

ENERGÍA

- Fotosíntesis artificial y nanocatalizadores en la producción de energía
- Nanotecnología y cambio del paradigma energético en México
- Retos energéticos y medioambientales: colaboración España-Japón



REVISTA INTERDISCIPLINARIA EN

Nanociencias y Nanotecnología

Vol. 8, No. 15, julio-diciembre, 2015

www.mundonano.unam.mx

DIRECTORIO

Universidad
Nacional
Autónoma
de México

Dr. José Narro Robles
Rector
Dr. Eduardo Bárzana García
Secretario General
Dr. Carlos Arámburo de la Hoz
Coordinador de la Investigación Científica
Dra. Estela Morales Campos
Coordinadora de Humanidades

Mtro. Juan Manuel Romero Ortega
Coordinador de Innovación y Desarrollo
Dra. Norma Blazquez Graf
Directora CEIICH
Dr. Oscar Edel Contreras López
Director CNYN
Dr. Rodolfo Zanella Specia
Director CCADET

Mundo Nano • <http://www.mundonano.unam.mx>

Editores

Dr. Gian Carlo Delgado Ramos • giandelgado@unam.mx • Dr. Rodolfo Zanella Specia • rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx
Dr. Fernando Rojas Íñiguez • frojas@cnyun.unam.mx

Editor Asociado

M. en C. Mario Rogelio López Torres • mrlt@unam.mx

COMITÉ EDITORIAL

Física (teoría)

Dr. Sergio Ulloa
• ulloa@ohio.edu
*Departamento de Física y Astronomía,
Universidad de Ohio. Estados Unidos*
Dr. Luis Mochán Backal
• mochan@em.fis.unam.mx
Instituto de Ciencias Físicas, UNAM. México
Dr. Noboru Takeuchi Tan
• takeuchi@cnyun.unam.mx
*Centro de Nanociencias y Nanotecnología,
UNAM*

Física (experimental)

Dr. Isaac Hernández Calderón
• Isaac.Hernandez@fis.cinvestav.mx
Departamento de Física, Cinvestav. México

Ingeniería

Dr. Sergio Alcocer Martínez de Castro
• SAlcocerM@iingen.unam.mx
Instituto de Ingeniería, UNAM. México

Microscopía

Dr. Miguel José Yacamán
• miguelyacamán@utsa.edu
*Departamento de Ingeniería Química,
Universidad de Texas en Austin, Estados Unidos*

Catálisis

Dr. Sergio Fuentes Moyado
• fuentes@cnyun.unam.mx
*Centro de Nanociencias y Nanotecnología,
UNAM. México*
Dr. Rodolfo Zanella Specia
• rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx
*Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo
Tecnológico, UNAM. México*
Dra. Gabriela Díaz Guerrero
• diaz@fisica.unam.mx
Instituto de Física, UNAM. México

Materiales

Dr. José Saniger Blesa
• jose.saniger@ccadet.unam.mx
*Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo
Tecnológico, UNAM. México*
Dr. Roberto Escudero Derať
• escu@unam.mx
*Instituto de Investigaciones en Materiales,
UNAM. México*

Ciencia, tecnología y género

Dra. Norma Blazquez Graf
• blazquez@unam.mx
*Centro de Investigaciones Interdisciplinarias
en Ciencias y Humanidades, UNAM. México*
Filosofía de la ciencia
Dr. León Olivé Morett
• olive@unam.mx

*Instituto de Investigaciones Filosóficas,
UNAM. México*
Complejidad de las ciencias
Dr. José Antonio Amozurrutia
• amoz@labcomplex.net

*Centro de Investigaciones Interdisciplinarias
en Ciencias y Humanidades, UNAM. México*
Dr. Ricardo Mansilla Corona
• mansy@unam.mx
*Centro de Investigaciones Interdisciplinarias
en Ciencias y Humanidades, UNAM. México*

Aspectos éticos, sociales y ambientales de la nanociencia y la nanotecnología

Dra. Fern Wickson
GenØk Center for Biosafety, Tromsø, Noruega
Dr. Roger Strand
• roger.strand@svt.uib.no
*Centro para el Estudio de las Ciencias y las
Humanidades, Universidad de Bergen. Noruega*
Dr. Pedro Serena Domingo
*Instituto de Ciencia de Materiales
de Madrid-CSIC. España*

Medio ambiente, ciencia y tecnología

Dra. Elena Álvarez-Buyllá
• eabuylla@gmail.com
Instituto de Ecología, UNAM. México
Ciencia, tecnología y sociedad
Dr. Louis Lemkow
• Louis.Lemkow@uab.es

*Instituto de Ciencia y Tecnología Ambiental,
Universidad Autónoma de Barcelona. España*
Dra. Sofia Liberman Shkolnikoff
Psicología-UNAM, México

Dr. Paulo Martins
• marpaulo@ipt.br
*Instituto de Pesquisas Tecnológicas do
Estado de São Paulo, Brasil*
Mtra. Kamilla Kjolberg
• kamilla.kjolberg@svt.uib.no
*Centro para el Estudio de las Ciencias y
las Humanidades, Universidad de Bergen.
Noruega*

Dr. Simone Arnaldi
• simonearnaldi@gmail.com
CIGA-Universidad de Padova, Italia
Divulgación

Dra. Julia Tagüena Parga
CIE-UNAM, México
Dr. Aquiles Negrete Yankelevich
*Centro de Investigaciones Interdisciplinarias
en Ciencias y Humanidades, UNAM. México*
Dr. Joaquín Tutor Sánchez
*ETSI-ICAI, Universidad Pontificia Comillas,
España*

Cuidado de la edición: Concepción Alida
Casale Núñez, CEIICH, UNAM
Isauro Uribe Pineda, CEIICH, UNAM

**Formación y administración de Open
Journal Systems:** Arturo Villegas Rodríguez,
CEIICH, UNAM



Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, Vol. 8, No. 15, julio-diciembre 2015, es una publicación semestral electrónica, editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D.F., a través del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, el Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades y el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Torre II de Humanidades 4º piso, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D.F., <http://www.mundonano.unam.mx>, mundonanonam@gmail.com. Editores responsables: Gian Carlo Delgado Ramos, Rodolfo Zanella Specia y Fernando Rojas Íñiguez. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2015-062512122500-203, otorgado por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISSN en trámite. Responsable de la última actualización de este número: Arturo Villegas Rodríguez, Torre II de Humanidades 5º piso, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D.F. Fecha de la última actualización: 11 de diciembre de 2015. Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura de los editores. Prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin la previa autorización por escrito de los editores responsables.

CONTENIDO

Vol. 8, No. 15, julio-diciembre, 2015

4 EDITORIAL

ARTÍCULOS

- 6 La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles
Celina E. Barrios, Elim Albiter, Rodolfo Zanella
- 22 La resolución de retos energéticos y medioambientales mediante la nanotecnología: la experiencia de colaboración entre España y Japón
Estrella Fernández y Pedro A. Serena
- 45 Nanocatalizadores para la producción de energías limpias
Trino A. Zepeda, J. Noé Díaz De León, Gabriel Alonso-Núñez, Oscar Olvera, Sergio Fuentes
- 53 Nanopartículas catalíticas... ¿polvo mágico?
María del Rocío Redón de la Fuente
- 91 Dispositivos nanofotónicos: enfocar y concentrar la luz a escalas nanométricas
Rafael Salas-Montiel y Sylvain Blaize
- 96 Las nanopartículas de oro de 20 nm inhiben la proliferación e invasión de células de carcinoma mamario humano MCF7, *in vivo*
Roberto Lazzarini, Omar Alcántar-Ramírez, Ricardo Jaime-Cruz, Esbeydy García-Monterrubio, María Concepción Gutiérrez-Ruiz, Luis Enrique Gómez-Quiroz

REPORTAJE

- 108 Nanotecnología y el cambio del paradigma energético
Elena León Magaña

NOTICIAS

- 121 Láser de espectro blanco para las nuevas tecnologías de iluminación y la transmisión de datos (LiFi)
- 122 Baterías que no se descargan gracias al uso de nanomateriales
- 123 Concreto que reduce el cambio climático

- 124 Nuevo proceso de sinterizado fotónico podría impactar la industria de las celdas fotovoltaicas y los electrónicos flexibles
- 125 Contactos de metal nanoestructurados para mejorar la eficiencia de celdas fotovoltaicas
- 126 Industria de la nanotecnología en México
- 126 Transistor de una sola molécula
- 127 Motor de ADN más rápido para el posible diagnóstico de enfermedades
- 128 Uso de microondas para un mejor desempeño de materiales que limpian aguas residuales
- 129 Implante para tratar el Parkinson
- 129 Nanosistema para proteger alimentos
- 130 Materiales avanza en tareas de ciencia y tecnología
- 130 Experiencia académica excepcional en nanociencias
- 130 Biosensores ópticos con nanomateriales
- 131 Desarrollo de sistemas para construir microlaboratorio
- 131 Compuesto metálico de aluminio más resistente

LIBROS

- 132 *Nanotechnology for the energy challenge.* Javier García-Martínez (ed.) Wiley-VCH. 2013
- 133 *Energy efficiency and renewable energy through nanotechnology.* Ling Zang. Springer. 2011
- 133 *El oficio científico.* Sofía Liberman y Kurt Bernardo Wolf. ADN Editores / Academia Mexicana de Ciencias de Morelos. 2015
- 134 Libros de divulgación de la nanociencia y la nanotecnología para niños en lenguas indígenas publicados en 2015. Noboru Takeuchi. Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM

135 EVENTOS

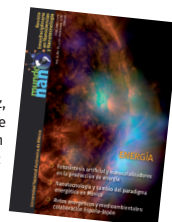
138 INSTRUCTIVO PARA AUTORES

Correspondencia:

Mundo Nano

Centro de Investigaciones Interdisciplinarias
en Ciencias y Humanidades
Torre II de Humanidades, 4º piso
Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., México.
Correo-e: mundonanounam@gmail.com

Diseño de Amanali María Cornejo Vázquez,
basado en la imagen de las emisiones de
rayos-X del Sol, obtenida por la misión
del satélite NuSTAR (Nuclear Spectroscopic
Telescope Array). NASA/JPL-Caltech/GSFC.
<<http://www.jpl.nasa.gov/spacemages/details.php?id=PIA18906>>



Editorial

Dos riesgos ambientales importantes que enfrenta la humanidad hoy en día son la contaminación del aire y el calentamiento global y ambos tienen una liga directa con la sobredependencia de los combustibles fósiles como fuentes de energía. Durante 2014, el consumo se estimó en alrededor de 90 millones de barriles de petróleo al día, de los cuales una gran proporción es consumida por las economías desarrolladas y países emergentes como China, India, Rusia y Brasil.

El incremento en el consumo de combustibles fósiles y la preocupación cada vez mayor por los efectos del cambio climático están motivando el desarrollo de nuevas fuentes de energía económicamente viables como alternativas al uso de combustibles fósiles. En ese sentido, la nanotecnología está siendo reconocida como una de las aproximaciones efectivas para resolver algunos de los problemas relacionados con la producción, captura, conversión, uso, almacenamiento y/o liberación de energía. *Mundo Nano* dedica este número a algunas de las aportaciones que la nanociencia y la nanotecnología pueden realizar en el tema de producción de energía.

Uno de los artículos discute el proceso de fotosíntesis artificial, que involucra dos reacciones complejas: la separación de la molécula de agua para producir hidrógeno y la reducción de la molécula de CO_2 con hidrógeno, para producir hidrocarburos ligeros o alcoholes. La fotosíntesis utiliza la nanotecnología a través de fotocatalizadores nanométricos para capturar luz, transportar electrones, romper la molécula de agua, capturar CO_2 y generar combustibles. En dicha contribución se explican las analogías entre el proceso de fotosíntesis natural y el proceso artificial, se describen las estrategias para mejorar la eficiencia de los nanomateriales utilizados como catalizadores, para promover las reacciones involucradas en la fotosíntesis artificial, se mencionan algunos de los desafíos de esta nueva tecnología y se comentan algunos aspectos sociales relacionados con la aceptación de esta nueva tecnología.

Otro de los artículos describe el uso de nanocatalizadores para la generación de energías limpias y desarrolla dos temas muy pertinentes en los que la nanotecnología tiene una muy clara incidencia: la producción de energía por medio de celdas solares y celdas de combustible, así como la generación de combustibles (principalmente gasolina y diésel) con contenidos ultrabajos de azufre, contaminante que si permanece en dichos combustibles genera diferentes problemas a la salud humana, al ambiente y al patrimonio artístico y cultural. Otro de los artículos, también relacionado con aplicaciones catalíticas, hace un análisis sobre las aplicaciones energéticas, ambientales e industriales de varios metales en forma nanométrica. En dicha contribución se describen los avances y descubrimientos en el área de catálisis homogénea, es decir, la que se lleva a cabo en una sola fase, utilizando nanopartículas de

toda una serie de metales pertenecientes principalmente a los grupos IB y VIIIB.

Adicionalmente, se presentan un artículo y un reportaje extremadamente interesantes, el primero discute y analiza el diseño, el desarrollo y los resultados de un programa de colaboración entre España y Japón, creado para promover el uso de la nanotecnología en la resolución de problemas energéticos y medioambientales. En esta contribución se hace una descripción amplia de los proyectos que fueron financiados y de los resultados obtenidos, no sólo en el ámbito científico y tecnológico sino también en los aspectos intangibles como el intercambio de procedimientos y esquemas de gestión científicotécnica entre los grupos de investigación de ambos países, así como el establecimiento de redes de colaboración entre grupos de ambas latitudes. En el caso del reportaje, se aborda la posibilidad de transitar a un nuevo paradigma energético en México, basado principalmente en energías alternativas y el papel que la nanotecnología debería jugar en dicho cambio. Se presentan los puntos de vista y apreciaciones de varios investigadores del Instituto de Energías Renovables (IER) de la UNAM, del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) y del director general de energías limpias de la Secretaría de Energía, en torno al posible tránsito gradual hacia las energías alternativas que sugieren ser más factibles para México: la solar, la eólica, la geotérmica y el hidrógeno.

Finalmente, se presentan dos artículos más que no necesariamente están relacionados con el tema de energía, pero que son en extremo relevantes. El primero versa sobre el uso de nanopartículas de oro para inhibir la proliferación e invasión de células de cáncer de mama que, como es conocido, es uno de los cánceres más comunes entre las mujeres a nivel mundial. En este estudio se utilizó una membrana del embrión de pollo como modelo para imitar las condiciones microambientales de dicha neoplasia. El segundo artículo describe resultados sobre el confinamiento de luz en nanoestructuras plasmónicas integradas en guías de onda, lo que puede tener aplicaciones muy vastas en campos como el desarrollo de sensores ópticos, en transmisión de información y en biomedicina.

Este nuevo número de *Mundo Nano* ofrece contribuciones novedosas por lo que esperamos sean de interés para el cada vez más amplio círculo de lectores de la revista.



La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles*

Celina E. Barrios,** Elim Albiter,** Rodolfo Zanella**

RESUMEN: La fotosíntesis artificial representa una opción sustentable para la producción de combustibles alternativos o vectores energéticos, como el H_2 , hidrocarburos ligeros, y/o alcoholes a partir de la reducción del CO_2 y la oxidación de H_2O . El proceso de reducción de CO_2 se denomina fotocátalisis artificial e involucra conjuntamente la separación de la molécula de H_2O . En este trabajo se presentan algunos aspectos básicos de la fotosíntesis artificial llevada a cabo por medio de fotocátalisis y se analizan las propiedades principales que deben tener los catalizadores empleados. También, se resumen algunas de las técnicas para mejorar la eficiencia de las reacciones involucradas, en particular se analiza el empleo de catalizadores con oro como co-catalizador. Asimismo, se presentan los desafíos científicos y culturales actuales para poder desarrollar y aplicar esta tecnología, que permitiría la obtención de combustibles amigables con el medio ambiente.

PALABRAS CLAVE: fotosíntesis artificial, fotocátalisis, oro.

ABSTRACT: Artificial photosynthesis is a sustainable option for the production of alternative fuels or energy vectors, such as hydrogen, light hydrocarbons and/or alcohols through CO_2 reduction and H_2O oxidation reactions. The process of CO_2 reduction is called artificial photocatalysis and it jointly involves the water splitting reaction. In this paper, some key aspects related to artificial photosynthesis, which takes place through photocatalysis, are presented and the main properties of the catalysts are analyzed. Some of the techniques to improve the efficiency of the above-mentioned reactions are also summarized; in particular, the use of catalysts with gold as co-catalysts is analyzed. In addition, current cultural and scientific challenges to develop and apply this process, which would allow obtaining eco-friendly fuels, are also presented.

