

Estado del arte sobre nanopartículas bimetálicas con estructura núcleo-coraza: clasificación, propiedades, síntesis, caracterización y aplicaciones.

State of the art on bimetallic nanoparticles with core-shell structure: classification, properties, synthesis, characterization and applications

Guasamucare, Rossannie^{1,2}, Arizaga, Livia², Pereira, Juan^{1*}.

¹Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Universidad de Carabobo (UC). Valencia, Venezuela.

²Área Química Inorgánica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República (UdelaR), Montevideo, Uruguay.

*jcpereir@uc.edu.ve.

Resumen

En las últimas décadas, ha existido un creciente interés por la fabricación, síntesis y preparación de nanopartículas bimetálicas (compuestas por dos elementos metálicos diferentes). Al combinar dos metales en estos nanomateriales, su desempeño muchas veces supera las propiedades asociadas con sus contrapartes monometálicas, y cambiando sus componentes y morfologías se puede modificar exitosamente su desempeño físico, eléctrico o químico. Ampliando de esta manera su campo de aplicación a áreas tales como administración de fármacos, óptica-electrónica, biosensores, separación química, materiales, biotecnología, nanoactuadores, bioimagen y bioterapia. La versatilidad de poder entender cómo combinar distintos elementos metálicos, en diferentes proporciones, a nivel nanométrico y de forma controlada, constituye un nuevo paradigma en la ingeniería de nanomateriales.

Palabras clave: nanotecnología, nanopartículas, nanopartículas bimetálicas, materiales.

Abstract

In recent decades, there has been a growing interest in the manufacture, synthesis and preparation of bimetallic nanoparticles (composed of two different metallic elements). By combining two metals in these nanomaterials, their performance often exceeds the properties associated with their monometallic counterparts, and changing their components and morphologies can successfully modify their physical, electrical or chemical performance. Expanding in this way its field of application to areas such as drug administration, optics-electronics, biosensors, chemical separation, materials, biotechnology, nano-actuators, bioimaging and biotherapy. The versatility of being able to understand how to combine different metallic elements, in different proportions, at a nanometric level and in a controlled manner, constitutes a new paradigm in the engineering of nanomaterials.

Keywords: nanotechnology, nanoparticles, bimetallic nanoparticles, materials.

1 Introducción.

La nanotecnología juega un papel importante a nivel mundial en cuanto a la investigación y desarrollo científico e industrial se refiere. La riqueza científica de este campo radica en que cuando la materia se presenta y es tratada a escala nanométrica, exhibe propiedades y fenómenos

totalmente novedosos, que difieren significativamente de las que presentan a escala macroscópica (Sánchez 2017). Son diversos los desarrollos actuales de la nanotecnología, siendo las nanopartículas (NPs) el resultado más notorio. Las NPs son estructuras con tamaños inferiores a 100 nanómetros (es decir 1×10^{-7} metros), que pueden ser sintetizadas a partir de diferentes materiales. En la actualidad es común encontrar

nanopartículas formando parte de la ropa deportiva para evitar malos olores, en las cremas bloqueadoras de rayos ultravioleta (UV), así como en la industria de la construcción y automotriz (Ghosh y col., 2012, Gómez 2018).

En comparación con las nanopartículas monometálicas, los materiales bimetalicos resultan muy importantes debido a sus múltiples ventajas (Renzas 2011, Somorjai y col. 2008, Toshima 1998), pues la combinación de dos metales muchas veces supera las propiedades asociadas con sus contrapartes monometálicas, lo que se explica comúnmente como efectos sinérgicos. Cambiando sus componentes y morfologías se puede modificar exitosamente su desempeño físico, eléctrico o químico (Agilar 2017, Toshima 1998). El presente artículo constituye una revisión de la literatura en cinco diferentes aspectos de las nanopartículas bimetalicas con estructura núcleo-coraza como lo son su clasificación, síntesis, propiedades, caracterización y aplicación.

2 Clasificación de las nanopartículas bimetalicas.

Las nanopartículas bimetalicas (BMNPs), compuestas por dos diferentes metales, presentan estructuras marcadamente más complicadas que sus contrapartes monometálicas (Haider y col., 2015, Sharma y col., 2017). En general, la estructura de los sistemas bimetalicos (o patrones de integración), donde A es un metal y B es el segundo metal, dependiendo de la miscibilidad de los metales, se encuentra definida por el modo de distribución que presenta cada uno de los metales al formar las nanopartículas, dichas estructuras pueden ser estructuras de núcleo-coraza donde un núcleo monometálico A, es cubierto con una coraza del metal B, cúmulos segregados de átomos A que comparten la interfase con cúmulos de átomos B (sub-cluster), o simplemente tienen un número menor de enlaces A-B, nanoaleaciones de dos tipos de átomos ya sea de manera ordenada o como soluciones sólidas y nanopartículas compuestas por multicapas o estructura tipo “cebolla” con capas alternadas, por ejemplo A-B-A. Este tipo de estructuras ha sido investigado teóricamente por simulaciones y observado experimentalmente (Agilar 2017, Ghosh y col., 2012, Nasrabadi y col., 2014, Ström y col., 2018). En la Figura 1 se muestra una ilustración de los diferentes tipos de estructuras mencionados anteriormente.

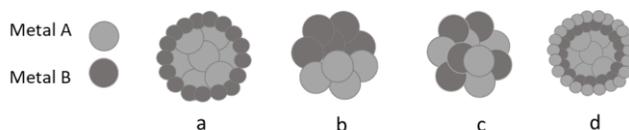


Fig. 1. Ilustración de las posibles estructuras que pueden formar las nanopartículas bimetalicas. a) Estructura de tipo núcleo-coraza, b) cúmulos segregados, c) aleación y d) multicapa.

