional Conductors: Graphitic Micro-tubules. **Phys. Rev. Lett.**, **68**, 1579-1581 (1992).
 40. S Sarkar, ML Moser, X Tian, X Zhang, YF Al-Hadeethi, RC Haddon. Metals on Graphene and Carbon Nanotube Surfaces: From Mobile Atoms to Atomtronics to Bulk Metals to Clusters and Catalysts. **Chem. Mater.**, **26 (1)**, 184-195 (2014).
 41. JM Schnorr, TM Swager. Emerging Applications of Carbon Nanotubes. **Chem. Mater.**, **23(3)**, 646-657 (2011).
 42. KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D Jiang, MI Katsnelson, IV Grigorieva¹, SV Dubonos, AA Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, **438**, 197-200 (2005).
 43. KS Novoselov, AK Geim¹, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, AA Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, **306**, 666-669 (2004).
 44. E Gerstner. Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov. **Nature Physics**, **6**, 836 (2010).
 45. SJ Haigh, A Gholinia, R Jalil, S Romani, L Britnell, DC Elias, KS Novoselov, LA Ponomarenko, AK. Geim R Gorbachev. Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices. **Nature Mater.**, **11**, 764-767 (2012).
 46. E Stolyarova, KT Rim, S Ryu, J Maultzsch, P Kim, LE Brus, TF Heinz, MS Hybertsen, GW Flynn. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, **104**, 9209-9212 (2007).
 47. MK Sshin, B Lee, SH Kim, JA Lee, GM Spinks, S Gambhir, GG Wallace, ME Kozlov, RH Baughman, SJ Kim. Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes. **Nature Comm.**, **3**, 1-8 (2012).

-
48. (a) P Goli, H Ning, X Li, Ching Y Lu, KS Novoselov, AA Balandin. Thermal Properties of Graphene–Copper–Graphene Heterogeneous Films. **Nano Lett.**, **14(3)**, 1497-1503 (2014). (b) H Malekpour, KH Chang, JC Chen, CY Lu, DL Nika, KS Novoselov, AA Balandi. Thermal Conductivity of Graphene Laminate. **Nano Lett.**, **14(9)**, 5155-5161 (2014).
 49. (a) R Mehta, S Chugh, Z Chen. Enhanced Electrical and Thermal Conduction in Graphene-Encapsulated Copper Nanowires. **Nano Lett.**, **15(3)**, 2024-2030 (2015); (b) J Jia, X Sun, X Lin, X Shen, YW Mai, JK Kim. Exceptional Electrical Conductivity and Fracture Resistance of 3D Interconnected Graphene Foam/Epoxy Composites. **ACS Nano.**, **8(6)**, 5774-5783 (2014).
 50. (a) JU Lee, D Yoon, H Cheong. Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy. **Nano Lett.**, **12(9)**, 4444-4448 (2012); (b) S Koch, D Stradi, E Gnecco, S Barja, S Kawai, C Díaz, M Alcamí, F Martín, A Lopez Vázquez de Parga, R Miranda, T Glatzel, E Meyer. Elastic Response of Graphene Nanodomains. **ACS Nano**, **7(4)**, 2927-2934 (2013).
 51. JE An, YG Jeong. Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films. **Eur. Poly. J.**, **49(6)**, 1322-1330 (2013).
 52. Lozovik YE, Minogin AV, Popov AM. Nanomachines based on carbon nanotubes. **Phys. Lett. A.**, **313(1-2)**, 112-121 (2003).
 53. A Credi. Molecular Machines and Motors. En: Comprehensive Nanoscience and Technology, Vol. 4, Nanofabrication and Devices. Academic Press, 339-382 (2011).
 54. R Eisberg, R Resnick. Física cuántica. Noruega Editores, México (2000).
 55. G Cuevas, F Cortés. Introducción a la química computacional. Fondo de Cultura Económica, México (2003).
 56. G Fitzgerald, J De Joannis, M Meunier. Multiscale modeling of nanomaterials: recent developments and future prospects. En: Modeling, Characterization and Production of Nano-materials. V Tewary, Y Zhang (Eds.). Woodhead Publishing, Cambridge (2015).
 57. G Binnig, H Rohrer. Scanning tunneling microscopy. **IBM J. Res. Develop.**, **30(4)**, 355-369 (1986).
 58. MF Crommie, CP Lutz, DM Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal-surface. **Science**, **262**, 218-220 (1993).
 59. R Hiesgen, J Haiber. Structural Properties: Atomic Force Microscopy. Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier, 696-717 (2013).
 60. G Brotas, J Farinhas, Q Ferreira, J Morgado, Charas A. Nanostructured layers of a new cross-linkable poly(3-hexylthiophene) in organic photovoltaic cells. **Synthetic Metals.**, **162**, 2052-2058 (2012).
 61. AN Cleland, ML Roukes. A nanometre-scale mechanical electrometer. **Nature**, **392**, 160-162 (1998).
 62. BQ Wei, R Vajtai, Y Jung, J Ward, R Zhang, G Ramanath, PM Ajayan. Microfabrication technology: Organized assembly of carbon nanotubes. **Nature**, **416**, 495-496 (2002).
 63. SJ Tans, MH, Devoret, RJA Groeneveld, C Dekker. Electron–electron correlations in carbon nanotubes. **Nature**, **394**, 761-764 (1998).
 64. MA Lingenfelder, H Spillmann, A Dmitriev, S Stepanow, N Lin, JV Barth, K Kern. Towards surface-supported supramolecular architectures: tailored coordination assembly of 1,4-benzenedicarboxylate and Fe on Cu(100). **Chem. Eur. J.**, **10**, 1913-1919 (2004).
 65. JV Barth, G Costantini, K Kern. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. **Nature**, **437(7059)**, 671-679 (2005).
 66. JD Scholten, BC Leal, J Dupont. Transition Metal Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids. **ACS Catal.**, **2(1)**, 184-200 (2012).