KEYWORDS: artificial photosynthesis, photocatalysis, gold.

Introducción

Actualmente, el suministro de energía en el mundo está basado predominantemente en el uso de energías no renovables tales como el petróleo, carbón o gas natural. Estas fuentes geológicas se han acumulado durante millones de

Recibido: 30 de agosto de 2015. Aceptado: 15 de octubre de 2015.

* Agradecimientos: al proyecto PAPIIT IN103513 y a la Red Temática del Hidrógeno (CONACYT, proyecto 252003) por el apoyo financiero otorgado.

** Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico - Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior s/n., Apdo. Postal 04510, Del. Coyoacán, Distrito Federal, México. Tel./Fax. +52 (55) 5622 8601. Correspondencia: (celina.barrios@ccadet.unam.mx), (elim.albiter@ccadet.unam.mx), (rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx).

años debido a la actividad fotosintética y por lo tanto representan “energía solar almacenada” (Cox y col., 2015). El aumento en el consumo de energía en el último siglo nos ha llevado a una inevitable escasez de estos valiosos recursos con consecuencias económicas, sociales y políticas que ya estamos resintiéndolo hoy en día. La quema de combustibles fósiles también ha llevado a niveles inaceptables de contaminación ambiental debido a la emisión de cantidades gigantescas de CO_2 , el cual ha causado el efecto invernadero en la tierra. Por ejemplo, de las 37 billones de toneladas (37 GT) de emisiones de CO_2 cada año, 30 GT provienen de emisiones de fuentes relacionadas con generación de energía (Lewis y Nocera, 2006). Por lo anterior, se necesita buscar alternativas que nos permitan reducir la dependencia mundial de los combustibles fósiles y al mismo tiempo reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera.

La producción sostenible de combustibles tales como hidrocarburos o alcoholes, empleando fuentes solares a partir de la reducción de CO_2 (por medio de la fotosíntesis artificial) resulta un medio prometedor para reemplazar los combustibles fósiles y suplir los requerimientos de energía global a largo plazo. La reducción fotocatalítica de CO_2 es un proceso complejo debido a que tiene asociada la producción de H^+ a partir de la ruptura de la molécula de agua (*water splitting*, WS).

La conversión de CO_2 , así como también la ruptura de la molécula de H_2O sólo son económicamente viables si se usa la luz solar como fuente de energía, debido a que es ubicua y abundante en la mayor parte de la tierra. En sólo 1 h, la superficie terrestre recibe suficiente energía, aproximadamente 4.3^{20} J (Lewis y Nocera, 2006), para proporcionar el consumo energético de la humanidad durante un año entero (aprox. 4.1^{20} J). Un cálculo simple muestra que las necesidades energéticas de una persona se pueden satisfacer con 34 l de H_2O al día empleando tecnologías fotocatalíticas. El reto principal radica en poder lograr la captura y almacenamiento eficiente de esta energía. Adicionalmente, dicho escenario eliminaría la necesidad de una fuente de poder independiente, permitiendo la producción de energía en el sitio de uso, reduciendo los costos de transporte. Sin embargo, uno de los mayores inconvenientes para pasar a una economía basada en H_2 es el costo de producción, para ello hay que diseñar nuevos materiales, más baratos y más efectivos que empleen luz solar para su activación.

¿Qué es la fotosíntesis artificial?

La fotosíntesis artificial se define como el uso de la (nano)tecnología, para capturar luz, transportar electrones, romper la molécula de H_2O y capturar CO_2 con el fin de generar combustibles (Sovacool y col., 2015). A modo de ejemplo, en la figura 1 se comparan los procesos de fotosíntesis natural y artificial.

El CO_2 se encuentra naturalmente presente en la atmósfera con una concentración de 389 ppm (en volumen). A través de los siglos, su función ha

sido la de ser una fuente de carbón para la realización del proceso de fotosíntesis en organismos autótrofos (organismos que fabrican su propio alimento a partir de fuentes inorgánicas). Actualmente, como ya se mencionó, se ha producido un aumento en la concentración de este gas, producto de la quema de combustibles fósiles, ocasionando cambios negativos en el medio ambiente, tal como el efecto invernadero. Por lo tanto, uno de los mayores desafíos del próximo siglo será diseñar procesos que consuman este gas antropogénico (o bien, que no se genere más del ya existente).

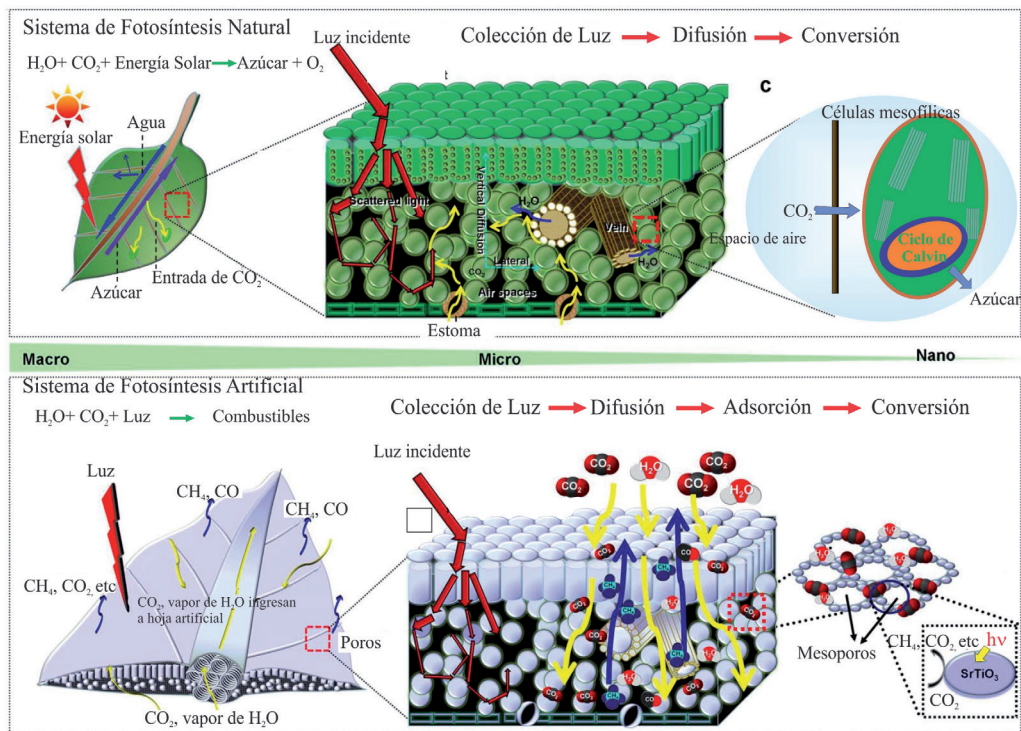
Los sistemas fotosintéticos aprovechan la luz del sol para proveer energía, mediante la síntesis de carbohidratos, a la mayor parte de la vida en la tierra. Las etapas iniciales de captación de luz en dichos sistemas implica que la energía adsorbida se convierta en energía química con alta eficiencia, mediante un flujo de energía eficiente, direccional y regulado a través de una red de proteínas. De esta manera, las plantas y algunas bacterias utilizan la energía del sol para producir dos moléculas ricas en energía (el nucleótido ATP y la coenzima reducida NADPH), las cuales posteriormente participan en la fijación del CO_2 durante el ciclo de Calvin (Nelson, 2011).

Así, empleando materiales semiconductores con el fin de imitar el proceso de fotosíntesis natural, se puede lograr la realización simultánea de dos reacciones principales: la ruptura (oxidación) de la molécula de H_2O para generar O_2 y H^+ (y, más adelante, H_2) y la reducción de CO_2 a metano o metanol. El empleo de materiales semiconductores y luz para realizar distintas reacciones de oxidación y reducción simultáneas entran dentro del campo de la fotocatalisis heterogénea, la cual satisface los requerimientos necesarios para llevar a cabo la fotosíntesis artificial.

De manera simplificada, como se puede observar en la figura 1, el proceso de fotosíntesis artificial por fotocatalisis heterogénea implica las siguientes etapas, similares a las de la catálisis heterogénea convencional: i) transferencia de los reactivos desde el fluido a la superficie del semiconductor; ii) adsorción de al menos uno de los reactivos; iii) reacción química sobre la superficie catalítica; iv) desorción del/de los producto/s, y, v) transferencia de los productos.

La diferencia principal de la fotocatalisis heterogénea con respecto a la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, dado que la activación térmica se reemplaza por una activación mediante luz UV o visible.

El proceso de activación del semiconductor, comúnmente llamado fotocatalizador, se realiza cuando los electrones localizados en la banda de valencia (BV) absorben luz y se promueven a la banda de conducción (BC). La energía necesaria para que se pueda realizar este proceso se conoce como energía de banda prohibida (EBP), la cual determina la longitud de onda de la luz que puede absorber el semiconductor empleado como fotocatalizador. Cuando los electrones son excitados a la BC dejan un espacio vacío en la BV que se comporta como una carga positiva, que se denomina hueco (h^+). De esta forma, la iluminación de un semiconductor con una longitud de onda

FIGURA 1. Esquema comparativo entre los procesos de fotosíntesis natural y artificial.

Fuente: Adaptada con permiso de MacMillan Publishers Ltd: Scientific Reports (Zhou y col., 2013), copyright 2013.

adecuada, produce simultáneamente ambas especies portadoras de carga —electrones (e^-) y huecos (h^+)— capaces de realizar reacciones de reducción (e^-) y/o oxidación (h^+). En la figura 2 se muestra el proceso de ruptura de la molécula de H_2O , sobre un fotocatalizador de TiO_2 .

Sin embargo, los electrones excitados pueden participar en múltiples reacciones, y, si además se combinan con un hueco (h^+), pueden sufrir desactivación liberando la energía absorbida. Este proceso de desactivación se conoce como recombinación de cargas, y es uno de los principales factores responsables de las bajas eficiencias observadas en reacciones fotocatalíticas. En resumen, la eficiencia de los procesos fotocatalíticos depende fundamentalmente de cuatro variables: i) la absorción de luz; ii) la separación de cargas; iii) la migración de las cargas a la superficie, y, iv) la recombinación de las mismas (Chiou y col., 2009; Cushing y col., 2012; Yang y col., 2010).

Las razones de la baja eficiencia y alta dificultad para la reducción fotocatalítica de CO_2 son tanto cinéticas como termodinámicas (Corma y Garcia, 2013). En particular, el proceso de reducción o separación de la molécula de H_2O para producir H_2 es muy demandante termodinámicamente como lo

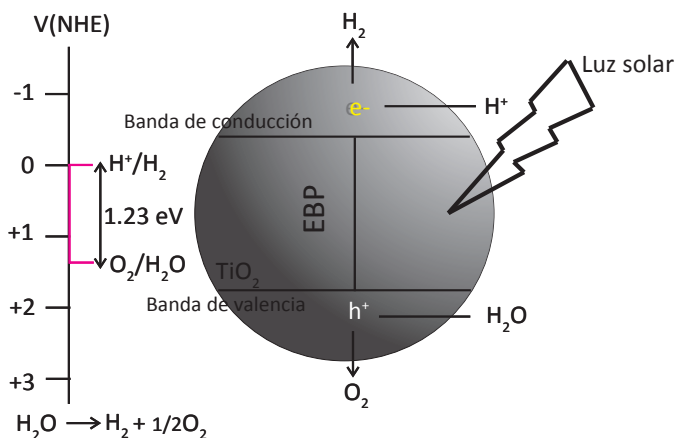
demuestra el cambio de energía libre de Gibbs (estándar) de formación ($\Delta G^\circ = 237.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) requerido. Más aún, resulta más difícil termodinámicamente la reducción de CO_2 ($\Delta G^\circ = 394.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y requiere de una combinación similar en las etapas de activación. El proceso ideal y deseable es que se realicen de forma simultánea la reducción de CO_2 y la oxidación del H_2O para generar hidrocarburos. Se espera que las aplicaciones comerciales de la fotosíntesis artificial sean posibles si la eficiencia de la conversión de la energía solar se encuentra entre el 5-10 %, por tanto el objetivo de la investigación científica básica es alcanzar estos porcentajes de conversión.

Para lograr este objetivo es importante usar efectivamente la luz visible y el infrarrojo cercano y lograr separaciones eficientes de los portadores de carga. Aunque la fotosíntesis artificial idealmente involucra las reacciones simultáneas de la ruptura de H_2O y la reducción del CO_2 , es común encontrar en la literatura trabajos donde sólo se estudie alguna de estas reacciones. A continuación se describirán por separado algunos de los semiconductores más empleados en la producción de H_2 a partir de la reacción de ruptura de H_2O y la reducción de CO_2 por fotocatalisis heterogénea.

Ruptura de la molécula de agua para producir H_2

La generación de H_2 a partir de H_2O requiere al menos dos pasos catalíticos críticos que son: i) la oxidación de dos moléculas de H_2O en O_2 y H^+ , y, ii) la subsecuente reducción de los protones a H_2 molecular. Para llevar a cabo esta reacción, el potencial redox estimado es de -1.23 eV , por lo que esta reacción

FIGURA 2. Representación esquemática del mecanismo convencional de la ruptura fotocatalítica de H_2O .



Fuente: Elaboración propia.

se puede realizar utilizando semiconductores con EBP mayores a este valor; sin embargo, existen otros requerimientos termodinámicos que se tienen que satisfacer, como, por ejemplo, que la diferencia de energía entre la BC y BV se encuentre en el rango para poder llevar a cabo la reacción. Uno de los semiconductores más estudiado en la reacción de ruptura de la molécula de H_2O es el TiO_2 ; no obstante, la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 puro cuando se irradia con luz solar es baja, debido principalmente a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco y la incapacidad de usar luz visible debido a su alta EBP (3.2 eV). Por ello, solamente la luz UV puede ser utilizada para activar el TiO_2 puro, que representa sólo ~4 % del total de la radiación solar que llega a la Tierra. En contraste con la región UV, la región visible representa aproximadamente 43% de la energía solar incidente sobre la Tierra, es por esto que es deseable el desarrollo de materiales fotocatalíticos que sean efectivos y altamente sensibles a la luz visible, logrando un aumento de la eficiencia global del sistema. Además del TiO_2 , otros semiconductores del tipo $\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (con $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ y $\text{N} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sr}, \text{La}, \text{In}$), (Lin y Chang, 2010; Iwase y col., 2013), o Fe_2O_3 (Thimsen y col., 2011) ZnS , (Meng y col., 2012) o bien fotocatalizadores de TiO_2/WO_3 (Riboni y col., 2013) han sido utilizados en esta reacción.

Asimismo, se ha reportado el empleo de metales nobles como co-catalizadores de la reacción de separación de la molécula de H_2O para aumentar la producción de H_2 en varios órdenes de magnitud (Gärtner y col., 2012; Durán y col., 2014). Más adelante se describirán algunos aspectos relacionados con el empleo de estos co-catalizadores tanto en la producción de H_2 como en la reducción del CO_2 .

En la práctica, las cantidades de H_2 producidas por esta reacción son muy pequeñas aun utilizando fotocatalizadores modificados con alguna de las técnicas antes descritas. Es por esta razón, que adicionalmente se requiere la presencia de un agente de sacrificio (generalmente corresponde a una molécula orgánica o bien a sales inorgánicas). Su objetivo primario es consumir irreversiblemente los huecos (h^+) fotogenerados (donadores de electrones), para disminuir la recombinación de cargas, y por lo tanto aumentar la eficiencia de la producción de H_2 . Se han utilizado para este fin moléculas orgánicas tales como alcoholes, aldehídos, glucosa y colorantes y también se han utilizado compuestos inorgánicos como $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$, Fe^{3+} , Ce^{4+} , I_3^- (Chen y col., 2010).