A continuación, centraremos nuestra atención en las BMNPs con estructura núcleo-coraza. La elección del material de la

coraza depende fuertemente del uso y la aplicación final (Agilar 2017, Carroll y col., 2010, Ghosh y col., 2012, Kickelbick y col., 2004). Lo cual puede consistir en una amplia gama de combinaciones en estrecha interacción, estas combinaciones pueden ser clasificadas según su composición química como: materiales inorgánico-inorgánico, inorgánico-orgánico, orgánico-inorgánico y orgánico-orgánico.

2.1 Nanopartículas núcleo-coraza inorgánica - inorgánica:

Representa la clase más importante de nanopartículas con estructura núcleo-coraza (Ghosh y col., 2012). Esta categoría comprende principalmente partículas de núcleo metálico, magnético o semiconductor rodeadas por un semiconductor, aislante o cubierta metálica (Kickelbick y col., 2004).

2.2 Nanopartículas núcleo-coraza inorgánica - orgánica:

Son sistemas híbridos que contienen un núcleo inorgánico como un metal u óxido metálico y una cubierta orgánica de un polímero o capas de moléculas en la superficie del núcleo (Kickelbick y col., 2004).

2.3 Nanopartículas núcleo-coraza orgánica - inorgánica:

Son entidades con un polímero orgánico entrecruzado como núcleo y una coraza de material inorgánico (Kickelbick y col., 2004).

2.4 Nanopartículas núcleo-coraza orgánica - orgánica:

La mayoría de estos sistemas contienen polímeros entrecruzados como núcleo y otro polímero o molécula funcional como coraza (Kickelbick y col., 2004).

3 Métodos de síntesis de nanopartículas bimetalicas.

Las nanopartículas se pueden sintetizar mediante diferentes métodos que se pueden clasificar en dos grandes grupos: métodos de síntesis basados en enfoques “bottom-up” y “top-down”. Los denominados “bottom-up” se construyen de estructuras complejas a partir de otras más simples mediante técnicas de autoensamblado. Mientras que en los métodos “top-down” se parte de sistemas de complejidad o tamaño mayor y estos se van reduciendo hasta alcanzar las dimensiones deseadas (Barroso y col., 2014, Cho y col., 2005, Gómez 2013, Harikumar y col., 1997, Mallin y col., 2002, Nasrabadi y col., 2014). Donde la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza se refiere, ya que se requiere el control final para lograr un recubrimiento uniforme de los materiales de la cáscara durante la formación de la partícula, el enfoque de abajo hacia arriba ha demostrado ser más adecuado (Ghosh y col., 2012).

En general, la síntesis de nanopartículas de tipo núcleo-coraza es realizada en dos pasos, primero la síntesis del núcleo y luego de la coraza. Las técnicas de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza pueden ser clasificadas en dos tipos dependiendo de la disponibilidad del núcleo (Ghosh y col., 2012).

a) Las partículas del núcleo son sintetizadas, purificadas por lavados sucesivos y finalmente secadas, posteriormente, son incorporadas en un sistema con la adecuada modificación en la superficie para crear la coraza del material.

b) Las partículas del núcleo se sintetizan in situ empleando reactivos adecuados en presencia de un inhibidor de crecimiento y/o modificador de superficie, seguido por el revestimiento del material de la cáscara.

La ventaja del primer método es el hecho de que las partículas del núcleo están disponibles en forma pura, y por lo tanto hay menos posibilidad de impurezas en la superficie del núcleo. Mientras que en la síntesis in situ, el principal problema es que algunas impurezas de los medios de reacción pueden quedar atrapadas entre el núcleo y la capa de la coraza. Por lo que es imperativo mantener un recubrimiento uniforme y controlar el espesor de la coraza (Ghosh y col., 2012, Kickelbick y col., 2004, McNamara y col., 2015). Aunque varios investigadores han intentado controlar el espesor y el recubrimiento de la coraza, aún no se cuenta con un método establecido, y el control adecuado es muy difícil. En la Figura 2, se muestra una representación esquemática de las variables críticas encontradas en la preparación de nanopartículas bimetálicas.



Fig. 2. Variables críticas a considerar durante la síntesis de nanopartículas bimetálicas.

A continuación, se muestra una recopilación de los métodos normalmente empleados para sintetizar BMNPs.

3.1 Precipitación química:

Un método práctico para sintetizar nanopartículas metálicas en líquidos, es la reducción de iones metálicos a átomos con número de oxidación cero. En sistemas acuosos (o microemulsiones, las cuales serán detalladas más adelante) el agente reductor puede ser adicionado o generado in situ, pero en los sistemas no acuosos el solvente y el agente reductor son uno mismo. Solventes o líquidos que son fácilmente oxidados como por ejemplo los alcoholes pueden así

funcionar tanto como agentes reductores y como el agente dispersor. En este proceso, la reacción tiene lugar en la fase líquida pero las partículas se forman en estado sólido. Por eso también es conocido como cristalización reactiva, es importante destacar que también depende de las condiciones energéticas del sistema (Ghosh y col., 2012).

La formación de núcleos y el sucesivo crecimiento, son dos procesos independientes, en que se basa la síntesis de las NPs y son los principales responsables de los cambios en parámetros como estructura, forma, tamaño y composición, y consecuentemente en las propiedades ópticas, térmicas, electrónicas, magnéticas y catalíticas de tales nanoestructuras (Pescador 2006).

A su vez, muchas reacciones de óxido-reducción producen radicales que pueden ser aprovechados como iniciadores de polimerización, a este tipo se conoce le como iniciadores redox, una ventaja principal de los mismos es la producción de radicales que se da a tasas razonables y en un rango amplio de temperaturas. Algunos sistemas redox implican una transferencia directa de electrones entre el reductor y el oxidante, mientras que otros incluyen la formación intermedia de complejos oxidantes-reductores. El monómero puede polimerizarse mediante la adición de agentes oxidantes adecuados, como por ejemplo persulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (García 2012).