-
67. MQ Yang, N Zhang, YJ Xu. Synthesis of Fullerene-, Carbon Nanotube-, and Graphene-TiO₂ Nano-composite Photocatalysts for Selective Oxidation: A Comparative Study. **Appl. Mater. Interfaces**, **5(3)**, 1156-1164 (2013).
 68. X Pan, X Bao. The Effects of Confinement inside Carbon Nanotubes on Catalysis. **Acc. Chem. Res.**, **44(8)**, 553-562 (2011).
 69. W Luo, WH Doh, YT Law, F Aweke, A Ksiazek-Sobieszek, A Sobieszek, L Salamacha, K Skrzypiec, FL Normand, A Machocki, S Zafeiratos. Single-Layer Graphene as an Effective Mediator of the Metal-Support Interaction. **J. Phys. Chem. Lett.**, **5(11)**, 1837-1844 (2014).
 70. CJ Liu, U Burghaus, F Besenbacher, ZL Wang. Preparation and Characterization of Nano-materials for Sustainable Energy Production. **ACS Nano**, **4(10)**, 5517-5526 (2010).
 71. Y Lin, J Ren, X Qu. Catalytically Active Nanomaterials: A Promising Candidate for Artificial Enzymes. **Acc. Chem. Res.**, **47(4)**, 1097-1105 (2014).
 72. X Duan, Z Ao, H Sun, S Indrawirawan, Y Wang, J Kang, F Liang, ZH Zhu, S Wang. Nitrogen-Doped Graphene for Generation and Evolution of Reactive Radicals by Metal-Free Catalysis. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, **7(7)**, 4169-4178 (2015).
 73. L Du, X Miao, Y Gao, H Jia, K Liu, Y Liu. The protective effect of Trolox-loaded chitosan nanoparticles against hypoxia-mediated cell apoptosis. **Nanomedicine: Nanotech., Biol. & Med.**, **10(7)**, 1411-1420 (2014).
 74. (a) Jain K. Advances in the field of nanooncology. **BMC Medicine**, **8 (83)**, 1741-1750 (2010); (b) EL Galanzha, EV Shashkov, T Kelly, JW Kim, L Yang, VP Zharov. In vivo magnetic enrichment and multiplex photoacoustic detection of circulating tumour cells. **Nat. Nanotechnol.**, **4**, 855-860 (2009).
 75. K Maier-Hauff, F Ulrich, D Nestler, H Niehoff, P Wust, B Thiesen, H Orawa, V Budach, A Jordan. Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nano-particles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme. **J. Neurooncol.**, **103**, 317-324 (2011).
 76. K Kwan, k Yeung, X Liu, K Wong, H Cheung, Y Lam, S Cheng, K Cheung, M To. Silver nanoparticles alter proteoglycan expression in the promotion of tendon repair. **Nanomedicine: Nanotech., Biol. & Med.**, **10(7)**, 1375-1383 (2014).
 77. H Fang, P Zhang, L Huang, Z Zhao, F Pi, C Montemagno, P Guo. Binomial distribution for quantification of protein subunits in biological Nanoassemblies and functional nanomachines. **Nanomedicine: Nanotech., Biol. & Med.**, **10(7)**, 1433-1440 (2014).
 78. J Dupont, G Fonseca, A Umpierre, P Fichtner, S Teixeira. Transition-Metal Nanoparticles in imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalyst for Biphasic Hydrogenation Reactions. **J. Am. Chem. Soc. Comm.**, **124 (16)**, 4228-4228 (2002).
 79. (a) RR Contreras. Química verde: Haciendo química amigable con el medioambiente. Mérida: CDCHTA-ULA (2014). (b) Contreras RR. Desarrollo sostenible y Química Verde. **Rev. Investigación**, **23-24**, 42-45 (2012).
 80. JS McPherson, DT Thompson. Selectivity of Gold Catalysts for Applications of Commercial Interest. **Top. Catal.**, **52**, 743-750 (2009).
 81. D Su, A Thomas. Nanochemical Concepts for a Sustainable Energy Supply. **Chemsuschem**, **3**, 120-121 (2010).
 82. C Xu, C Pan, Y Liu, ZL Wang. Hybrid cells for simultaneously harvesting multi-type energies for self-powered micro/nanosystems. **Nano Energy**, **1(2)**, 259-272 (2012).
 83. VN Bakunin, AY Suslov, GN Kuzmina, OP Parenago. Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components – a review. **J. Nano. Res.**, **6**, 273-284 (2004).

-
84. PW Yawalkar, SJ Dohble, N Thejo, RG Atram, NS Kokode. Photoluminescence of Alq₃- and Tb-activated aluminium-tris(8-hidroxiquinoline) complex for blue chip-excited OLED'S. **Luminiscence**, **8(1)**, 63-68 (2013).
85. (a) D Pires, JL Hedrick, A De Silva, J Frommer, B Gotsmann, H Wolf, M Despont, U Duerig, AW Knoll. Nanoscale Three-Dimensional Patterning of Molecular Resists by Scanning Probes. **Science**, **328(5979)**, 732-735 (2010); (b) AW Knoll, D Pires, O Coulembier, P Dubois, JL Hedrick, J Frommer, U Duerig. Probe-Based 3-D Nanolithography Using Self-Amplified Depolymerization Polymers. **Adv. Mat.**, **22**, 3361-3365 (2010).