Reducción de la molécula de CO_2 para generar hidrocarburos ligeros

La conversión fotocatalítica de CO_2 para la formación de un hidrocarburo simple como metano por reducción con H_2O ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) es un proceso más complejo que la ruptura de la molécula de H_2O , debido a que se necesitan 8 electrones para reducir el CO_2 a CH_4 . Además de metano,

otros posibles productos son metanol y formaldehído. Las razones de la baja eficiencia y alta dificultad para la reducción fotocatalítica de CO_2 son tanto cinéticas como termodinámicas (Corma y García, 2013). Los requerimientos termodinámicos de estos procesos producen limitaciones en la EBP de los materiales usados como fotocatalizadores. Teóricamente, se requiere un valor de EBP de al menos -1.33 eV para conjuntamente separar H_2O y reducir CO_2 (Indrakanti y col., 2009).

El paso inicial de la reducción fotocatalítica de CO_2 es la generación de pares electrón-hueco por la absorción de fotones de mayor o igual energía que la EBP del fotocatalizador. La escala de tiempo de la recombinación de dichas especies es dos o tres órdenes de magnitud más rápida que cualquier otro proceso de transferencia de electrones (Jeyalakshmi y col., 2013). Así, cualquier mecanismo que inhiba la recombinación de los pares electrón-hueco podría generar un aumento en la eficiencia y mejorar las velocidades de foto-reducción de CO_2 . Asimismo, la cinética de esta reacción depende de muchos otros factores (intensidad de luz, fracción absorbida por el fotocatalizador, superficie específica, etc.) por lo que la homogenización de criterios con base en la comparación de trabajos publicados resulta compleja.

La selección más frecuente de los semiconductores empleados en esta reacción se realiza teniendo en cuenta la relación entre los niveles de energía de la BC y BV (que permitan ambas reacciones: la reducción de CO_2 y la oxidación de H_2O). Entonces, sería deseable la utilización de un fotocatalizador que presente una gran EBP; no obstante, se necesitaría de altas energías para que se active. Se ha propuesto que el TiO_2 es el fotocatalizador más prometedor para la reducción de CO_2 (Hou y col., 2011); sin embargo, el umbral de la banda de conducción y el voltaje fotoinducido (fotovoltaje) del TiO_2 son apenas lo suficientemente altos para llevar a cabo la reducción directa del CO_2 y la oxidación de H_2O . Debido a estas restricciones, se han ensayado una gran variedad de semiconductores que incluyen (Tu y col., 2014): óxidos metálicos con una configuración electrónica d^0 , como el Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , y óxidos con una configuración d^{10} como el In^{3+} y Ga^{3+} .

Además de los respectivos óxidos metálicos, se han estudiado distintos sulfuros, nitruros y fosfuros de los metales antes mencionados. Aunque, al igual que el TiO_2 , estos semiconductores no son tan efectivos en la reducción fotocatalítica de CO_2 por lo que normalmente se necesita un co-catalizador adicional depositado en la superficie del semiconductor (Corma y García, 2013). Entre los co-catalizadores más comunes se encuentran los metales nobles como el Pt, Cu, Ag, Sn y Au. En particular, el Pt generalmente favorece la formación de CH_4 mientras que cuando se utiliza Cu, Au o Ag se forma preferencialmente CO. En el caso de la utilización de co-catalizadores con Sn, se observó una alta selectividad hacia formiato (Kim y col., 2015).

Estrategias para mejorar la eficiencia de los semiconductores usados en la fotosíntesis artificial

Una de las estrategias más empleadas para mejorar la eficiencia de las reacciones involucradas en la fotosíntesis artificial es el uso de co-catalizadores metálicos que corresponde a la incorporación superficial de metales nobles o de transición (Ni y col., 2007; Maeda y Domen, 2010; Fan y col., 2013). Algunos metales como el Au, Ag y el Cu presentan la particular absorción de luz visible por resonancia del plasmón superficial de sus nanopartículas. Las consecuencias de este efecto se detallarán más adelante.

Otra estrategia utilizada es el uso de sistemas binarios de semiconductores (combinando los valores de energía de banda prohibida altos y bajos, respectivamente) a fin de modular los procesos de absorción y recombinación de los portadores de carga (Chen y col., 2010; Ni y col., 2007).

Un procedimiento alterno para extender la sensibilidad hacia la región visible del espectro consiste en el uso de sustancias coloridas y/o sensibilizadores (Kudo y Miseki, 2009) como, por ejemplo, las porfirinas empeladas como captadores de luz involucradas en la transferencia *directa* de los electrones fotogenerados a la BC del semiconductor (Yang y col., 2011) evitando la recombinación de cargas. Aunque el dopado con aniones es menos frecuente, se cree que implica una reducción de EBP debido a la mezcla de los estados p del dopante (generalmente, N o C) con estados O $2p$ en la banda de valencia de, por ejemplo, el TiO_2 (Chen y col., 2010). Esta modificación introduce estados de impureza local por encima de la BV del óxido semiconductor (TiO_2), permitiendo la absorción de luz visible (Ji y col., 2010)

Asimismo, se han empleado estrategias vinculadas con aumentar la superficie específica del material y modificar la arquitectura de los mismos (e.g., semiconductores laminares). Varghese y col. (2009) generaron nanotubos de TiO_2 dopados con N empleando Pt o Cu como co-catalizador para la reacción de reducción de CO_2 con vapor de H_2O bajo irradiación de luz solar natural. El rendimiento a metano se reportó en $111 \text{ ppm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ con una eficiencia cuántica de 0.74%. La alta velocidad de la conversión de CO_2 se atribuyó a la alta área superficial y al espesor de pared a escala nanométrica.

Así, se infiere que las razones por las que un material resulta activo en reacciones fotocatalíticas están interconectadas por lo que la incidencia de uno o más factores ha de establecerse para cada sistema de reacción experimental. La gran interrelación de variables que existen genera interrogantes y, en consecuencia, permite la exploración de nuevos materiales a partir de la combinación de los ya existentes. Probablemente, la combinación de algunas (o todas) de estas estrategias genere materiales activos y estables en la región de luz visible que permitan su empleo en la reacción de fotosíntesis artificial.

El oro como co-catalizador en la fotosíntesis artificial

Cuando se utilizan metales como co-catalizadores, éstos no forman parte de la estructura del semiconductor, sino que se encuentran en una fase separada, generando una interfaz metal-semiconductor (Primo y col., 2011). Para obtener fotocatalizadores estables y duraderos, el metal usado en este esquema debe ser químicamente estable, especialmente hacia la fotocorrosión. Por tal razón, los metales nobles como el oro son los más adecuados para este propósito. Las nanopartículas de oro no sólo proporcionan una ruta adecuada para direccionar el flujo de los portadores de carga fotoinducida, lo que ayuda a evitar la recombinación del par electrón-hueco, sino que además presenta absorción de luz visible debido a la resonancia del plasmón de superficie (RPS) (Primo y col., 2011; Silva y Jua, 2011; Hou y Cronin, 2013; Zhang y col., 2013). Asimismo, estos metales actúan como trampa de electrones, facilitando la separación de las especies cargadas fotogeneradas mejorando las actividades encontradas hacia la producción de hidrocarburos o hidrógeno.

Algunos autores han propuesto que cuando las nanopartículas de Au son fotoexcitadas, los electrones de las partículas de oro son inyectados hacia la banda de conducción del TiO_2 , permitiendo la generación de huecos en las partículas de oro y electrones en la banda de conducción del semiconductor. Esto es posible debido al efecto de resonancia plasmónica superficial (RPS) de las nanopartículas de Au. Así, los electrones en la BC generarán H_2 , mientras que los huecos serán suprimidos por el agente de sacrificio u oxidarán al H_2O . (Primo y col., 2011; Silva y Jua, 2011). En la figura 3 se presenta un esquema del funcionamiento teórico de un catalizador de Au/TiO_2 .

Hou y col. (2011) mostraron que la eficiencia cuántica se incrementa en un factor de 24 bajo luz visible al depositar nanopartículas de oro sobre TiO_2 ($2.1 \times 10^{-5}\%$ para Au/TiO_2 y $8.8 \times 10^{-7}\%$ para TiO_2 puro). Este incremento se atribuyó a los fuertes campos eléctricos creados por la RPS de las nanopartículas de oro, los cuales excitan a los pares electrón-hueco localizados en el TiO_2 , a una velocidad de varios órdenes de magnitud superior que la de la luz normal incidente. Asimismo, estos autores propusieron que en el rango de longitudes de onda empleado (254 nm UV), tanto los electrones excitados en el Au como en el TiO_2 contribuyen a la reducción del CO_2 con vapor de H_2O (Hou y col., 2011).

Wu y col. (2008) evaluaron el efecto del tamaño de partícula de oro en la producción de H_2 , variando el tamaño de las nanopartículas de oro soportadas en TiO_2 entre 3 y 10 nm (Wu y col., 2008). Ellos mostraron que la producción de H_2 aumentó al reducir el tamaño de partícula y concluyeron que las partículas más pequeñas inducen una mejor separación de carga, generando más electrones y huecos disponibles. Así, el empleo de nanopartículas de Au depositadas en diferentes soportes resulta una alternativa propicia para evaluar la producción de H_2 fotocatalítico.

En nuestro grupo, recientemente se estudió el efecto del tamaño de

partícula de oro, la carga óptima de oro y del tratamiento térmico para la producción de H_2 sobre catalizadores Au/TiO₂ preparados por depósito-precipitación con urea (Oros-Ruiz y col., 2013). Se observó que la carga óptima de oro fue de 0.5 % en peso y que el tratamiento térmico óptimo se encontró entre 150 y 300 °C en aire, produciendo un tamaño promedio de partícula de 2.8 ± 0.2 nm para las condiciones experimentales empleadas en nuestro laboratorio. Nuevamente, se concluyó que partículas de oro más pequeñas generaron los catalizadores más activos.

La elevada producción de H_2 mostrada por los materiales de Au/TiO₂ respecto de cuando se emplean otros metales —no nobles—, se atribuyó al método de depósito de las nanopartículas de Au (depósito - precipitación con urea), que permitió la formación de partículas de Au con tamaños pequeños, distribución uniforme y en alta interacción con el TiO₂ (Zanella y col., 2005; Bokhimi y col., 2011).

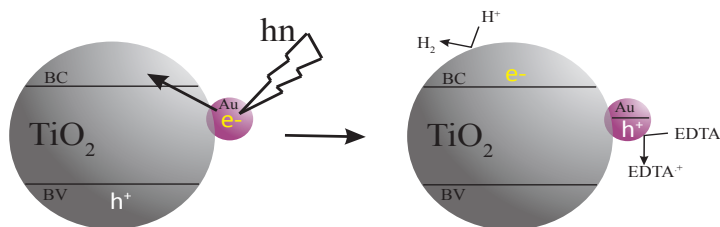
Así, el uso de las nanopartículas de oro como co-catalizadores resulta una buena herramienta para incrementar la absorción de los semiconductores en la región visible, debido a que presentan absorción en dicha región debido a la resonancia plasmónica superficial (RPS) de las nanopartículas de Au.

Desafíos de la fotosíntesis artificial

Para el empleo del proceso fotocatalítico de reducción de CO₂ con H₂O como alternativa a los combustibles fósiles se requiere de múltiples investigaciones de base para la adecuación y uso de esta potencial fuente de energía sostenible.

Por un lado, se requiere proveer al sistema catalítico de los mecanismos que faciliten la transformación de dos de las moléculas termodinámicamente más estables (CO₂ y H₂O), cuyas conversiones alcanzadas hasta el

FIGURA 3. Propuesta de mecanismo para la producción fotocatalítica de H_2 con luz visible sobre TiO₂ que contiene nanopartículas de Au depositadas en la superficie. La luz visible se absorbe por la banda de resonancia plasmónica superficial característica de las nanopartículas de Au, que inyectan electrones a la banda de conducción (CB) del TiO₂. Los electrones en la banda de conducción pueden afectar la reducción del agua, mientras que los huecos ubicados sobre las nanopartículas de Au son atrapados por un agente reductor (EDTA) el cual se oxida.



Fuente: Elaboración propia.

momento son menores al 1 %, y con velocidades de reacción muy bajas. Se espera desarrollar catalizadores que tengan una máxima eficiencia para la absorción de energía solar y que cumplan con el requisito del nivel de energía de banda acorde para que las reacciones redox se produzcan eficientemente (Jeyalakshmi y col., 2013).

Otro problema asociado es que durante el proceso de reducción fotocatalítica de CO_2 , éste puede únicamente reducirse en presencia de un reactivo que se oxide simultáneamente. El problema radica en que si se emplea H_2O como reactivo redox, se genera O_2 e H_2 por la separación de la molécula de H_2O (un proceso que requiere en principio menor energía, como ya se expuso con anterioridad). Este comportamiento del H_2O complica la reducción de CO_2 debido a que puede ser considerada como un agente competitivo en dicha reacción. De hecho, bajo las condiciones de reducción fotocatalítica de CO_2 la generación de H_2 molecular es el producto principal registrado dado que está favorecido termodinámicamente. Por esta razón se necesita que, frente a cualquier proceso industrial para la reducción de CO_2 se tenga contemplada la formación, uso y/o almacenamiento de grandes cantidades de H_2 . Una alternativa es el uso de aminas o alcoholes dado que son altamente eficientes como agentes de sacrificio y pueden someterse a oxidación. Así, se espera que no compitan con la reducción de CO_2 en la captura de los electrones en la banda de conducción, mejorando la producción de hidrocarburos (Corma y García, 2013).

La fotorreacción de CO_2 es un proceso altamente complejo ya que involucra la transferencia de múltiples electrones y es poco selectivo debido a que da lugar a un rango de compuestos $\text{C}_1\text{-C}_3$ cuyos mecanismos de reacción no han sido aún establecidos. La fotosíntesis artificial involucra dos etapas, separación de H_2O y reducción del CO_2 , que deben sincronizarse para producir mayores rendimientos a hidrocarburos. En general, las etapas de reacción que involucran radicales iónicos hacen que la selectividad de los productos obtenidos sea un aspecto difícil de controlar (Jeyalakshmi y col., 2013). Dicha complejidad requiere que la racionalización del diseño de los materiales empleados no sea fácil de elucidar. Existen múltiples propiedades tanto de la fase activa y/o soporte, co-catalizadores, la incorporación de iones o la absorción de luz que deben tomarse en cuenta en el diseño de los catalizadores cuyas funcionalidades se encuentren integradas.

Por otro lado, los bajos rendimientos obtenidos son producto de la descomposición de los productos formados y la promoción de las reacciones inversas, cuyo control también es limitado. Los procesos de desactivación del catalizador también son complejos, y en su mayoría proceden a través de la formación de especies carbonáceas sobre la superficie, lo que implica que la función metálica responsable de la hidrogenación de dichas especies debe ser mejorada (aunque se tenga H_2 presente debido a reacción de separación de la molécula de H_2O , que se realiza en una etapa previa a la reducción de CO_2).

Asimismo, se han encontrado escasos trabajos relativos a los mecanismos de reacción involucrados. Aún hacen falta investigaciones más profundas en ese sentido, por ejemplo, mediante métodos espectroscópicos *in situ* —soportados por estudios teóricos— sobre las etapas de activación así como sobre la caracterización de las modificaciones superficiales de los semiconductores para comprender mejor los fenómenos de desactivación y poder alcanzar mayores conversiones.

En la actualidad, en el país se reportan algunos trabajos vinculados principalmente con la producción de hidrógeno (Macías-Sánchez y col., 2012; Ruiz-Gómez y col., 2013; Gómez-Solís y col., 2014; Valencia-Sánchez y col., 2015), quedando el estudio del proceso de fotosíntesis artificial como un desafío pendiente a desarrollar en los próximos años.

Aspectos sociales

Los avances en fotosíntesis artificial tienen el potencial de transformar de manera radical la forma en que las sociedades convierten y usan la energía. Sovacool y col. (2015) mencionan en su artículo que la aceptación social de una nueva tecnología tiene múltiples dimensiones —la sociopolítica, la relacionada con la comunidad y la relacionada con el estado— que debe integrarse de manera adecuada para que los inversores y los usuarios acepten la fotosíntesis artificial (Sovacool y col., 2015). Los autores señalan que la aceptación en un futuro de la fotosíntesis artificial dependerá de la prevalencia de nueve factores, los que crearían ambientes propicios para su implementación; la falta de estas condiciones genera ambientes en los que la nueva tecnología seguramente sería rechazada. Las condiciones que menciona el autor como indispensables para que una tecnología de este tipo pueda adoptarse son (Sovacool y col., 2015): i) fuerte capacidad institucional; ii) compromiso político; iii) marcos legales y regulatorios favorables; iv) costos competitivos de instalación y/o de producción; v) mecanismos de información y retroalimentación; vi) acceso al financiamiento; vii) comunidad prolífica; viii) ubicación participativa del proyecto, y, ix) imagen pública positiva y reconocimiento exterior.