3.2 Método SOL-GEL:

Es un método que conduce a la formación de óxidos mediante reacciones inorgánicas de polimerización y posee 4 etapas características: hidrólisis, policondensación, secado y descomposición térmica (García 2012, Gupta y col., 2012). Una de las aplicaciones más importantes de este método de síntesis es la producción de películas delgadas de alta calidad. Debido a que todo el proceso sucede en condiciones ambientales, se tiene mayor homogeneidad, facilidad en obtener materiales con varios componentes y posibilidad de manejar el tamaño de la partícula, así como su forma y distribución (Regalado 2010). Sin embargo, involucra una suspensión coloidal de partículas donde el precursor puede ser un metal alcóxido como un aluminato, titanato, borato, silicato, tiosulfato, el cual puede ser costoso e insoluble debido a la rápida hidrólisis que se produce al entrar en contacto con el agua y el aire (Aguilar 2017, Mosquera y col., 2015).

3.3 Descomposición térmica:

También conocida como termólisis, es otra técnica utilizada para la descomposición de compuestos de complejos metálicos para formar óxidos metálicos. Este método se utiliza principalmente para la síntesis de óxido metálico como partícula de núcleo en presencia de aire u oxígeno. La reacción asociada es normalmente de naturaleza endotérmica. Este método es más común para la síntesis de

óxidos de metales de transición, ya que solo es aplicable a complejos metálicos estables. En el caso de los compuestos organometálicos, es otro método adecuado para la síntesis de BMNPs especialmente para la síntesis de partículas del núcleo. En este método, los compuestos organometálicos se descomponen para dar metales a alta temperatura en presencia de un surfactante en medio no acuoso, en este caso los surfactantes actúan como medio dispersante para controlar el tamaño de partícula (Ghosh y col., 2012, Sharma y col., 2017).

3.4 Sonoquímica:

Este método es empleado comúnmente cuando se requiere mejorar la velocidad de reacción, descomposición y dispersión de las partículas en el disolvente, manteniendo la temperatura y el pH constante. Mayormente emplean la radiación ultrasónica en un rango de frecuencia de 20 KHz a 1 MHz, ésta radiación, acelera la reacción debido a las cavidades localizadas que se forman y finaliza en un corto tiempo, así estas cavidades actúan como micro reactores para la reacción que se produce, debidas a efectos mecánicos (García 2012).

3.5 Ablación láser:

Este método conocido como Ablación Láser en Medio Líquido (PLAL), se lleva a cabo mediante el empleo de un blanco sólido el cual es sumergido en un medio líquido enfocado por un haz láser, a través del líquido hasta la superficie del blanco. La ablación láser en una interfase sólido-líquido, fue reportada primero por Patil y colaboradores en 1987, quienes emplearon un láser pulsado para hacer ablación sobre un blanco de hierro puro en agua para formar óxidos de hierro con fases metaestables (Cruz 2018).

3.6 Electrodeposición:

La formación de la coraza de las nanopartículas con polímeros cargados o materiales inorgánicos puede llevarse a cabo por el método de electrodeposición. El impulso eléctrico se varía como una onda cuadrada en general, en donde los depósitos de metal ocurren durante el ciclo negativo mientras que los depósitos de polímero ocurren durante el ciclo positivo. Esto proporciona un control sobre el tamaño de las nanopartículas. Por lo tanto, el modo de operación es la galvanización, la deposición se produce en uno de los electrodos. El material de la matriz de las nanopartículas puede ser el electrodo o el medio electrolítico (García 2012).

3.7 Deposición a vacío:

Esta técnica de obtención consiste en la evaporación de un sólido metálico seguido por una condensación rápida para

formar agregados de átomos de tamaño del orden de nanómetros a partir de los cuales se pueden formar polvos metálicos. Este método tiene como principal ventaja el control en el tamaño y morfología de las nanopartículas (Reyes 2012).

3.8 Método Poliol:

Es un método desarrollado para preparar nanopartículas metálicas monodispersas sin la presencia de atmósfera inerte, utilizando un solvente como alcohol, que es generalmente un diol, que no sólo actúa como disolvente o medio de reacción para minimizar la oxidación de la superficie del metal, sino también como agente reductor. En este proceso, el precursor metálico suspendido en el poliol es calentado hasta la temperatura de ebullición del mismo. Durante la reacción, el precursor se disuelve, formando un intermedio que es reducido para generar las NPs. Los polioles o polialcoholes son alcoholes polihídricos con varios grupos hidroxilo. Los disolventes utilizados es este método, pueden ser por ejemplo, etilenglicol (EG), 1,2-propilenglicol o 1,5-pentanodiol, los cuales además, desempeñan la función de agente reductor y estabilizante, previniendo la aglomeración de las NPs (Sánchez 2017, Reyes 2012).

3.9 Síntesis solvotermal:

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de "síntesis hidrotermal"; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos) (Zanella 2012).

3.10 Método por micelas inversas:

La técnica de las reacciones químicas en microemulsiones para producir nanopartículas tiene ya 20 años de historia, pero los mecanismos para controlar el tamaño final y la distribución del tamaño aún no se conocen bien. El conocimiento del mecanismo es un paso crucial para ampliar las aplicaciones potenciales de esta técnica. Las microemulsiones de agua en aceite se han empleado con éxito para obtener una variedad de nanopartículas de diferentes tamaños y formas, incluyendo metales, sílice y otros óxidos, polímeros, semiconductores, superconductores y partículas con una estructura de tipo núcleo-coraza (Kickelbick y col., 2004, Rodríguez y col., 2017).