La fotosíntesis artificial tiene el potencial de mejorar la manera en la que las sociedades convierten y usan la energía. Estudios recientes (Faunce y col., 2013; Sovacool y col., 2015) revelan que ninguna nueva tecnología tiene el potencial para transformar de manera tan radical el planeta hacia la sostenibilidad como la fotosíntesis artificial (ya sea sola o combinada con otras tecnologías). Para que ocurra cualquier cambio tecnológico debe existir una red simultánea de condiciones técnicas, políticas, económicas y sociales y existir una sinergia entre todas ellas (Sovacool y col., 2015). Esto significa que los investigadores que trabajan en el tema de fotosíntesis artificial deben reconocer que una tecnología segura y que pueda insertarse en el mercado debe satisfacer los 9 factores previamente mencionados.

Conclusiones

Los avances recientes en el desarrollo de sistemas energéticos empleando reacciones con luz solar han sido numerosos. En particular, las reacciones que resaltan por su aplicación potencial son las de reducción de CO_2 y la ruptura del H_2O para obtener hidrocarburos ligeros (y/o alcoholes) y H_2 , respectivamente, mediante el empleo de la fotocatálisis heterogénea; sin embargo las limitaciones cinéticas y termodinámicas representan un desafío adicional para las investigaciones en fotocatálisis.

El desarrollo de fotocatalizadores activos y estables es otro aspecto en continuo y arduo crecimiento. Los requisitos que debe cumplir el material empleado como fotocatalizador, a la fecha, no corresponden a un único material, por lo que frecuentemente se realiza la combinación de estrategias de síntesis que permitan dicho objetivo. La modulación de la EBP para utilizar la luz visible está señalada como una estrategia acorde que permitirá el uso tecnológico de estos sistemas. Asimismo, el empleo de fotocatalizadores basados en Au/TiO_2 modificado con metales de transición pareciera representar otra alternativa interesante para dichas reacciones.

En la búsqueda de materiales activos y estables, la interrelación entre las distintas propiedades finales del semiconductor y el desempeño mostrado en las reacciones de la fotosíntesis artificial es muy compleja. Así, la interpretación de los resultados y la asignación de responsables no resulta simple. A la fecha se sabe que existe mucha incertidumbre para lograr tecnologías que empleen la fotosíntesis artificial, pero el desafío no es únicamente tecnológico dado que implica un cambio cultural en la forma de consumo de energía.

Referencias

- Bokhimi X., Zanella R., Morales A., Maturano V. y Carlos A. (2011). Au/Rutile Catalysts : Effect of the activation atmosphere on the gold- support interaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 5856-5862.
- Chen X., Shen S., Guo L. y Mao S.S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 110(11): 6503-6570.
- Corma A. y García H. (2013). Photocatalytic reduction of CO_2 for fuel production: Possibilities and challenges. *Journal of Catalysis*, 308: 168-175.
- Cox N., Pantazis D.A., Neese F. y Lubitz W. (2015). Artificial photosynthesis: Understanding water splitting in nature. *Interface Focus*, 5:20150009: 804-808.
- Durán J.C., Zanella R. y Oros-Ruiz S. (2014). Superficial modification of semiconductors with gold nanoparticles for photocatalytic applications. *RSC Catalysis Series*, (18): 155-228.
- Fan W., Zhang Q. y Wang Y. (2013). Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H_2 production and CO_2 conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(8): 2632-2649.

- Faunce T. a., Lubitz W., Rutherford a. W. (Bill), MacFarlane D., Moore G.F., Yang P., Nocera D.G., Moore T. a., Gregory D.H., Fukuzumi S., Yoon K.B., Armstrong F. a., Wasielewski M.R. y Styring S. (2013). Energy and environment policy case for a global project on artificial photosynthesis. *Energy & Environmental Science*, 6(0): 695.
- Gärtner F., Losse S., Boddien A., Pohl M.-M., Denurra S., Junge H. y Beller M. (2012). Hydrogen evolution from water/alcohol mixtures: Effective *in situ* generation of an active Au/TiO₂ catalyst. *ChemSusChem*, 5(3): 530–533.
- Gómez-Solís C., Ruiz-Gómez M. a., Torres-Martínez L.M., Juárez-Ramírez I. y Sánchez-Martínez D. (2014). Facile solvo-combustion synthesis of crystalline Na-TaO₃ and its photocatalytic performance for hydrogen production. *Fuel*, 130: 221–227.
- Hou W. y Cronin S.B. (2013). A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13): 1612–1619.
- Hou W., Hung W.H., Pavaskar P., Goeppert A., Aykol M. y Cronin S.B. (2011). Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions. *ACS Catalysis*, 1: 929–936.
- Indrakanti V.P., Kubicki J.D. y Schobert H.H. (2009). Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy & Environmental Science*, 2: 745.
- Iwase A., Kato H. y Kudo A. (2013). The effect of Au cocatalyst loaded on La-doped NaTaO₃ on photocatalytic water splitting and O₂ photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, 89–93.
- Jeyalakshmi V., Rajalakshmi K., Mahalakshmy R., Krishnamurthy K.R. y Viswanathan B. (2013). Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide. *Research on Chemical Intermediates*.
- Ji P., Takeuchi M., Cuong T.M., Zhang J., Matsuoka M. y Anpo M. (2010). Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 36: 327–347.
- Kim D., Sakimoto K.K., Hong D. y Yang P. (2015). Artificial photosynthesis for sustainable fuel and chemical production. *Angewandte Chemie International Edition*, 2–10.
- Kudo A. y Miseki Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society reviews*, 38(1): 253–78.
- Lewis N.S. y Nocera D.G. (2006). Poering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 103(43): 15729–15735.
- Lin H.-Y. y Chang Y.-S. (2010). Photocatalytic water splitting for hydrogen production on Au/KTiNbO₅. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16): 8463–8471.
- Macías-Sánchez S. a., Nava R., Hernández-Morales V., Acosta-Silva Y.J., Gómez-Herrera L., Pawelec B., Al-Zahrani S.M., Navarro R.M. y Fierro J.L.G. (2012). Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions supported on ordered mesoporous silica (SBA-15): Structural features and photocatalytic activity under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13): 9948–9958.

- Maeda K. y Domen K. (2010). Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(18): 2655-2661.
- Meng F., Hong Z., Arndt J., Li M., Zhi M., Yang F. y Wu N. (2012). Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanosheets originating from band gap narrowing. *Nano Research*, 5(3): 213-221.
- Nelson N. (2011). Photosystems and global effects of oxygenic photosynthesis. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1807(8): 856-863.
- Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C. y Sumathy K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3): 401-425.
- Oros-Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández-Gordillo A. y Gómez R. (2013). Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/ TiO_2 prepared by deposition-precipitation with urea. *Journal of Hazardous Materials*, 263, Part, 2-10.
- Primo A., Marino T., Corma A., Molinari R. y García H. (2011). Efficient visible-light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on nanoparticulate CeO_2 obtained by a biopolymer templating method. *Journal of the American Chemical Society*, 133(18): 6930-6933.
- Riboni F., Bettini L.G., Bahnmann D.W. y Selli E. (2013). $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ vs. TiO_2 photocatalysts: Effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides. *Catalysis Today*, 209: 28-34.
- Ruiz-Gómez M. A., Torres-Martínez L.M., Figueroa-Torres M.Z., Moctezuma E. y Juárez-Ramírez I. (2013). Hydrogen evolution from pure water over a new advanced photocatalyst $\text{Sm}_2\text{GaTaO}_7$. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(28): 12554-12561.
- Silva Gomes, Claudia, Juárez, Raquel, Marino, Tiziana, Molinari, Raffaele, Hermenegildo, García (2011). Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, (133): 595-602.
- Sovacool B. K., Gross A. (2015). The social acceptance of artificial photosynthesis: Towards a conceptual framework. *Interface Focus*, 5(3), DOI: 10.1098/rsfs.2014.0089.
- Thimsen E., Le Formal F., Grätzel M. y Warren S.C. (2011). Influence of plasmonic Au nanoparticles on the photoactivity of Fe_2O_3 electrodes for water splitting. *Nano Letters*, 11: 35-43.
- Tu W., Zhou Y. y Zou Z. (2014). Photocatalytic conversion of CO_2 into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges and prospects. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 26(27): 4607-26.
- Valencia-Sanchez H., Pfeiffer H., Acosta D., Negrón-Mendoza A. y Tavizon G. (2015). Synthesis and characterisation of $\text{K}_2(\text{LnTa}_3\text{O}_{10} \cdot n \text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$): Cation-deficient layered perovskite tantalates for water photolysis. *NRC Research Press*, 557: 550-557.
- Varghese O.K., Paulose M., LaTempa T.J. y Grimes C. a. (2009). High-rate solar pho-

- tocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels. *Nano Letters*, 9: 731-737.
- Wu G., Chen T., Su W., Zhou G., Zong X., Lei Z. y Li C. (2008). H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 1243-1251.
- Yang Y., Zhong H. y Tian C. (2011). Photocatalytic mechanisms of modified titania under visible light. *Research on Chemical Intermediates*, 37: 91-102.
- Zanella R., Delannoy L. y Louis C. (2005). Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis A: General*, 291: 62-72.
- Zhang Z., Wang Z., Cao S.-W. y Xue C. (2013). Au/Pt nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers with plasmon-enhanced photocatalytic activities for solar-to-fuel conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49): 25939-25947.

La resolución de retos energéticos y medioambientales mediante la nanotecnología: la experiencia de colaboración entre España y Japón¹

Estrella Fernández* y Pedro A. Serena**

RESUMEN: Este artículo muestra el contexto, el diseño, el desarrollo y los resultados de una actuación conjunta en materia de política científicotecnológica entre los gobiernos de España y Japón con el fin de promover la utilización de la nanotecnología para la resolución de problemas energéticos y medioambientales, mediante la financiación de proyectos conjuntos de investigación y de talleres científicos de alto nivel. El artículo revisa los principales resultados alcanzados a través de varios indicadores que demuestran el éxito de estos proyectos desarrollados en diferentes temas de impacto en energía fotovoltaica, nuevos materiales y dispositivos para generación y almacenamiento de energía, pilas de combustible, almacenamiento de hidrógeno, etc. Además, las actividades desarrolladas a lo largo de la actuación tienen efectos no sólo cuantitativos sino también intangibles, a través del intercambio de procedimientos y esquemas de gestión científicotécnica y el establecimiento de redes de contactos e interacciones sobre los que plantear futuras actuaciones.

PALABRAS CLAVE: Política científica, colaboración internacional, nanotecnología, energía, medioambiente, sostenibilidad.

Recibido: 7 de agosto de 2015. Aceptado: 30 de octubre de 2015.

¹ Se agradece al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación del Proyecto “Fomento de la cooperación con Rusia, Australia y Asia en el Área de la nanotecnologías (NANORAA)” (ACI2010-1134) a través del Subprograma de Fomento de la Cooperación Científica Internacional, dirigido a impulsar la participación de instituciones de I+D e investigadores españoles en la esfera internacional, a promover el liderazgo de investigadores españoles en proyectos de programas internacionales, a fomentar la cooperación en ciencia y tecnología prevista en el marco de acuerdos bilaterales firmados con ciertos países, y a otras actuaciones de cooperación científica.

Se agradece a todo el personal del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y de la Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) que ha estado involucrado en la gestión de este programa internacional entre MICINN/MINECO y JST. Se extiende este agradecimiento al personal de la agencia JST involucrado en el desarrollo del programa, al de la Embajada de España en Tokio, y al de la Embajada de Japón en Madrid, por su apoyo en la organización de los eventos. Finalmente, agradecemos el esfuerzo de todos los investigadores participantes en las convocatorias de diferentes formas, bien presentando y ejecutando los proyectos, bien evaluando las propuestas o realizando el posterior seguimiento de los proyectos aprobados.

* Subdirección General de Proyectos Internacionales, Dirección General de Investigación Científica y Técnica, Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO). c/ Albacete 5, E-28071-Madrid, España.

** Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Campus de Cantoblanco, E-28049-Madrid, España. Correspondencia: (pedro.serena@icmm.csic.es); tel.: +34 91 334 8999.

ABSTRACT: This paper offers a review of the context, design, development and results of a joint action on science and technology policy between the governments of Spain and Japan aimed to promote the use of nanotechnology for solving energy and environmental problems, through the funding of research projects and the organization of high-level scientific workshops. The paper analyses the main outcomes using several indicators that show the impact and success of such joint action that has promoted the development of key areas such as photovoltaic energy, new materials and devices for energy generation and storage, fuel cells or hydrogen storage. Furthermore, the effects of carried out actions are not only quantitative since, as result of this joint initiative, an intensive exchange of scientific and technical management procedures and schemes has been achieved. In addition, the establishment of scientific networks and solid interactions will be very useful to planning future actions.

KEYWORDS: scientific policy, international collaboration, nanotechnology, energy, environment, sustainability.

Introducción

España fue uno de los primeros países europeos en establecer relaciones diplomáticas con Japón, hecho acontecido en el siglo XVI. Sin embargo, las relaciones de índole comercial se remontan a varios siglos a través de las importaciones de seda y especias orientales tan apreciadas en toda Europa (Noya, 2004). La conexión entre España y Japón se realizó de múltiples maneras: a través de la Compañía de Jesús, en su intento de llevar el cristianismo a los países de Extremo Oriente, mediante el famoso Galeón de Manila, con exportaciones japonesas que llegaban a España a través de México, o mediante el envío de misiones diplomáticas, como ocurrió con la “Embajada a Europa de la Era Keicho”, entre 1613 y 1620, encabezada por el samurái Hasekura Tsunenaga. Con el establecimiento de las políticas de aislamiento de Japón durante la era Edo o periodo Tokugawa, entre 1603 y 1868, y la lenta pérdida de influencia de España en la geopolítica mundial a partir del siglo XVIII, las relaciones de los dos países fueron debilitándose. El primer “Tratado de amistad, comercio y navegación” entre España y Japón se firmó en 1868, año de inicio de la Era Meiji, y desde entonces las relaciones diplomáticas y comerciales se han ido consolidando, pasando por diferentes etapas. Sin embargo, en el imaginario colectivo de los habitantes de cada país siempre se ha sentido un gran respeto por la otra nación, percibiéndose entre sí como imperios lejanos, de fuertes y exóticas culturas, que han jugado un gran papel en la historia (Noya, 2004).

A raíz de la emergencia de Japón como potencia económica global tras la Segunda Guerra Mundial y el progresivo aumento de la presencia de España en la economía mundial, las relaciones económicas de ambos países se fueron consolidando, favoreciendo la aproximación de ambas sociedades. No debemos olvidar que la irrupción económica, en cadena, de Japón, Taiwán, Corea del Sur, y China en los últimos 50 años ha ido desplazando el centro de gravedad de la economía mundial hacia el continente asiático. En estos momentos cerca de 250 empresas niponas operan en España, mientras unas 30

españolas lo hacen en territorio japonés. Por otro lado, cerca de 400,000 japoneses visitan cada año España, poniendo de manifiesto su interés por la sociedad y la cultura españolas. Esta aproximación se ha hecho más patente en los últimos 20 años, a través de la puesta en marcha de iniciativas para lograr el acercamiento de ambos países en el ámbito de la sociedad civil. Un ejemplo lo tenemos en el Foro España Japón, organizado por la Fundación Consejo España Japón (Foro España Japón, 2015) que se reúne anualmente de forma alterna en cada uno de los dos países para fomentar las redes de contactos entre profesionales, empresas e instituciones niponas y españolas. El primer Foro España Japón se celebró en Madrid en 1997 y desde entonces ha tenido lugar en otras quince ocasiones. La última reunión del Foro España Japón tuvo lugar en noviembre de 2014 en Santander (España) dirigido a establecer contactos en relación con el tema emergente de “Ciudades Inteligentes”, que cuenta con interesantes ejemplos en Japón y España. En dicho Foro se presentó un informe realizado por el Real Instituto Elcano, centrado en las relaciones entre España y Japón en los ámbitos económico-empresarial, científico-tecnológico, educativo, cultural y turístico (Esteban, 2014).

El incremento de las relaciones comerciales, culturales y civiles entre España y Japón, experimentado en el último medio siglo, no tuvo inicialmente un equivalente en el auge de las relaciones científicotecnológicas, sobre todo por el escaso peso de la ciencia y la tecnología españolas, hasta la década de 1990, en comparación con las japonesas. Esto ha hecho que la ciencia española, con un rápido crecimiento en los últimos 30 años, no haya tenido mucha penetración en Japón o en el resto de los países asiáticos. Las relaciones científicas españolas, tanto a nivel gubernamental como las establecidas a otros niveles desde universidades u organismos públicos de investigación son más intensas con los países de la Europa occidental, los países iberoamericanos, y EEUU, mientras que las conexiones con Asia, los países del este de Europa, África y Oceanía han sido mucho más débiles. A nivel de grupos de investigación la colaboración científica entre España y Japón se ha realizado a través de contactos en congresos o mediante el uso de grandes instalaciones, como el sincrotrón ubicado en Tsukuba, auténtica ciudad de la ciencia japonesa, en la que se ubican grandes centros de investigación como el Instituto Nacional de Ciencia de Materiales (NIMS) (NIMS, 2015) o el Instituto Nacional Ciencia y Tecnologías Industriales Avanzadas (AIST) (AIST, 2015).

Para fortalecer estas débiles relaciones institucionales con Japón en el ámbito científico-técnico en los últimos años se han firmado diferentes acuerdos. En diciembre de 2008, se firmó un acuerdo entre la Organización para el Desarrollo de Nuevas Energías y Tecnología Industrial de Japón (NEDO) (NEDO, 2015) y el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI) (CDTI, 2015), entonces dependiente del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), cuyas competencias han pasado al actual Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) (MINECO, 2015). Dicho acuerdo

puso en marcha el Programa Bilateral de Cooperación Tecnológica *Japan and Spain Innovation Program* (JSIP), primer convenio de esta naturaleza que la agencia japonesa NEDO firmó con otro país, con el que se iniciaron proyectos en los que participan empresas españolas como Acciona o Endesa, o las japonesas Mitsubishi Motors o Hitachi, entre otras. Por otro lado, en febrero de 2009, se firmó el acuerdo de cooperación científica y académica entre el Instituto Nacional de Ciencia de Fusión de Japón (NIFS) (NIFS, 2015) y el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) (CIEMAT, 2015). En el marco de este acuerdo el CIEMAT ha diseñado el primer elemento del proyecto de fusión JT60SA instalado en el centro Naka Fusión Institute (NFI, 2015), perteneciente a la Agencia de Energía Atómica de Japón, y que forma parte del proyecto ITER (ITER, 2015), un dispositivo experimental de fusión nuclear que se está construyendo en Francia resultado de la cooperación internacional.

Esta secuencia de convenios entre España y Japón dio lugar a un acuerdo de mucho mayor calado entre ambos países para fortalecer la cooperación científica e impulsar la innovación empresarial, mediante el incremento de intercambio científico y el desarrollo tecnológico conjunto entre empresas españolas y japonesas. El acuerdo fue firmado el 1 de septiembre de 2010 entre el Ministerio de Educación, Cultura, Deportes, Ciencia y Tecnología (MEXT, 2015) de Japón y el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) de España. Dentro de este acuerdo, la biotecnología y la nanotecnología destacan como prioridades de la colaboración por la existencia en ambos países de grupos de investigación y empresas con oportunidades de liderazgo a nivel internacional. Como parte de este acuerdo, durante el año 2011, el Ministerio de Educación, Cultura, Deportes, Ciencia y Tecnología envió una delegación a España que realizó un informe completo sobre la estructura del sistema español de investigación, desarrollo e innovación en España, que ha servido para que las autoridades japonesas amplíen su conocimiento sobre el potencial español en muchos ámbitos de la investigación y la innovación.

Los anteriores ejemplos ponen de manifiesto cómo Japón y España han acelerado sus relaciones en el ámbito científicotecnológico. Como ya se ha mencionado anteriormente, la nanotecnología ha sido un eje central en el nuevo esquema de relaciones entre los dos países, sin duda alguna porque ambas naciones son conocedoras del importante papel de la nanotecnología en el desarrollo industrial y tecnológico del siglo XXI (Delgado, 2009; Serena, 2009). La siguiente sección profundiza en el papel de la nanotecnología en las relaciones científicotecnológicas entre España y Japón.

Fraguando contactos entre España y Japón en el contexto de la nanotecnología

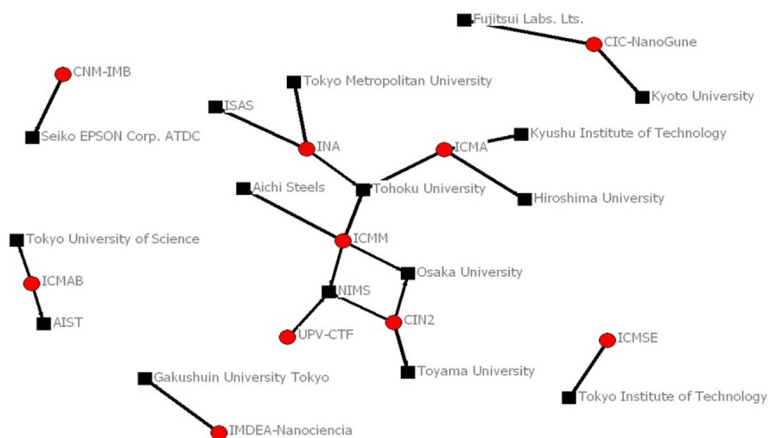
En el año 2007, el Instituto Español para el Comercio Exterior (ahora convertido en la entidad ICEX España Exportación e Inversiones) (ICEX, 2015)

y la Fundación Phantoms (Phantoms, 2015) firmaron un acuerdo que ha permitido mostrar en ferias comerciales internacionales el potencial de empresas e instituciones españolas en el emergente campo de la nanotecnología. La estrategia de ICEX para promocionar empresas de sectores emergentes ha sido un elemento decisivo para fomentar las relaciones España-Japón en el ámbito de la nanotecnología. Por su parte, la Fundación Phantoms es un referente internacional puesto que coordina la Red NanoSpain (NanoSpain, 2015), formada por más de 360 grupos de investigación, y organiza grandes eventos internacionales en el ámbito de la nanotecnología como la afamada serie de congresos *Trends in Nanotechnology* y la Feria Internacional *ImagineNano*.

Como fruto de esta colaboración entre el ICEX y la Fundación Phantoms, en el año 2008 se presentó por primera vez un Pabellón de España en la mayor feria del mundo dedicada a nanotecnología *NanoTech Tokyo* (Nanotech Tokyo, 2015), que se celebra anualmente en Tokio desde el año 2002. La presencia de una amplia representación de empresas, centros de investigación y universidades españolas en esta gran feria internacional no dejó indiferente a las autoridades japonesas, quienes enviaron en 2008 delegaciones a España con el fin de detectar la fortaleza de sus centros de investigación y universidades en este campo y promover una posible colaboración institucional. Durante el año 2008, también se realizó un estudio en el entonces MICINN de las relaciones existentes entre centros españoles y japoneses en el ámbito de la nanotecnología. La figura 1 muestra el esquema de las principales colaboraciones existentes antes de 2008 entre entidades japonesas y españolas en el campo de la nanotecnología. Esta figura se elaboró a partir de un estudio de las publicaciones internacionales conjuntas en temáticas relacionadas con la nanociencia y la nanotecnología firmadas simultáneamente por autores españoles y japoneses.

El fruto de estos encuentros y estudios fue la firma, el 11 de marzo de 2009, de un Memorando de Entendimiento (MoU) entre el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y la Agencia Japonesa de Ciencia y Tecnología (JST) (JST, 2015) para la puesta en marcha de un Programa Bilateral de Cooperación Científica y Tecnológica. La agencia JST depende del Ministerio de Educación Cultura, Deporte, Ciencia y Tecnología (MEXT, 2015). Dicho acuerdo contemplaba diversos niveles de colaboración en todas las temáticas relacionadas con el desarrollo sostenible, incluyendo celebraciones de jornadas y talleres, envío de delegaciones, convocatorias conjuntas de proyectos de investigación, etc. En el marco de este acuerdo se celebró, en abril de 2009, en Tokio, el primer taller hispanojaponés sobre “Nanociencia y Nuevos Materiales” (figura 2) organizado de forma conjunta por la agencia JST y el MICINN (JST-MICINN, 2009). En el mismo, se intercambiaron experiencias en la resolución de problemas relacionados con el medioambiente y con la generación, conversión, transporte y almacenamiento de energía usando aproximaciones derivadas de la nanociencia y la nanotecnología. La

FIGURA 1. Esquema de conexiones de mayor relevancia entre centros españoles (círculos rojos) y japoneses (cuadrados negros) con anterioridad a 2008 en el ámbito de la nanotecnología. La parte inferior de la figura contiene las siglas de los centros e institutos.



AIST: NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY
 CEIT: CENTRO TECNOLÓGICO CEIT-IK4
 CIN2: CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA (CSIC-Gen.Cat.)
 CNM-IMB: INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE BARCELONA (CSIC)
 CNM-IMM: INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID (CSIC)
 CNM-IMS: INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE SEVILLA (CSIC)
 ICFO: INSTITUTO DE CIENCIAS FOTÓNICAS
 ICMA: INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE ARAGÓN (CSIC)
 ICMB: INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE BARCELONA (CSIC)
 ICMM: INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID (CSIC)
 ICMSE: INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA (CSIC)
 INL: LABORATORIO IBERICO INTERNACIONAL DE NANOTECNOLOGÍA
 INA: INSTITUTO DE NANOCIENCIA DE ARAGÓN
 NIMS: NATIONAL INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE
 UPV-CTF: CENTRO DE TECNOLOGÍAS FOTÓNICAS (UNIV. POLITÉCNICA DE VALENCIA)

Fuente: Elaboración propia.

delegación española tuvo la oportunidad de visitar centros de investigación como NIMS, AIST y la Universidad de Tokio.

En marzo de 2010, se celebró en Barcelona el taller hispanojaponés sobre “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales” organizado nuevamente por la agencia JST y el MICINN, con la colaboración de Casa Asia y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) (CSIC, 2015). Este taller mostró las capacidades de ambos países y fue la antesala de una convocatoria conjunta entre JST y MICINN de proyectos de investigación que mencionaremos más adelante. La reunión científica incluyó la visita al Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), al Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB) (figura 3) y al sincrotrón ALBA.

Para finalizar esta sección, se debe mencionar que en 2012 la política científica del Gobierno de España pasó a ser competencia de la Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación (SEIDI) dependiente del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), tras la desaparición

FIGURA 2. Participantes en el taller conjunto hispanojaponés celebrado en Tokio en abril de 2009.



Fuente: Elaboración propia.

FIGURA 3. Participantes en el taller conjunto hispanojaponés celebrado en Barcelona en 2010 durante su visita al Instituto de Microelectrónica de Barcelona, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas.



Fuente: Elaboración propia.

del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN). Por esta razón, en el resto de este artículo el acrónimo MICINN/MINECO para referirse a las dos entidades responsables de la ciencia y tecnología españolas durante el periodo 2008-2015.

Las convocatorias de proyectos conjuntos sobre nanotecnología para retos energéticos y medioambientales

El taller celebrado en Tokio en 2009 sirvió para analizar el potencial de la colaboración entre el MICINN/MINECO y la agencia japonesa JST, permitiendo que ese mismo año se firmase un acuerdo específico de colaboración para financiar proyectos conjuntos de investigación en la temática de la nanotecnología orientada a la resolución de los retos energéticos y medioambientales temas de interés estratégico para ambos países. Con este programa se esperaba obtener resultados científicos que permitieran un avance significativo en ciencia y tecnología y pudieran dar lugar a desarrollos con aplicaciones industriales y de utilidad social. Mediante este acuerdo, España se convirtió en uno de los 23 países con los que la agencia JST establecía relaciones dentro de su Programa Cooperativo de Investigación Internacional Estratégica (SIRCP) (SIRCP, 2015). Se debe mencionar que en el año 2010, el MICINN/MINECO aprobó el proyecto “Fomento de la cooperación con Rusia, Australia y Asia en el Área de la nanotecnologías (NANORAA)”, cuya finalidad fue la de realizar contactos exploratorios y promocionar la nanotecnología española en regiones con las que históricamente existió un menor contacto científico.

Temáticas de las convocatorias

En el contexto del convenio entre JST y MICINN/MINECO antes mencionado, se estableció un esquema de financiación de proyectos conjuntos, basado en tres convocatorias en concurrencia competitiva, a las que se presentarían consorcios formados por grupos de investigación (tanto de entidades públicas como de empresas) de ambos países. Los proyectos realizarían propuestas para utilizar las nanotecnologías en la generación de nuevos materiales y dispositivos con el fin de potenciar las fuentes de energía renovable, optimizar el uso de las no renovables y fomentar los procesos de producción eficientes y sostenibles. Las temáticas principales en las que se agruparon los proyectos fueron:

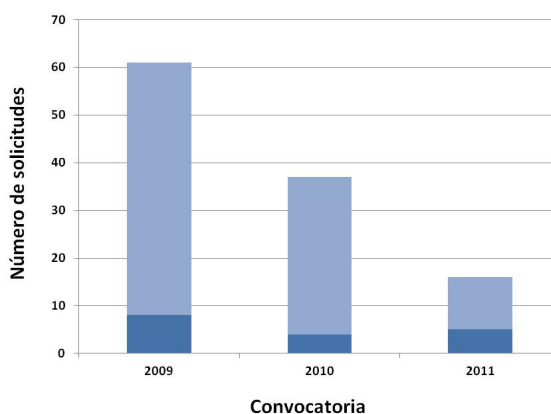
- a. Energía fotovoltaica.
- b. Nanomateriales para química verde, eficiente y sostenible.
- c. Nuevos materiales y dispositivos para generación, transformación y almacenamiento eficiente de energía.
- d. Materiales para pilas de combustible, almacenamiento de hidrógeno y nuevas baterías.

Solicitudes recibidas y metodología de evaluación empleada

Se realizaron 3 convocatorias conjuntas en los años 2009, 2010 y 2011, a las que se presentaron 61, 36, y 16 solicitudes, respectivamente (figura 4). Las solicitudes se presentaban por medios telemáticos simultáneamente tanto en MICINN/MINECO como en la agencia JST. En cada convocatoria se dispuso de un mes de plazo para el envío de las solicitudes. En total fueron aprobados un total 17 de proyectos: 8 en 2009, 4 en 2010 y 5 en 2011, lo cual demuestra que las convocatorias fueron muy competitivas, pues sólo el 15% de las solicitudes fueron financiadas. Como dato curioso, cabe mencionar que la convocatoria de 2009, con 61 solicitudes, supuso para la agencia JST el record histórico de participación en una convocatoria de sus programas de colaboración científica internacional. Este hecho revela el gran interés por establecer colaboraciones por parte de los grupos de investigación de ambos países.

En cada convocatoria las solicitudes recibidas fueron evaluadas inicialmente de forma separada por cada entidad convocante por los paneles de expertos configurados para la ocasión. Por lo general, cada proyecto recibió 2 o 3 evaluaciones por cada entidad convocante (MICINN/MINECO y JST). En conjunto, más de medio centenar de expertos de los dos países han estado involucrados en la evaluación de las propuestas de las tres convocatorias. Una vez emitidos los informes de evaluación, pasaban a una segunda fase los proyectos en los que existía mayor consenso en cuanto a su buena calificación. La decisión final sobre los proyectos aprobados en cada convocatoria se

FIGURA 4. Proyectos presentados a las convocatorias de los años 2009, 2010 y 2011, dentro del convenio conjunto hispanojaponés sobre “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales”, indicando los proyectos aprobados y financiados (región más oscura) y no aprobados (región más clara).



Fuente: Elaboración propia.

llevó a cabo, para cada convocatoria, en una reunión conjunta de representantes de ambos paneles de expertos, que realizaba la priorización de las propuestas atendiendo a los criterios de calidad científica, originalidad, oportunidad, impacto en la economía de los dos países, capacidad de formación de nuevo personal investigador, etcétera.

Es importante mencionar que la puesta en marcha de este programa entre MICINN/MINECO y la agencia JST supuso para la parte española poner en marcha una metodología de trabajo que acortase el tiempo que habitualmente se requiere para la concesión de un proyecto desde la publicación de la convocatoria. Por lo común, la convocatoria se publicaba en mayo/junio de cada año y la resolución de concesión se publicaba en octubre/noviembre del mismo año, lo que significaba acortar un 20-25% el tiempo que se requería habitualmente.