Las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables, compuestos de dos líquidos inmiscibles (usualmente, agua y aceite) y un surfactante. Contrariamente a las macroemulsiones, las microemulsiones son sistemas monofásicos, generalmente transparentes o translúcidos, de baja viscosidad, que contienen microdominios deformables de agua y de aceite separadas por una película delgada y fluctuante de surfactante (Salager 2001). Estos sistemas pueden considerarse verdaderos nanoreactores debido a la capacidad que tienen de disolver agua y diferentes solutos polares en su interior y a la gran versatilidad que presentan (Orellano y col., 2015). En principio se asumió que podrían emplearse para controlar el tamaño final de las NPs, sin embargo, estudios recientes han demostrado que además de controlar el tamaño de la gota, existen otros parámetros que también juegan un papel importante en la distribución de tamaño final (Malik 2012). Ya que, tienen la capacidad distintiva de modular las propiedades de las NPs como la morfología, geometría, propiedades de la superficie (actividad y selectividad), área, estabilidad y homogeneidad de las partículas formadas. Son un método único para regular la cinética de la formación y crecimiento de las NPs (controlado por estabilización termodinámica con moléculas de surfactante) al alterar las propiedades fisicoquímicas de la microemulsión (Kanwar y col., 2018).

Se han empleado diferentes variaciones de este método para preparar nanopartículas (Barroso y col., 2013, Chung y col., 2014, Hossain y col., 2012, Malik y col., 2012, Sachdev y col., 2017, Lu y col., 2016, Ström y col., 2018). Como, por ejemplo, el agente reductor puede ser introducido en forma de solución en una microemulsión que contiene el precursor metálico en la fase dispersa (Sachdev y col., 2017), ser añadido directamente a la microemulsión como un sólido, líquido o gas (López y col., 1993) o ser agregado mediante otra microemulsión idéntica (Chung y col., 2014, Lu y col., 2016, Ström y col., 2018). Después de la mezcla, el intercambio micelar toma lugar durante la colisión de las gotas. Este proceso es fundamental para la síntesis de las NPs (Eastoe y col., 2006, López y col., 1993) y puede ocurrir en el orden de la escala de tiempo de milisegundos a microsegundos. De esto, se puede inferir que la microemulsión puede actuar como un eficiente "nanoreactor" o excelente sitio de reacción, lo que puede facilitar la síntesis de diversos tipos de NPs gracias a su dinamismo (Orellano y col., 2015)

En general, los procesos de nucleación y crecimiento de los nanomateriales bimetálicos pueden ser fácilmente controlados ajustando los parámetros de reacción, como son la concentración de los reactantes, la relación molar entre los precursores, surfactantes, la temperatura y el tiempo de reacción. Sin embargo, en algunos casos no es fácil coordinar la nucleación y el crecimiento de los dos distintos metales debido a sus características termodinámicas y cinéticas diferentes bajo las mismas condiciones de reacción

(Banadaki y col., 2014). En la Tabla 1, se destacan los métodos comúnmente empleados en la síntesis de nanopartículas bimetálicas.

Tabla 1. Métodos usados en la síntesis de nanopartículas bimetálicas.

Tipo	Método	Ref. (año)
Fe-Ag	Precipitación química	Carroll y col. 2010
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	SOL-GEL Ultrasonido	Álvarez y Plucinskib 2010
SiO ₂ -TiO ₂	SOL-GEL	Regalado 2010
Ag-PNIPAM/PFV	Autoensamblaje	Tang y col. 2011
Ag-Fe	Sonoquímica	Srivastava y Sushma 2012
Ag-Cu	Microemulsión	Hossain y col. 2012
Si-Ag	Poliol	Vallejo 2012
Au-Ag	Ablación Láser	Moctezuma 2013
Au-Ag	Descomposición térmica	Crespo 2013
Fe-Au	Microemulsión	Chung y Shih 2014
Fe-Ag	Precipitación química	Baltazar y col. 2014
Fe ₃ O ₄ -quitosan/Ag	Precipitación química y microemulsión	Ramalingam y col. 2015
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ /Ag	Microondas y microemulsión reversa	Lu y col. 2016
Fe ₃ O ₄ -Pd	Precipitación	Xia y col. 2016
Fe ₃ O ₄ -Au/Pd	Microemulsión	Sachdev y col. 2017
Au-Fe ₂ O ₃	Microemulsión	Sachdev y col. 2017
ZnO-Ag	Microemulsión	Rodríguez y Cancino 2017
CoFe ₂ O ₄ -Ag	Descomposición térmica	Hara y col. 2018
Pd-Ag	Microemulsión	Ström y col. 2018
Pd-Ru	Precipitación química	Omajali y col. 2019

4 Propiedades de las nanopartículas bimetálicas.

La singularidad de las propiedades que presentan las BMNPs resulta del confinamiento cuántico de los electrones en el interior del material, y a los efectos de superficie, causado por la rotura de la simetría de la estructura cristalina en los límites de las partículas (Duan y col., 2013). Entre todos los materiales metálicos, los metales nobles y magnéticos, son dos de los grupos más destacados (Srinoy y col., 2018) y la combinación de los mismos conduce a una anisotropía magnética alta, así como a una magnetización y coercitividad de alta saturación.

La propiedad magnética depende fuertemente de la interacción inter e intrapartícula, que puede ser controlada por el tipo de elemento, su relación, distribución y geometría. Por su parte, algunos metales como cobre, plata y oro, presentan una intensa banda de absorción en el rango visible, propiedad que se conoce como resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) (Freidericci 2013, Omajali y col., 2019, Xia y col., 2016). La forma y la posición de la banda de absorción dependen fuertemente del tamaño de la nanopartícula (Srivastava y col., 2012, Srinoi y col., 2018), de su forma y de la constante dieléctrica del medio que rodea a la partícula, por lo que la banda de absorción de las BMNPs se verá afectada por el tipo de metales constituyentes, la composición elemental de las partículas y el arreglo atómico (Agilar 2017, Ghosh y col., 2012, Kickelbick y col., 2004).