Relación de los proyectos aprobados

De los 17 proyectos aprobados, uno, perteneciente a la convocatoria de 2010, fue cancelado durante su ejecución debido a problemas administrativos; así se desarrollaron completamente un total de 16 proyectos conjuntos entre el año 2010 y el año 2015.

La tabla 1 recoge el listado de los 16 proyectos aprobados y ejecutados, incluyendo los títulos de los proyectos, los investigadores principales, las entidades involucradas en su ejecución y las temáticas generales en las que se encuadraron. Se debe mencionar que en la convocatoria del año 2009, además de los 8 proyectos conjuntos financiados, el MICINN/MINECO financió 15 Acciones Especiales de Coordinación a otros tantos grupos españoles, con el fin de que éstos establecieran contacto con grupos japoneses. Estas acciones, únicamente dirigidas a los grupos españoles, no se tienen en cuenta en el presente estudio, aunque también sirvieron de manera indiscutible para incentivar la colaboración entre los grupos de ambos países.

Cada entidad convocante y financiadora (JST y MICINN/MINECO) concedió recursos económicos a los grupos de su país. Estos recursos se utilizaron para financiar, con bastante flexibilidad, tanto para cubrir la contratación de personal como los gastos de funcionamiento (pequeño equipamiento, material fungible, participación en congresos, viajes y estancias de investigadores, y la organización de talleres de trabajo y reuniones conjuntas). La tabla 2 recoge el número total de investigadores involucrados en los 16 proyectos aprobados. En total, 342 investigadores han participado en los proyectos, sin contar el número de investigadores que posteriormente fueron contratados con cargo a dichos proyectos. En un análisis de participación por sexos, hay que destacar que dos investigadoras españolas lideraron proyectos, mientras que por la parte japonesa todos los líderes de los proyectos fueron hombres. Además, el porcentaje de mujeres participantes en los grupos españoles fue superior al de los grupos japoneses, poniendo de manifiesto

TABLA 1. Proyectos aprobados y financiados en las convocatorias 2009, 2010 y 2011 dentro del convenio conjunto hispanojaponés sobre “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales”.

TÍTULO DEL PROYECTO	INVESTIGADOR PRINCIPAL ESPAÑOL	INVESTIGADOR PRINCIPAL JAPONÉS	AÑO DE CONVOCATORIA	ÁREA TEMÁTICA (*)
Diseño, exploración y fabricación de células solares de alta eficiencia de conversión energética basadas en nuevos materiales	Abderrazzak Douhal (Instituto de Nano-tecnología, Nano-ciencia y Materiales Moleculares – INAMOL-, Universidad de Castilla La Mancha)	Shuji Hayase (Kyushu Institute of Technology)	2009	A
Células solares nanodiseñadas de bajo coste basadas en nanocristales semiconductores	Juan Bisquert Mascarell (Universitat Jaume I)	Taro Toyoda (The University of Electro-Communications)	2009	A
Estructuras de puntos cuánticos de alta densidad para células solares de banda intermedia	Antonio Luque (Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid)	Yoshitaka Okada (University of Tokyo)	2009	A
Nuevos materiales para electrolitos y electrodos para baterías de litio sólidas de lámina delgada	Mario Aparicio (Instituto de Cerámica y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas)	Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture University)	2009	D
Monolitos nano-estructurados de carbón para almacenamiento y conversión de metano	Francisco Rodríguez-Reinoso (Universidad de Alicante)	Katsumi Kaneko (Graduate School of Science and Technology, Chiba University)	2009	D
Nuevos catalizadores de oro para la química sostenible y una conversión energética eficiente	Avelino Corma (Instituto de Tecnologías Químicas, CSIC - Universidad Politécnica de Valencia)	Mastake Haruta (Tokyo Metropolitan University)	2009	B
Nuevas zeolitas para procesos de separación de gases y producción sostenible de productos químicos	Fernando Rey (Instituto de Tecnologías Químicas, CSIC - Universidad Politécnica de Valencia)	Takashi Tatsumi (Tokyo Institute of Technology)	2009	B
Primeros pasos hacia la integración de arrays de nanohilos en dispositivos termoelectrónicos útiles para aplicaciones energéticas	Marisol Martín-González (Instituto de Microelectrónica de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas)	Yoshikazu Shinohara (National Institute for Materials Science – NIMS)	2009	C

TABLA 1. (Continuación).

TÍTULO DEL PROYECTO	INVESTIGADOR PRINCIPAL ESPAÑOL	INVESTIGADOR PRINCIPAL JAPONÉS	AÑO DE CONVOCATORIA	ÁREA TEMÁTICA (*)
Endofulerenos para dispositivos fotovoltaicos	Nazario Martín (Universidad Complutense de Madrid)	Takeshi Akasaka (University of Tsukuba)	2010	A
Nanoplateformas multifuncionales de alta sensibilidad para control y purificación de agua	Arben Merkoçi (Fundación Privada Institut Català de Nanotecnologia)	Akira Fujishima (Tokyo University of Science)	2010	B
Nuevos materiales de tipo perovskita como componentes de dispositivos electroquímicos para generación de energía	Susana García Martín (Universidad Complutense de Madrid)	Nobuyuki Imanishi (Mie University)	2010	D
Core-Shell LEDs basados en sistemas de nanocolumnas de ZnMgO con altas eficiencias electrónicas	Adrián Hierro (Universidad Politécnica de Madrid)	Atsushi Nakamura (Research Institute of Electronics, Shizuoka University)	2010	C
Nuevos materiales, materiales compuestos de nanocristales-polímeros para células solares inorgánicas de bajo coste y alta eficiencia procesadas en disolución	Gerasimos Konstantatos (Instituto de Ciencias Fotónicas -ICFO)	Keisuke Tajima (The University of Tokyo)	2011	A
Caracterización y desarrollo de materiales avanzados para el desarrollo de nuevas baterías de litio	Manuel Perlado (Instituto de Fusión Nuclear, Universidad Politécnica de Madrid)	Yoshiaki Kato (The Graduate School for the Creation of New Photonics Industries)	2011	D
Nuevos materiales carbonosos con propiedades únicas para supercondensadores híbridos asimétricos	Diego Cazorla Amorós (Universidad de Alicante)	Takashi Kyotani (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Tohoku University)	2011	C

TABLA 1. (Continuación).

TÍTULO DEL PROYECTO	INVESTIGADOR PRINCIPAL ESPAÑOL	INVESTIGADOR PRINCIPAL JAPONÉS	AÑO DE CONVOCATORIA	ÁREA TEMÁTICA (*)
Desarrollo de dispositivos basados en películas delgadas termoeléctricas usando nanoestructuras magnéticas para generación termoeléctrica	Manuel Ricardo Ibarra García (Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza)	Sadamichi Maekawa (Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency)	2011	C
* Claves de las áreas temáticas: A. Energía fotovoltaica. B. Nanomateriales para química verde, eficiente y sostenible. C. Nuevos materiales y dispositivos para generación, transformación y almacenamiento eficientes de energía. D. Materiales para pilas de combustible, almacenamiento de hidrógeno y nuevas baterías.				

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 2. Número de investigadores participantes en los 16 proyectos aprobados y financiados en las tres convocatorias dentro del convenio conjunto hispanojaponés sobre “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales”.

	INVESTIGADORES DE PLANTILLA	DOCTORES CONTRATADOS (POSTDOCS)	INVESTIGADORES EN FORMACIÓN	TOTAL
Grupos japoneses	84	27	81	192
Grupos españoles	61	47	42	150
Total	145	74	123	342

Fuente: Elaboración propia.

uno de los problemas de la ciencia japonesa: la escasa integración de mujeres en los grupos de investigación.

Otro aspecto que se debe destacar es la inversión total realizada por las entidades convocantes. La tabla 3 recoge las cantidades que las dos entidades, JST y MICINN/MINECO, destinaron para financiar los 16 proyectos. La inversión conjunta ha sido de 6,2 M€, con una financiación promedio de 386 k€ por proyecto, cantidad bastante elevada para este tipo de convocatorias conjuntas de colaboración internacional. El esfuerzo estuvo bien repartido entre las dos entidades convocantes, correspondiendo el 52,5% al MICINN/MINECO y el 47,5% a la agencia JST. Este dato demuestra que el convenio de colaboración fue planteado en términos de igualdad entre dos naciones que poseen un importante peso en el contexto mundial.

TABLA 3. Inversión realizada por las entidades convocantes (JST y MICINN/MINECO) en los 16 proyectos aprobados y financiados en las tres convocatorias dentro del convenio conjunto hispanojaponés sobre “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales”.

	FINANCIACIÓN DE JST PARA GRUPOS JAPONESES (YEN)	FINANCIACIÓN DE MICINN / MINECO PARA GRUPOS ESPAÑOLES (EURO)	FINANCIACIÓN CONJUNTA TOTAL (JST + MICINN/MINECO) (EURO)*
Total de las tres convocatorias	363,364,750.00	3,248,484.00	6,178,817.93
Promedio por proyecto	22,710,296.88	203,030.25	386,176.12

(*) Las cantidades en yenes se han convertido en euros teniendo en cuenta el cambio promedio de divisa del año de la concesión.

Fuente: Elaboración propia.

Metodología empleada para el seguimiento de los proyectos aprobados

Además de todos los procesos de gestión necesarios para convocar y resolver las convocatorias conjuntas, se estableció un mecanismo de seguimiento de los proyectos a lo largo de su desarrollo. De esta forma, al concluir el segundo año de ejecución del proyecto, se valoró por parte de un comité de expertos designado por el MICINN/MINECO y la agencia JST, la evolución y resultados de cada proyecto. Aprovechando la presencia de los investigadores españoles y japoneses, las entidades colaboradoras organizaron talleres o reuniones científicas abiertos a la comunidad científica de los dos países. De esta manera, se celebraron las siguientes jornadas de seguimiento y talleres científicos:

- Jornada de seguimiento conjunto de los proyectos financiados de la convocatoria 2009 y celebración del 3th Workshop “Nanociencias y Nuevos Materiales” (Toledo, España, 2011).
- Jornada de seguimiento conjunto de los proyectos financiados de la convocatoria 2010 y celebración del 4th Workshop “Nanociencias y Nuevos Materiales” (Tsukuba, Japón, 2013).
- Jornada de seguimiento conjunto de los proyectos financiados de la convocatoria 2011 y celebración de la sesión conjunta JST-MINECO dentro del congreso Trends in Nanotechnology Japan 2014 (Tokio, Japón, 2014). Este congreso formó parte de las actividades programadas dentro del Año Dual España-Japón, una iniciativa conjunta hispanojaponesa orientada a intensificar y abrir nuevos horizontes a unas relaciones bilaterales centenarias (celebrada entre octubre de 2013 y septiembre de 2014).

TABLA 4. Promedio de las valoraciones efectuadas en las jornadas de seguimiento de los 16 proyectos aprobados y financiados en las tres convocatorias dentro del convenio conjunto hispanojaponés sobre “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales”.

ASPECTO VALORADO	VALORACIÓN (0-5)
Seguimiento del plan de investigación propuesto	4.3
Resultados alcanzados en el segundo años de proyecto	3.9
Ejecución del programa de intercambio de investigadores	3.8
Conjunto del proyecto	3.9

Fuente: Elaboración propia.

Se debe mencionar que la evaluación intermedia de los proyectos es una aportación realizada desde MICINN/MINECO ya que no era práctica habitual en JST la realización de un seguimiento de este tipo. La tabla 4 recoge, sobre una escala de 0 a 5, las valoraciones recibidas por los proyectos en dichas jornadas de seguimiento, que, como puede apreciarse, han sido bastante positivas, indicando que los proyectos se fueron desarrollando de acuerdo al plan propuesto y que los resultados han sido notables.

Una vez concluidos los proyectos, las dos entidades MICINN/MINECO y JST recibieron y analizaron informes finales donde se detallaban las actividades realizadas y se justificaron convenientemente los recursos obtenidos. Dichos informes finales, de carácter conjunto, han sido analizados en las dos entidades financiadoras y los resultados obtenidos se han calificado de muy satisfactorios. Estos informes finales también han servido para realizar el análisis que se muestra en la siguiente sección.

Análisis de los resultados de las convocatorias conjuntas

Tal y como se recoge en la tabla 1, cinco proyectos concedidos han estado relacionados con la energía fotovoltaica, proponiendo la mejora de células solares basadas en semiconductores mediante nanoestructuras o materiales nanocompuestos, así como la propuesta de nuevos materiales orgánicos para su uso en generación fotovoltaica. Por otro lado, se ejecutaron otros cinco proyectos relacionados con la transformación y almacenamiento eficientes de energía basados en materiales avanzados, destacando el desarrollo de dispositivos termoelectrónicos, sistemas de diodos de emisión láser (LED) de alta eficiencia y nuevos supercondensadores basados en carbono. En relación con la mejora de baterías o el uso del hidrógeno se aprobaron diferentes proyectos destacando proyectos innovadores en los que se proponen sistemas de lámina delgada para electrodos de baterías o complejos materiales de tipo perovskita para el transporte iónico. Finalmente, una serie de proyectos estaban más relacionados con la mejora de la eficiencia de procesos físicoquímicos para la purificación de agua, la separación de gases, o la

producción de diferentes sustancias de interés industrial. Como ya se ha puesto de manifiesto por muchos expertos (Gómez-Romero, 2007), el impacto de la nanotecnología en el ámbito de la energía y la sostenibilidad es muy importante, realizando imaginativas propuestas, algunas de las cuales podrán llevarse a medio plazo al mercado. Por lo tanto, un primer éxito de la convocatoria es la completitud de los temas abordados, permitiendo poner sobre la mesa diferentes aproximaciones para resolver diferentes problemas.

Los resultados de los proyectos de investigación son cuantificables de diferentes maneras, aunque lo más habitual es utilizar un conjunto de indicadores. En el caso de la convocatoria conjunta JST-MINECO, no se establecieron *a priori* indicadores de objetivos a alcanzar en cada proyecto, debido a que en el ámbito de la ciencia más básica los resultados obtenidos suelen diferir de los planeados, dado que la propia investigación cierra caminos inicialmente previstos pero abre otros no esperados. Además, en temas frontera, como los relacionados con la nanociencia y la nanotecnología, la incertidumbre es mayor que en temas de investigación más consolidados. Por lo tanto, es difícil definir una serie de indicadores *a priori* que permitan medir el grado de cumplimiento o éxito del conjunto de la convocatoria. Por tanto, los indicadores disponibles son aquellos obtenidos *a posteriori*, una vez finalizados los proyectos.

En la tabla 5 se recogen algunos de los indicadores de producción científica que se han conseguido por los 16 proyectos financiados por las dos entidades convocantes. Los resultados mostrados se obtuvieron a través de una encuesta realizada entre los grupos de investigación y usando los informes enviados por los grupos a sus respectivas entidades financiadoras. La tabla 5 muestra tanto la producción total de los grupos, como aquella que corresponde exclusivamente a la producción conjunta derivada de los proyectos financiados en las tres convocatorias. Debemos destacar que los datos recogidos no son homogéneos pues los proyectos de la primera convocatoria han tenido mayor tiempo para poder publicar resultados una vez concluida formalmente su financiación. Los proyectos finalizados más recientemente todavía tienen potencial para dar lugar a más publicaciones, por lo que los datos no son definitivos, pero sí dan una idea aproximada de la producción conjunta del programa colaborativo.

En conjunto se observa que los proyectos han contribuido a fomentar la interacción entre los grupos y que esta interacción se ha plasmado en publicaciones en revistas internacionales, libros, y patentes. Algunos de esos resultados se han plasmado en obras conjuntas sin excluir la publicación de obras con autoría de miembros pertenecientes a un solo grupo de investigación. Los 62 artículos realizados en colaboración directa entre los grupos españoles y los japoneses han sido publicados en revistas de diferente impacto, pudiéndose destacar que 20 de las mismas lo han sido en revistas con índice de impacto superior a 6. La tabla 6 recoge una selección de las publicaciones realizadas en el marco de los 16 proyectos financiados. En cuanto a las

TABLA 5. Principales indicadores de resultados obtenidos por los 16 proyectos aprobados en las tres convocatorias dentro del convenio conjunto hispanojaponés sobre “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales”.