En el campo de la catálisis, el objetivo principal de combinar dos metales es generar una mejor actividad catalítica y evitar el envenenamiento de la superficie del catalizador. Por ejemplo, se ha reportado que la adición de Cu en catalizadores de Pt (Pt-Cu/Al₂O₃) previene la formación de coque en la reacción de deshidrogenación de propano (Han, y col., 2014), además, esta adición inhibe la adsorción de las moléculas de propileno, aumenta la barrera de energía de la ruptura del enlace C-C y suprime la formación de CH₄. Los catalizadores bimetalicos son ampliamente utilizados en reacciones de oxidación como lo son: la oxidación de glucosa (Zhang y col., 2011), CO (Han y col., 2014), tolueno (Hosseini y col., 2012); a su vez son empleados en la reducción de O₂ (Yamamoto y col., 2011), reacciones de deshidrogenación como la de propano (Han y col., 2014) e hidrogenación como la de compuestos nitroaromáticos (Wei y col., 2014) entre innumerables ejemplos más.

5 Caracterización de las nanopartículas bimetalicas.

Usualmente se utilizan combinaciones de diferentes técnicas para caracterizar los materiales, en la Tabla 2, se mencionan algunos de los métodos más utilizados en la caracterización de nanomateriales bimetalicos, así como la información que proporcionan para su caracterización.

Tabla 2. Diferentes herramientas y métodos de caracterización para nanopartículas bimetalicas.

Técnica	Propiedad
Microscopía de Trasmisión electrónica (TEM)	Tamaño y forma
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Tamaño y morfología superficial.
Microscopía de fuerza atómica (FAM)	Tamaño, morfología superficial y determinación de la dimensión del núcleo.
Microscopía de efecto de túnel (STM).	
Difracción de rayos X (DRX).	Fases cristalinas.
Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)	Forma, tamaño y estructura interna.
Dispersión de luz dinámica (DLS)	Tamaño de partículas.

Espectroscopía UV-Visible.	Propiedades ópticas (plasmón de superficie).
Espectroscopía Infrarroja (IR)	Identificación de grupos funcionales, composición cuantitativa y cualitativa de los sitios de adsorción en la superficie
Espectroscopía Raman de Superficie Realzada (SERS)	
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Energía de enlace de los electrones, estado de oxidación, composición química de la superficie.
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	Identificación de la naturaleza del ligando que estabiliza las NPs.
Espectroscopía Mössbauer	Estudio de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas.
Análisis termogravimétrico	Determinación de la fracción orgánica de ligando en las NPs.
Reducción a Temperatura Programada (TPR)	Estado de oxidación y reproducibilidad de las especies presentes en la muestra.
Potencial zeta	Tamaño y estabilidad de la dispersión coloidal.

6 Aplicaciones de las nanopartículas bimetalicas.

Tras la síntesis de las BMNPs es necesario que ésta reciba un tratamiento de funcionalización. La funcionalización consiste en la modificación de los elementos de la superficie de las partículas, así como la introducción de grupos funcionales para garantizar su estabilidad, proporcionarles nuevas funciones, como puede ser la de reconocimiento específico de una diana molecular o para aportarle una tarea específica, que actúen como biosensor, distribuyan un fármaco o que permitan fijarse a un determinado tipo celular (Muñoz 2017, Subbiah y col., 2010). Generando de esta manera un material inteligente, material activo o multifuncional, el cual se define como aquel que responde ante un estímulo exterior cambiando sus propiedades o incluso su forma (Chang y col., 2013, Roy y col., 2004, Sharma y col., 2018).

Hay diferentes tipos de estrategias para realizar la funcionalización de las nanopartículas. Una de ellas se denomina funcionalización directa, donde el ligando es bifuncional, es decir, uno de los grupos del ligando interacciona con la superficie de la partícula, mientras que el segundo grupo es el que proporciona la función deseada. Este tipo de síntesis, si bien suele preferirse porque se produce en una misma etapa, tienen el inconveniente que puede producirse impedimento estérico sobre la superficie del material. Otro método se denomina proceso posfuncionalización, en donde, en primer lugar se une a las nanopartículas un agente quelante y, en una etapa posterior el grupo funcional es fijado sobre el mismo. El problema que presenta este método es que requiere que el grupo funcional tenga una gran afinidad con la superficie de la partícula, impidiendo que pueda ser utilizado para formar clústeres independientes de ligando (Muñoz 2017). Una variación de este método es el intercambio de ligando. En este caso, las

partículas poseen un agente surfactante en su superficie y, mediante una mayor afinidad a la superficie por parte del ligando comparada con el surfactante, el ligando funcional desplaza a dicho compuesto y recubre la nanopartícula (Subbiah y col., 2010). La reacción de sustitución o intercambio de ligandos es un método extremadamente versátil e importante para la preparación de nanopartículas funcionalizadas. A su vez, la modificación superficial puede realizarse recubriendo el núcleo con una capa protectora hidrófila estática, tal como derivados de PEG, PVP o Quitosano, que evitan que las macromoléculas interactúen con la nanopartícula, incluso con una baja cobertura superficial para liberar su carga en un sitio específico. Otros estudios han revelado que los PEGylated-QDs escapan al SFM enfatizando la protección de la nanoescala; una oportunidad única para su uso extensivo en animales y humanos (Kumari 2010).

El campo de los materiales inteligentes es amplio y variado, no sólo respecto a la terminología empleada, sino también en referencia a sus aspectos técnicos y aplicaciones. Tales materiales inteligentes pueden hacerse sensibles a diversos parámetros, como la temperatura, pH, luz, fuerza iónica y campos magnéticos (Ballauff y col., 2007, Hoshino y col., 1987, Pelton 2010). Las aplicaciones de estos sistemas van desde varios campos como la separación química, recuperación mejorada de crudo, recuperación del activo de una formulación, biomateriales, biotecnología, catálisis (Brown y col., 1997, Karimi y col., 2016), la liberación controlada de fármacos y la realización de curas basadas en técnicas de detección de células para el tratamiento local de tumores a través de calentamiento de NPs metálicas mediante la técnica de hipertermia (Pankhurst 2003). Ésta última tiene como objetivo, una vez ubicadas las NPs magnéticas dentro de la región tumoral, el calentamiento de la zona mediante la interacción de las NPs con un campo magnético lo que ocasiona la muerte de las células tumorales (Suárez 2011).