	PRODUCCIÓN CONJUNTA (CON AUTORES DE LOS GRUPOS ESPAÑOL Y JAPONÉS)	PRODUCCIÓN TOTAL OBTENIDA POR LOS GRUPOS EN EL PERIODO ANALIZADO	PRODUCCIÓN CONJUNTA SOBRE LA PRODUCCIÓN TOTAL
Número de publicaciones en revistas internacionales	62	465	13.33
Número de publicaciones en revistas internacionales con un factor de impacto mayor que 6	20	129	15.50
Número de capítulos de libro	3	45	6.67
Número de libros completos	0	7	0.00
Número de comunicaciones orales y conferencias invitadas presentadas en congresos y talleres internacionales	66	351	18.80
Número de patentes internacionales registradas	1	6	16.67

Fuente: Elaboración propia.

actividades más cercanas a la transferencia de tecnología, es cierto que el número de patentes conjuntas es muy inferior al de artículos o capítulos de libro debido a que las patentes son resultado de un proceso más largo de maduración y colaboración. Por otro lado, en algunos casos se detectó cierta reticencia a trabajar en patentes debido a las implicaciones económicas que éstas tienen para las instituciones.

Además de los anteriores indicadores, hay que mostrar que los resultados de la colaboración también han servido para incentivar intercambio de investigadores y la organización de eventos de manera conjunta, ayudando a un mejor conocimiento mutuo de las dinámicas de trabajo propias de cada país. En total se han realizado 117 reuniones de trabajo conjuntas (más de 7 por proyecto) entre los grupos españoles y japoneses para coordinar las actividades de investigación. Un total de 104 investigadores japoneses han realizado visitas a los grupos españoles (con una duración promedio de 10 días) y un total de 63 investigadores españoles han visitado a sus socios japoneses (con una duración promedio de 30 días). En conjunto, se han realizado 167 intercambios, lo que representa más de 10 por proyecto financiado.

En cuanto al efecto de los proyectos sobre las capacidades de los grupos, se debe destacar que también ha existido un impacto directo sobre la formación del personal participante en los proyectos de investigación. De esta forma, se han defendido 44 tesis de máster (32 en Japón y 12 en España) y 35 tesis de doctorado (13 en Japón y 22 en España) en temáticas

TABLA 6. Selección de artículos publicados en revistas internacionales como resultado de los proyectos financiados en las tres convocatorias dentro del convenio conjunto hispanojaponés sobre “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales”.

J. Oliver-Mesequer <i>et al.</i> , “Small gold clusters formed in solution give reaction turnover numbers of 107 at room temperature”, <i>Science</i> , 338: 1452(2012).
G. de Miguel <i>et al.</i> , “Femto to millisecond observations of indole-based squaraine molecules photodynamics in solution”, <i>Phys.Chem.Chem.Phys.</i> , 14: 1796-1805 (2011).
S. Hashimoto <i>et al.</i> , “Anomaly of CH ₄ molecular assembly confined in single-wall carbon nanohorn spaces”, <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 133: 2022-2024 (2011).
B. Deb <i>et al.</i> , “Heat treatment effects on electrochemically grown Bi ₂ Te ₃ thin films for thermoelectrical applications”, <i>Materials Transactions</i> 53: 1481-1485 (2012).
R. Simancas <i>et al.</i> , “Modular organic structure-directing agents for the synthesis of zeolites”, <i>Science</i> . 330: 1219-1222 (2010).
J. Mosa <i>et al.</i> , “Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ thin-film electrodes by in-situ synthesis of lithium alkoxide for Li-ion microbatteries”, <i>Electrochimica Acta</i> , 149: 293-299 (2014).
N. Guijarro <i>et al.</i> , “Direct correlation between ultrafast injection and photoanode performance in quantum-dot sensitized solar cells”, <i>J. Phys. Chem., C</i> , 114: 22352-22360 (2010).
Y. Takano <i>et al.</i> , “An endohedral metallofullerene as a pure electron donor: Intramolecular electron transfer in donor-acceptor conjugates of La ₂ @C ₈₀ and 11,11,12,12-tetracyano-9,10-anthra-pquinodimethane (TCAQ)”, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132: 19401-19408 (2012).
M. S. Senn <i>et al.</i> , “B-cation order control of magnetism in the 1322 perovskite CaCu ₃ Fe ₂ Nb ₂ O ₁₂ ”, <i>Chem. Mater.</i> , 26: 4832-4837 (2014).
M. López-Ponce <i>et al.</i> , “VIS-UV ZnCdO/ZnO multiple quantum well nanowires and the quantification of Cd diffusion”, <i>Nanotechnology</i> , 25: 255202/1-255202/6 (2014).
K. Mima <i>et al.</i> , “Li distribution characterization in Li-ion batteries positive electrodes containing Li _x Ni _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ secondary particles (0.75<x<1.0)”, <i>Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B</i> , 290: 79-84 (2012).
R. Berenguer <i>et al.</i> , “Electrochemical generation of oxygen-containing groups in an ordered microporous zeolite-templated carbon”, <i>Carbon</i> , 50: 94-104 (2013).
R. Ramos <i>et al.</i> , “Spin seebeck effect in a epitaxial Fe ₃ O ₄ enabling thin-film thermoelectricity observed and established”, <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 102: 072413 (2013).
L. Martinez <i>et al.</i> , “Improved electronic coupling in hybrid organic-inorganic nanocomposites employing thiol-functionalized P ₃ HT and non-toxic bismuth sulfide nanocrystals”, <i>Nanoscale</i> , 6: 10018-10026 (2014).

Fuente: Elaboración propia.

relacionadas con las de los proyectos de investigación. De hecho, una parte significativa de las estancias antes mencionadas corresponde a intercambios entre jóvenes investigadores en formación. Se debe mencionar que algunos de los investigadores españoles que han alcanzado el grado de doctor durante el desarrollo del proyecto han mostrado interés en incorporarse a grupos japoneses para realizar una estancia postdoctoral de larga duración.

Otro indicador que puede ser útil para revelar el éxito del programa bilateral es el número de nuevas convocatorias internacionales a las que los grupos españoles y japoneses han enviado de manera conjunta solicitudes de proyectos con el fin de seguir manteniendo la colaboración alcanzada. En total se han presentado 4 proyectos a convocatorias internacionales de otras entidades (fundamentalmente de la Unión Europea).

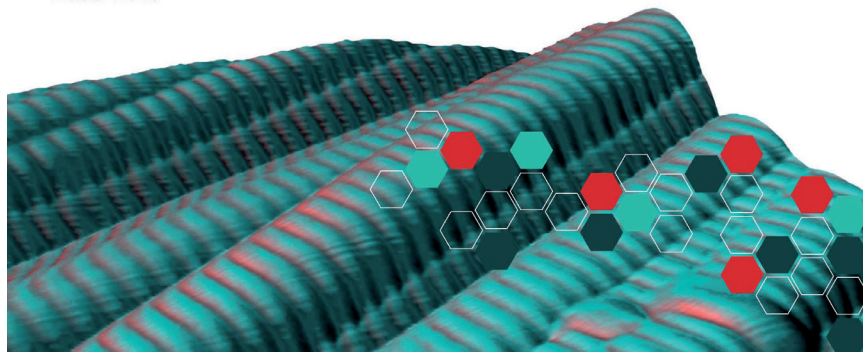
Para finalizar esta sección se debe mencionar que los proyectos financiados han tenido cierta visibilidad en los medios, tanto españoles como japoneses, y se contabilizan un total de 35 artículos de divulgación, entrevistas o apariciones en los medios de comunicación, en donde aparecen investigadores de los grupos de investigación participantes en los proyectos de investigación.

Un análisis conjunto de los resultados de todo el programa ha sido realizado, con detalle y profundidad, por las dos entidades JST y MICINN/MINECO, poniendo sobre la mesa los aspectos positivos de la colaboración, así como otros aspectos que pueden mejorarse de cara a futuras redicciones de este esquema conjunto de financiación de proyectos. Dicho análisis ha dado lugar a este artículo así como a un folleto conjunto publicado entre ambas entidades (figura 5). Dicho folleto da cuenta, de forma resumida, de los principales resultados obtenidos por los 16 proyectos de investigación financiados. La presentación oficial de los resultados de todas las actuaciones de

FIGURA 5. Portada del folleto realizado conjuntamente por el MICINN/MINECO y la agencia JST, que recoge los resultados más importantes obtenidos por los proyectos realizados en el marco del convenio conjunto hispanojaponés sobre "Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales".

Nanotechnologies and new materials for environmental challenges and sustainable development

A collaborative experience between Japan and Spain
2009-2015



cooperación, y del folleto antes mencionado, tuvo lugar el 23 de octubre de 2015, en un acto celebrado en la Embajada de España en Japón, en el que participaron representantes políticos y científicos de ambos países, poniendo un broche de oro a todo un programa extendido durante casi 7 años desde la firma, en 2009, del Memorando de Entendimiento (MoU) entre el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y la Agencia Japonesa de Ciencia y Tecnología (JST).

Conclusiones y futuro

La puesta en marcha de un programa de colaboración hispanojaponés en el ámbito de la aplicación de la nanotecnología para resolver retos energéticos y medioambientales ha sido una iniciativa desarrollada dentro de un contexto estratégico mucho más ambicioso de acercamiento mutuo entre España y Japón, países que han iniciado colaboraciones en diferentes temáticas científicotécnicas. Este programa se ha basado en dos pilares: la financiación de proyectos conjuntos mediante tres convocatorias y la celebración de talleres científicos de alto nivel. En conjunto, los resultados obtenidos se pueden considerar satisfactorios por el número de publicaciones y de contribuciones a congresos. Además, se han producido un número elevado de estancias de investigadores españoles en Japón y de investigadores japoneses en España, lo que permite no sólo un intercambio de conocimientos científicos, sino sobre las dinámicas de trabajo que se emplean en otros países. Podemos mencionar que se han detectado ciertas dificultades en los temas de transferencia de tecnología, como el registro de patentes o la proyección industrial de los resultados. En conjunto, los proyectos han servido para consolidar relaciones ya existentes entre grupos españoles y japoneses, mientras en otros casos se han creado otras conexiones que seguramente requieran una mayor maduración. En el caso de los grupos españoles, los proyectos han permitido que investigadores españoles puedan realizar en Japón una estancia postdoctoral de larga duración en un grupo que va a mantener contactos con España, de forma que no se pierda la vinculación con el sistema de I+D+I nacional.

A su vez, el programa ha servido para realizar una puesta en común de metodologías en la gestión de la I+D+I, incluyendo el diseño de convocatorias, así como su seguimiento y evaluación. Estos resultados, que pasan a formar parte del capital intangible de las organizaciones, son casi tan importantes como los resultados científicos, pues permiten extrapolar las experiencias al diseño de futuras actuaciones. En este sentido, algunos aspectos que merece la pena destacar son:

- Se ha realizado una puesta en común de las metodologías de convocatorias y evaluación de proyectos. En concreto, se han realizado evaluaciones conjuntas mediante comisiones evaluadoras mixtas que inicialmente poseían mecánicas internas diferentes.

- Se han debido acompañar ritmos diferentes a la hora de resolver convocatorias.
- Se han puesto en marcha jornadas de seguimiento intermedio de proyectos, que en el caso de la agencia japonesa no era una práctica habitual.
- Se ha sabido superar las dificultades surgidas por el hecho de que España y Japón poseen diferentes fechas de inicio para el año fiscal.

La figura 6 muestra la metodología empleada a lo largo del programa para realizar la gestión del mismo, resumiendo las principales características descritas en la anterior sección.

FIGURA 6. Representación esquemática de la metodología empleada por el MICINN/MINECO y la agencia JST para la puesta en marcha del convenio de colaboración y las convocatorias asociadas en el ámbito de la “Nanotecnología para los retos energéticos y medioambientales”.



Fuente: Elaboración propia.

Una vez terminado el programa conjunto, con sus éxitos y aprendizajes, creemos importante mantener una colaboración estable, aunque las circunstancias actuales en los dos países no son las más favorables para repetir un programa de las mismas dimensiones. No obstante, es necesario proponer otras actuaciones más focalizadas, más orientadas a resultados concretos en temas concretos. En este sentido, una buena temática relacionada con la nanotecnología, de interés para ambos países, y con un elevado impacto es la nanomedicina. Concretamente, en el área de nanomedicina, España cuenta con destacados grupos de investigación a nivel internacional agrupados en torno a la Plataforma Española de Nanomedicina (NanoMedSpain, 2015) y al Centro de Investigación Biomédica en Red en Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN, 2015) dependiente del Instituto de Salud Carlos III (ISCIII, 2015), el principal Organismo Público de Investigación (OPI), que financia, gestiona y ejecuta la investigación biomédica en España. Además, se debe mantener la presencia de la nanotecnología española en Japón a través del Pabellón Español en la Feria Nanotech Tokyo. A medio plazo, cuando el contexto económico sea más favorable, el mantenimiento de relaciones permitirá relanzar programas mucho más ambiciosos que permitan alcanzar éxito a partir de las experiencias acumuladas en estos últimos años.

Referencias

- AIST (2015). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. <http://www.aist.go.jp/index_en.html>.
- CDTI (2015). Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial. <<https://www.cdti.es/>>.
- CIEMAT (2015). Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. <<http://www.ciemat.es/>>.
- CSIC (2015). <<http://www.csic.es>>.
- Delgado, G. C. (2009). Economía política de la nanotecnología. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 1(1): 87-94.
- Esteban, Mario (2014). *Dinamizando las relaciones hispano-japonesas: propuestas de la sociedad civil*. Real Instituto Elcano, Madrid. Accesible en <<http://foroespanajapon.es/wp-content/uploads/2014/09/Informe-Elcano-definitivo.pdf>>.
- Foro España Japón (2015). <<http://www.spainjapanfoundation.com/>>.
- Gómez-Romero, Pedro (2007). *Un planeta en busca de energía*. Madrid: Editorial Síntesis.
- ICEX (2015). ICEX España Exportación e Inversiones. <<http://www.icex.es>>.
- JST (2015). Japan Science and Technology Agency. <<http://www.jst.go.jp/EN/>>.
- JST-MICINN (2009). <http://www.jst.go.jp/sicp/ws2009_sp1st.html>.
- MINECO (2015). Ministerio de Economía y Competitividad. <<http://www.mineco.gob.es/portal/site/mineco/>>.
- NanoSpain (2015). Red Española de Nanotecnología. <<http://www.nanospain.org>>.

- Nanotech Tokyo (2015). International Nanotechnology Exhibition & Conference. <<http://www.nanotechexpo.jp>>.
- NEDO (2015). New Energy and Industrial Technology Development Organization. <<http://www.nedo.go.jp/english/index.html>>.
- NIFS (2015). National Institute for Fusion Science. <<http://www.nifs.ac.jp/en/index.html>>.
- NIMS (2015). National Institute for Materials Science. <<http://www.nims.go.jp/eng/>>.
- Noya, Javier (2004). *La imagen de España en Japón*. Madrid: Real Instituto Elcano. Accesible en <<http://www.realinstitutoelcano.org/publicaciones/libros/libro-japon.pdf>>.
- Phantoms (2015). Fundación Phantoms. <<http://www.phantomsnet.net>>.
- Serena, P.A. (2009). La implantación de la nanotecnología en España: muchas luces y alguna sombra. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 2(2): 74-90. En: <<http://www.mundonano.unam.mx/pdfs/mundonano3.pdf>>.
- SIRCP (2015). JST Strategic International Research Cooperative Program, <<http://www.jst.go.jp/inter/english/sicp/index.html>>.
- NanoMedSpain (2015). Plataforma Española de Nanomedicina. <<http://www.nano-medspain.net/>>.
- CIBER-BBN (2015). Centro de Investigación Biomédica en Red en Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina. <<http://www.ciber-bbn.es/>>.
- ISCIII (2015). Instituto de Salud Carlos III. <<http://www.isciii.es>>.
- NFI (2015). Naka Fusion Institute. <<http://www.naka.jaea.go.jp/english/>>.
- ITER (2015). International Thermonuclear Experimental Reactor. <<https://www.iter.org/>>.
- MEXT (2015). Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT). <<http://www.mext.go.jp/english/a01.htm>>.