En el área de la química sintética, por ejemplo, resulta de gran interés y aplicabilidad la utilización de las NPs de oro o plata como catalizadores, aun cuando el material masivo en origen resulta inerte. Con los objetivos de disminuir la energía de activación de la reacción y de este modo incrementar la velocidad y el rendimiento de los procesos se han empleado sistemas de NPs como catalizadores, observándose que NPs con morfologías poliédricas, con un importante número de átomos localizados en esquinas o bordes, presentaban mayor poder catalítico, lo que relaciona el tipo de morfología con el poder catalítico (Narayana 2005). En la Figura 3, se muestra una ilustración de los posibles campos de aplicación de las nanopartículas bimetálicas funcionalizadas.

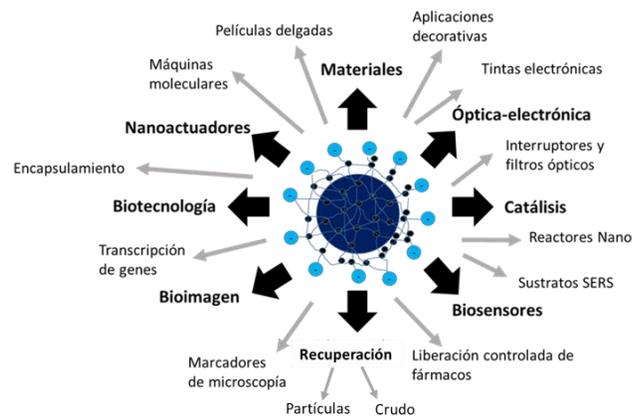


Fig. 3. Principales áreas de aplicación de las nanopartículas bimetálicas con estructura núcleo-coraza.

7 Consideraciones finales.

El creciente interés relacionado con el uso de las BMNPs con estructura núcleo-coraza está asociado a los beneficios que ofrecen en el campo de biomedicina, catálisis, biosensores, biotecnología, recuperación mejorada de crudo, entre otros, debido a su efecto sinérgico. Sin embargo, la síntesis controlada requiere de un mejor entendimiento en la forma de cómo estas interactúan con el medio por lo que es necesario seguir desarrollando estrategias de preparación de estos materiales. En relación a ello, el control sobre las características estructurales del sistema resulta de fundamental interés para definir las propiedades y consiguientes aplicaciones de estos sistemas nanoestructurados.

Referencias

- Agilar A, 2017, Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones, *Mundo Nano*, Vol. 10, Nº 19, 72-92.
- Álvarez A, Plucinskib P, 2010, Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in wáter, *Applied catalysis B: Environmental*, Vol. 100.
- Ballauff M, Lu Y, 2007, "Smart" nanoparticles: Preparation, characterization and applications, *Polymer*, Vol. 48: 1815-1823.
- Baltazar A, Esparza R, Pérez R, Rosas P, 2014, Structural Characterization of Fe-Ag Bimetallic Nanoparticles Synthesized by Chemical Reduction, *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, Vol. 4, Nº 3, 263-269.
- Banadaki A, Kajbafvala A, 2014, Recent advances in facile synthesis of bimetallic nanostructures: An overview, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014, 1-28.
- Barroso F, Tojo C, 2013, Designing Bimetallic Nanoparticle Structures Prepared from Microemulsions, *J. Phys. Chem*, Vol. 117, 17801-17813.

- Brown L, Hutchison J, 1997, Convenient Preparation of Stable, Narrow-Dispersity, Gold Nanocrystals by Ligand Exchange Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 119, N° 50, 12384–12385.
- Carroll K, Hudgins D, Spurgeon S, Kemner K, Mishra B, Boyanov M, Brown L, Taheri M, Carpenter E, 2010, One-Pot Aqueous Synthesis of Fe and Ag Core/Shell Nanoparticles, *Chem. Mater*, Vol. 22, 6291–6296.
- Chang B, Chen D, Wang Y, Chen Y, Jiao Y, Sha X, Yang W, 2013, Bioresponsive Controlled Drug Release Based on Mesoporous Silica Nanoparticles Coated with Reductively Sheddable Polymer Shell, *Chem. Mater*, Vol. 25, 574–585.
- Cho S, Idrobo J, Olamit J, Liu K, Browning N, 2005, *Chem. Mater*, Vol. 17.
- Chung J, Shih H, 2014, Preparation of Multifunctional Fe-Au Core-Shell Nanoparticles with Surface Grafting as a Potential Treatment for Magnetic Hyperthermia, *Materials*, ISSN 1996-1944.
- Crespo J, 2013, Síntesis de Estructuras Metálicas de Au y Ag a Partir de Precursores Organometálicos: Propiedades Plasmónicas y Catalíticas, Tesis Doctoral, Universidad de la Rioja.
- Cruz J, 2018, Síntesis de nanopartículas bimetalicas mediante ablación láser pulsado y sus recubrimientos por deposición electroforética, Tesis de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Duan S, Wang R, 2013, Bimetallic nanostructures with magnetic and noble metals and their physicochemical applications, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, Núm. 2, 113–126.
- Eastoe J, Hollamby M, Hudson L, 2006, Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 128–130, 5–15.
- Freidericci M, 2013, Nanopartículas Au y Pd: Síntesis, Funcionalización, Caracterización y Aplicaciones Catalíticas, Tesis de Doctorado, Universitat de Barcelona.
- García E, 2012, Caracterización y análisis de recubrimientos poliméricos en nanopartículas mediante técnicas convencionales de microscopía electrónica de transmisión (CTEM Y STEM), Tesis de especialización, Centro de investigación en química aplicada.
- Ghosh R, Paria S, 2012, Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications, *Chemical Review*, 112, 2373–2433.
- Gómez F, 2013, Síntesis de Complejos y Estabilización de Nanopartículas de Pd con Ligandos Híbridos Pirazólicos, Carbenos y su Aplicación en Catálisis, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona.
- Gómez M, 2018, Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde, *Repertorio de Medicina y Cirugía*, Vol. 27, N° 2, 75–80.
- Gupta S, Tripathi M, 2012, A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route, *Central European Journal of Chemistry*, Vol. 10, N° 2, 279–294.
- Haider A Kang I, 2015, Preparation of silver nanoparticles and their industrial and biomedical applications: A comprehensive review, *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 3, 1–16.
- Han Z, Li S, Jiang F, Wang T, Ma X, Gong J, 2014, Propane dehydrogenation over Pt–Cu bimetallic catalysts: The nature of coke deposition and the role of copper, *Nanoscale*, Vol. 6, N° 17, 10000–10008.
- Hara S, Aisu J, Kato M, Aono T, Sugawa K, Takase K, Otsuki J, Shimizu S, Ikake H, 2018, One-pot synthesis of monodisperse CoFe₂O₄-Ag core-shell nanoparticles and their characterization, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 13, N° 176.
- Harikumar K, Ghosh K, Rao S, 1997, X-ray photoelectron spectroscopic investigations of Cu–Ni, Au–Ag, Ni–Pd, and Cu–Pd bimetallic clusters, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 101, N° 4, 536–540.
- Hoshino F, Fugimoto T, Kawaguchi H, Ohtsuka Y, 1987, N-Substituted Acrylamide-Styrene Copolymer Latices II. Polymerization Behavior and Thermosensitive Stability of Latices, *Polymer Journal*, Vol. 19, 241–247.
- Hossain S, Fateama U, Mollah Y, Rahman M, Hassan A, 2012, Microemulsions As Nanoreactors For Preparation Of Nanoparticles With Antibacterial Activity, *Journal of Bangladesh Chemical Society*, Vol. 25, N° 1, 71–79.
- Hosseini M, Barakat T, Cousin R, Aboukaïs A, So BL, De Weireld G, Siffert S, 2012, Catalytic performance of core-shell and alloy Pd–Au nanoparticles for total oxidation of voc: The effect of metal deposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 111–112, 218–224.
- Kanwar R, Rathee J, Tanaji M, 2018, Microemulsions as Nanotemplates: A Soft and Versatile Approach, *IntechOpen*.
- Karimi M, Ghasemi A, Sahandi P, Rahighi R, Moosavi S, Mirshekari H, Amiri M, Shafaei Z, Aslani A, Bozorgomid M, Ghosh D, Beyzavi A, Vaseghi A, Aref A, Haghani L, Bahrami S, Hamblin MR, 2016, Smart micro/nanoparticles in stimulus-responsive drug/gene delivery systems, Vol. 7, N° 5.
- Kickelbick G, Liz-Marzán L, 2004, Core-shell Nanoparticles, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, 199–220.
- Kumari A, Yadav S, Yadav S, 2010, Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems, *Colloids Surf, B Biointerfaces*, Vol. 75, N° 1, 1–18.
- López A, Rivas J, 1993, Chemical reactions in microemulsions: a powerful method to obtain ultrafine particles, *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 158, 446–451.
- Lu C, Puig T, Obradors X, Ricart S, Ros J, 2016, Ultra-fast microwave-assisted reverse microemulsion synthesis of Fe₂O₃-SiO₂ core-shell nanoparticles as a highly recyclable silver nanoparticle catalytic platform in the reduction of 4-nitroaniline, *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 6, 88762–88769.
- Malik M, Wani M, Hashim M, 2012, Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic

- nanomaterials, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 5, 397–417.
- Mallin M, Murphy C, 2002, Solution–phase synthesis of sub–10nm Au–Ag alloy Nanoparticles, *Nano Letters*, Vol. 2, Nº 11, 1235–1237.
- McNamara K, Tofail S, 2015, Nanosystems: The use of nanoalloys, metallic, bimetallic, and magnetic nanoparticles in biomedical applications, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, Nº 42, 27981–27995.
- Moctezuma A, 2013, Modificación del tamaño y de la forma de nanopartículas metálicas y bimetálicas de oro y plata inducidas por láser, obtenidas mediante un método biológico, Tesis de Maestría en Ciencias de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México.
- Mosquera E, Rosas N, Debut A, Guerrero V, 2015, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel, *Revista Politécnica*, Vol. 35, Nº 3.
- Muñoz J, 2017, Nanopartículas bimagnéticas con aplicación en biomedicina, Tesis de Maestría, Universidad Internacional de Andalucía.
- Narayanan R, El-Sayed M, 2005, *J Phys. Chem. B* 109, 12663–12676.
- Nasrabadi H, Abbasi E, Davaran S, Kouhi M, Akbarzadeh A, 2014, Bimetallic nanoparticles: Preparation, properties, and biomedical applications, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, Vol. 44, Nº 1, 376–380.
- Nasrabadi H, Abbasi E, Davaran S, Kouhi M, Akbarzadeh A, 2014, Bimetallic nanoparticles: Preparation, properties, and biomedical applications, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, Vol. 44, Nº 1, 376–380.
- Omajali J, Gomez J, Mikheenko I, Sharma S, Kayode B, Al-Duri B, Banerjee D, Walker M, Merroun M, Macaskie L, 2019, Novel catalytically active Pd/Ru bimetallic nanoparticles synthesized by *Bacillus benzeovorans*. *Scientific Reports*, Vol. 9, Nº 4715.
- Orellano M, Bresler M, Porporatto C, Silber J, Correa N, Falcone R, 2015, Micelas inversas como versátiles nanoreactores aplicados a la síntesis de nanopartículas de quitosano para su uso en tratamiento de mastitis bovina, Congreso, XX Simposio Nacional de Química Orgánica.
- Pankhurst J, Jones S, Dobson J, 2003, *J. Phys. D: Appl. Phys* 36, R167.
- Pelton R, 2010, Temperature-sensitive aqueous microgels. *Adv Colloid Interface Sci*, Vol. 85, 1–33.
- Pescador J, 2006, Nanopartículas Bimetálicas de Au-Ag: Síntesis, Caracterización y su Aplicación para el Transporte Térmico, Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional.
- Ramalingam B, Khan M, Mondal B, Mandal A, Das S, 2015, Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Decorated Magnetic-Chitosan Microsphere for Efficient Removal of Dyes and Microbial Contaminants, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
- Regalado R, 2010, Materiales SiO₂-TiO₂ sintetizados mediante Sol-Gel, Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo.
- Renzas J, 2011, Rh1–xPdx nanoparticle composition dependence in CO oxidation by oxygen: Catalytic activity enhancement in bimetallic systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, Nº 7, 2556–2562. 2011.
- Reyes P, 2012, Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y óxido de cobre y su incorporación en una matriz polimérica y el estudio de sus propiedades antibacterianas, Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada.
- Rodríguez L, Cancino M, 2017, Estudio de las propiedades antimicrobianas de nanopartículas de ZnO y ZnO-Ag sintetizadas por el método de reacción en microemulsión, Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.
- Roy I, Sharma S, Gupta M, 2004, Smart biocatalysts: Design and applications, *Adv Biochem Eng Biotechnol*, Vol. 86, 159–189.
- Sachdev S, Maugi R, Woolley J, Kirk C, Zhou Z, Christie S, Platt M, 2017, Synthesis of Gold Nanoparticles using the Interface of an Emulsion Droplet, *Langmuir*.
- Salager J, Antón S, Anderez J, Aubry J, 2001, Formulación de microemulsiones por el método HLD, *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. Génie des Procédés, artículo J2 157, 1–20.
- Sánchez M, 2017, Nanopartículas de plata: preparación, caracterización y propiedades con aplicación en inocuidad de los alimentos, Trabajo de fin de Máster, Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Sharma D, Mustansar Ch., 2018, Smart nanomaterials in pharmaceutical analysis, Review, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Sharma G, Kumar A, Sharma S, Nauhada M, Prakash R, Alothman Z, Tessema G, 2017, Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review, *Journal of King Saud University – Science*, Vol. 31, Nº 2, 257–269.
- Somorjai G, Tao F, Park J, 2008, Nanoscience revolution: Merging of colloid science, catalysis and nanoelectronics, *Topics in Catalysis*, Vol. 47, Nº 1, 1–14. 2008.
- Srinoi P, Chen Y, Vittur V, Marquez M, Randall T, 2018, Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications, *Appl. Sci.* Vol. 8, Núm. 1106.
- Srivastava C, Sushma L, 2012, Compositionally Graded Microstructure for Ag-Fe Nanoparticles, *Nano-Micro Lett*, Vol. 4, Nº 3, 172–175.
- Ström L, Ström H, Carlsson P, Skoglundh M, Härelind H, 2018, Catalytically active Pd-Ag alloy nanoparticles synthesized in microemulsion template, *Langmuir*, Vol. 34, Nº 33, 9754–9761.
- Suárez A, 2011, Síntesis y funcionalización de ligandos poliméricos para su empleo en la fabricación, estabilización y autoorganización de sistemas de nanopartículas, Tesis de doctorado, Universidad de Santiago de Compostela.
- Subbiah R, Veerapandian M, Yun K, 2010, Nanoparticles: functionalization and multifunctional applications in

- biomedical sciences, *Curr Med Chem*, Vol. 17, N° 36: 4559-4577.
- Tang F, Ma N, Wang X, He F, Li L, 2011, Hybrid conjugated polymer-Ag-PNIPAM fluorescent nanoparticles with metal-enhanced fluorescence, *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, 16943.
- Toshima N, Yonezawa T, 1998. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, Vol. 22, N° 11, 1179-1201.
- Vallejo S, 2012, Síntesis de nanopartículas de Ag-Si a través de un método organometálico, Tesis de Maestría, Universidad de la Rioja.
- Wei Y, Zhao Z, Liu J, Liu S, 2014, Multifunctional catalysts of three-dimensionally ordered macroporous oxide-supported Au-Pt core-shell nanoparticles with high catalytic activity and stability for soot oxidation, *Journal of Catalysis*, Vol. 317, 62-74.
- Xia Q, Fu S, Ren G, Chai F, Jiang J, Qu F, 2016, Fabrication of magnetic bimetallic Fe₃O₄-Au-Pd hybrid nanoparticles with recyclable and efficient catalytic properties, *RSC Advances*, Vol. 6, Núm. 60, 55248-55256.
- Yamamoto T, Kageyama S, Seino S, Nitani H, 2011, Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu/C bimetallic nanoparticles synthesized by a radiolytic process, *Applied Catalysis A: General*, vol. 396, N° 1-2, 68-75.
- Zanella R, 2012, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, *Mundo Nano*, Vol. 5, N° 1.
- Zhang H, Okuni J, Toshima N, 2011, One-pot synthesis of Ag-Au bimetallic nanoparticles with Au shell and their high catalytic activity for aerobic glucose oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 354, N° 1, 131-138.

Recibido: 03 de junio de 2019

Aceptado: 10 de septiembre de 2019

Pereira, Juan: Dr. en Ciencias Aplicadas. Director del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Profesor Titular Universidad de Carabobo (Carabobo-Venezuela) y consultor industrial en fenómenos interfaciales.

Guasamucare, Rossannie: Lic. En Química. Estudiante del Doctorado en Química Tecnológica en el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Universidad de Carabobo (Carabobo-Venezuela). Correo electrónico: rossannieg@gmail.com.

Arizaga, Livia: Dra. en Química y Química en Materiales. Perteneciente a la Cátedra de Química Inorgánica. Profesor adjunto grado 3, Universidad de la República (Montevideo-Uruguay). Correo electrónico: larizaga@fq.edu.uy.