Nanocatalizadores para la producción de energías limpias

Trino A. Zepeda,* J. Noé Díaz De León,* Gabriel Alonso-Núñez,*
Oscar Olvera,* Sergio Fuentes*

RESUMEN: En este trabajo se discute brevemente la importancia de la nanotecnología para el desarrollo de materiales aplicados hacia la obtención de energías limpias. Las aplicaciones de los nanomateriales tienen un amplio espectro, desde la producción de energía eléctrica por medio de celdas solares o celdas de combustible, producción de diésel y gasolinas de ultra-bajo azufre provenientes de fuentes fósiles (petróleo), así como la síntesis de diésel y gasolinas sintéticas.

PALABRAS CLAVE: Nanotecnología, energías renovables, celdas de combustible, celdas solares, hidrodesulfuración, Fischer-Tropsch.

ABSTRACT: In this work, the importance of nanotechnology for the materials development, applied to the clean energy obtaining is briefly discussed. The nanomaterials application is of a wide spectrum; from electric energy production through solar cell or fuel cells to the ultra-low sulfur diesel and gasoline from fossil source (petroleum). As well as the synthetic production of diesel and gasoline.

KEYWORDS: Nanotechnology, renewable energy, fuel cells, solar cells, hydrodesulfurization, Fischer-Tropsch.

Introducción

Cada uno de los procesos asociados al uso de energía tales como: reacciones de transferencia de carga eléctrica, reacciones químicas y otros procesos asociados, ocurren a nivel atómico-molecular (Barnham *et al.*, 1990). De este modo, la nanotecnología puede utilizarse en el desarrollo de sistemas más eficientes para la conversión, transmisión, almacenamiento y el uso de esta energía (Barnham *et al.*, 1990; Rimada *et al.*, 2005). Hoy en día existen dos demandas principales de energía: la eléctrica y la que se obtiene del uso de hidrocarburos, utilizada fundamentalmente para el autotransporte. Sin embargo, las tecnologías principales para la obtención de estas fuentes de energía son responsables de causar un severo impacto ambiental. Por lo tanto, es

Recibido: 28 de octubre de 2015. Aceptado: 13 de noviembre de 2015.

* Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, C.P. 22800, Ensenada, Baja California, México. Correspondencia: T. A. Zepeda (trino@cryn.unam.mx); J. N. Díaz De León (noejd@cryn.unam.mx).

necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para la obtención de energías amigables con el medio ambiente.

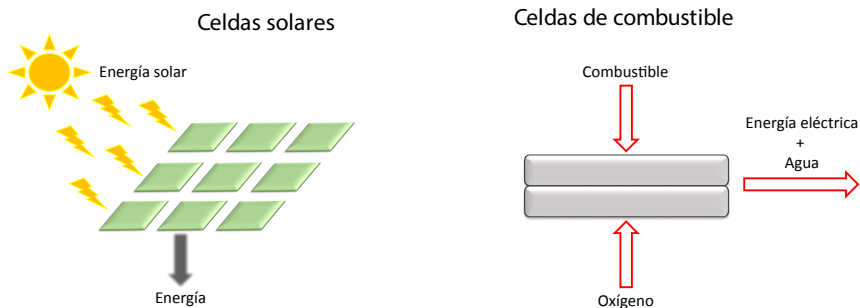
Por otro lado, la nanotecnología se encarga de caracterizar, ensamblar y manipular los materiales a escala nanométrica, en este sentido, permite configurar materiales con propiedades a la medida, con la posibilidad de ser empleados para la producción de energía limpia, con un mínimo impacto ambiental.

Energía eléctrica

La energía eléctrica se puede obtener mediante tecnologías amigables con el medio ambiente, como lo son las celdas solares, turbinas propulsadas por energía eólica y a través de celdas de combustible (Barnham *et al.*, 1990; Rimada *et al.*, 2005). Las celdas solares se utilizan para convertir la energía proveniente de los rayos solares en energía eléctrica, mientras que las celdas de combustible convierten la energía proveniente de diferentes combustibles, como metanol e hidrógeno, en energía eléctrica (Sun *et al.*, 2005). La ventaja de las celdas solares es que no generan contaminantes durante la producción de electricidad, mientras, en el caso de las celdas de combustible, con excepción del hidrógeno (en cuyo caso el único residuo que se tiene es el agua) se generan gases CO_x (figura 1).

Para entender cómo puede aprovecharse la nanotecnología en las celdas solares es necesario entender primero el funcionamiento de éstas. Una manera en la que las celdas solares pueden absorber los fotones de los rayos solares es a través de pigmentos anclados a partículas de óxido de titanio (TiO_2) (Manríquez *et al.*, 2006). Cuando el pigmento absorbe los fotones, el TiO_2 se excita y transfiere electrones a la banda de conducción, y, a su vez, genera una separación de cargas que puede aprovecharse para dar lugar a una corriente eléctrica.

FIGURA 1. Conversión de energía solar y química a través de celdas solares y de combustible, respectivamente.



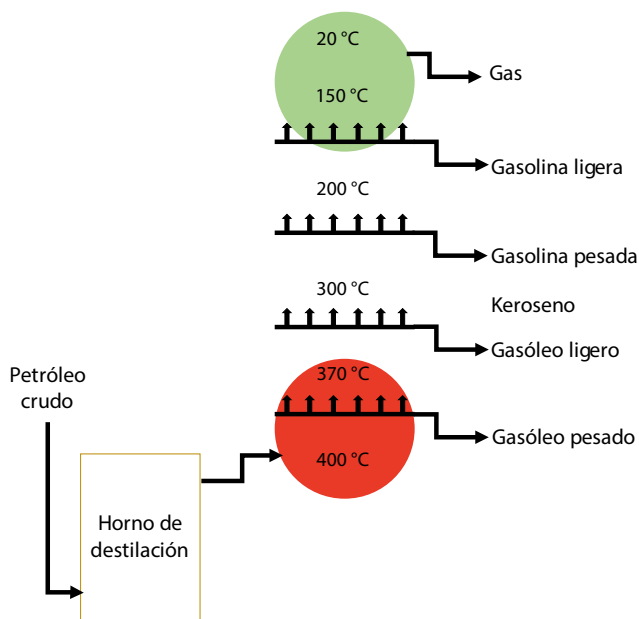
Fuente: Elaboración propia.

Así pues, sí en lugar de tener partículas grandes de TiO_2 conseguimos tener partículas más pequeñas, el área disponible por cada gramo de TiO_2 para captar la energía solar será mayor. Además, mediante un control del tamaño de las partículas de TiO_2 también podremos *sintonizar* las propiedades de este compuesto, con lo cual, al mismo tiempo, tendremos materiales más eficientes que permitan reducir los costos a futuro (Manríquez *et al.*, 2006). Como puede adivinarse, la manufactura de estos dispositivos es un nicho de oportunidad en el que hoy en día queda mucho trabajo por hacer.

Energía por hidrocarburos y su contaminación

En los últimos años, el consumo de hidrocarburos líquidos para el autotransporte se ha incrementado considerablemente, siendo el diésel y la gasolina los más utilizados (Zepeda, 2008). Dichos combustibles provienen de los cortes intermedios del petróleo, obtenidos mediante el proceso de destilación atmosférica, como se muestra en la figura 2. La calidad de estos combustibles se obtiene a través de diferentes procesos de refinación que les van proporcionando las características adecuadas y la calidad necesaria para su utilización (Zepeda, 2008). Los procesos de refinación nos permiten eliminar impurezas que generarían contaminación atmosférica, daños a la salud y la comúnmente llamada “lluvia ácida” (Benitez, 1993).

FIGURA 2. Destilados del petróleo crudo.

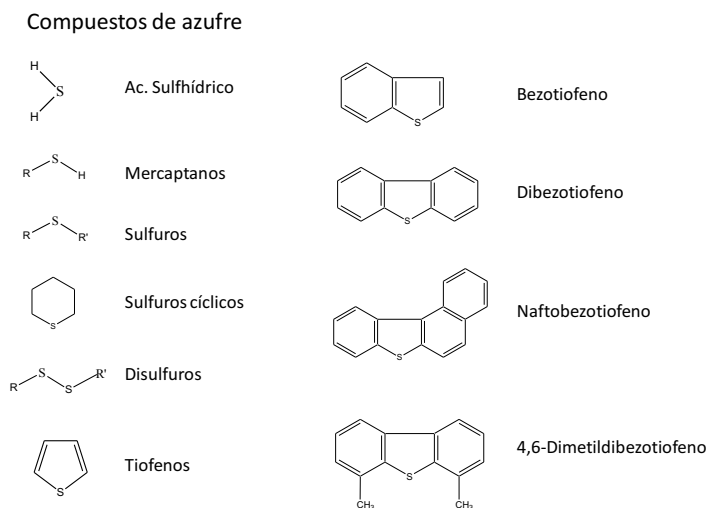


Fuente: Elaboración propia.

En la gasolina, por ejemplo, se debe eliminar el benceno, pues se considera un agente altamente cancerígeno. En el caso del diésel, las principales impurezas son los compuestos que contienen azufre (S), nitrógeno (N) y/o algunos metales pesados embebidos en las moléculas de hidrocarburos (Zepeda, 2008). No obstante, tanto en diésel como en la gasolina, el principal contaminante a eliminar es el azufre. En la figura 3 se muestran algunos de los compuestos con azufre en su estructura y presentes en el diésel y gasolinas antes de ser “hidropurificados”.

Durante la combustión interna de los motores de autotransporte se generan muchos contaminantes como monóxido de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (COV) derivados de una combustión incompleta (Hernández *et al.*, 2015). Asimismo, se generan óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x) derivados de la presencia de compuestos nitrogenados y azufrados en ese combustible (Buhr *et al.*, 1995). Adicionalmente, para abatir la emisión de CO y NO_x a la atmósfera, se emplean convertidores catalíticos a la salida de los gases del motor. En estos convertidores se lleva a cabo la oxidación de CO a CO_2 y la reducción de NO_x a N_2 en la presencia de metales preciosos. Sin embargo, los convertidores catalíticos se envenenan por la presencia de óxidos de azufre (SO_x) que impiden su buen funcionamiento (Buhr *et al.*, 1995). De ahí que el azufre se elimine de los combustibles mediante el proceso llamado hidrodesulfuración (HDS). La HDS extrae el azufre en presencia de hidrógeno y de catalizadores de alta eficiencia. Este proceso de hidropurificación es actualmente el de mayor relevancia en la industria de la refinación debido a su volumen de producción.

FIGURA 3. Compuestos de azufre presentes en el diésel y gasolina.



Fuente: Elaboración propia.

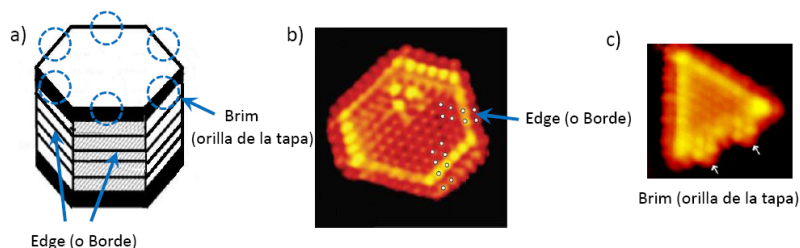
Por lo tanto, la calidad del aire que respiramos en las ciudades está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Debido a esto, las nuevas regulaciones ambientales contemplan la disminución de los contaminantes presentes en los combustibles derivados del petróleo. Dichas regulaciones ambientales indican los niveles máximos de azufre permitidos en los combustibles de transporte que para el diésel son de 10 partes por millón (ppm) mientras que para las gasolinas este valor es de 15 ppm. A estos combustibles que cumplen con estas especificaciones se les denomina de ultra bajo azufre y tienen gran demanda a nivel mundial. Ya que a futuro se considera que estos niveles serán llevados a cero ppm de azufre, lo que se ha llegado a llamar el “horizonte cero”.

Los catalizadores empleados en este proceso de HDS están basados en molibdeno combinado con cobalto o níquel (Co o Ni) y soportado en una matriz de óxido de aluminio (alúmina). Los catalizadores deben tener la propiedad de remover fácilmente los átomos de azufre de las moléculas de hidrocarburos. Una característica de los catalizadores es que su funcionamiento requiere que las fases activas estén en forma de sulfuros (Co(Ni)-MoS₂) (Kibsgaard *et al.*, 2010; Topsøe *et al.*, 2011). La combinación de los sulfuros de Mo y Co o Ni en los catalizadores de HDS aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales; este efecto se denomina sinergia catalítica. Esto es debido a que las dos fases inducen un mayor número de sitios activos en la superficie, donde se lleva a cabo la reacción catalítica.

En los últimos años, se ha registrado un aumento importante en investigación básica sobre la generación de catalizadores de HDS. Las líneas de investigación han ido desde la textura del catalizador, nuevos soportes, aditivos, nuevas fases activas, hasta tratar de elucidar la existencia de diferentes sitios activos. En este contexto, el investigador en catálisis H. Topsøe, investigador y empresario de uno de los más importantes corporativos de la industria de catálisis, propuso un nuevo modelo para los sitios catalíticos. Este modelo así como algunas imágenes de caracterización que lo sustentan se presenta en la figura 4.

Este modelo propone que las partículas de MoS₂ de tamaño nanométrico tengan dos tipos de sitios catalíticos llamados *edge* y *brim* (borde y orilla). Por lo general, durante la HDS de moléculas organoazufradas, el azufre se elimina directamente de la molécula a través de la ruptura del enlace C-S, una reacción denominada desulfuración directa (Kibsgaard *et al.*, 2010). Sin embargo, también se puede eliminar al “S” vía previa hidrogenación de los enlaces dobles carbón-carbón (C=C). Con base en el modelo del sitio activo presentado en la figura 4, se ha propuesto que la eliminación directa del azufre ocurre sobre los sitios de borde, mientras que la eliminación de azufre mediante la ruta de hidrogenación se lleva a cabo en los sitios de orilla. Muchos trabajos de tipo mecanísticos se han dado a la tarea de verificar esta propuesta corroborando la eficacia del modelo.

FIGURA 4. Modelo *brim-edge* (borde-orilla) propuesto por H. Topsøe para las fases activas en HDS. a) Representación esquemática del modelo *brim-edge*; b) y c) imágenes de STM de los bordes (*edge*) y de la orilla de la tapa (*brim*), respectivamente.



Fuente: Imágenes tomadas de: Kibsgaard *et al.* (2010); Topsøe *et al.* (2011).

En nuestro país existen varios grupos de investigación que llevan a cabo análisis de ciertas líneas específicas dentro del rubro de HDS. Sus investigaciones están buscando mejorar este tipo de materiales para que puedan ser empleados de manera real en la industria de refinación mexicana. El reto consiste en diseñar nanocatalizadores capaces de afrontar las demandas y necesidades de la industria moderna de la refinación, principalmente en crudos complejos como el crudo Maya mexicano. Éste tiene un contenido de azufre del 3-4% en peso, esto es de 30 a 40 mil partes por millón de S. En este sentido, cabe mencionar que actualmente el grupo de investigación en HDS del CNyN-UNAM, Campus Ensenada, está llevando a cabo un proyecto de desarrollo tecnológico financiado por la Secretaría de Energía y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (SENER-CONACyT) que tiene como objetivo diseñar nuevos catalizadores para la HDS profunda con alta actividad catalítica. Para poder producir gasolinas y diésel de ultra bajo azufre que cumplan con los niveles permitidos por la normas ambientales. Los prototipos de catalizadores desarrollados en el CNyN-UNAM a escala de planta piloto han logrado reducir la cantidad de azufre hasta 5 ppm, partiendo de una mezcla de gasóleo ligero primario-aceite cíclico ligero, la cual contiene 18 mil ppm de S iniciales.

Por otra parte, el problema de la contaminación ambiental generada por el uso de los hidrocarburos obtenidos de fuentes fósiles (petróleo) se complica al observar el panorama general de los hidrocarburos. Existen dos problemas principales en cuanto a su uso: el primero es que no son un recurso renovable y el segundo, que cada vez es más compleja la extracción del crudo para ser procesado (se requiere de una extracción profunda). La primer problemática desafortunadamente no tiene solución, mientras que la segunda encarecerá considerablemente los costos de producción. A tal grado que la extracción ya no sea rentable; al respecto, algunos países como Brasil han resuelto esta problemática invirtiendo grandes cantidades de recursos logrando records sucesivos de extracción cada vez más profunda pasando de

174 m en 1977 hasta 1,886 m para 2003. Otros, como el proyecto Toledo Chevron, iniciado en 2010, espera alcanzar los 3,051 metros de profundidad en el Golfo de México.

De manera alternativa, se han desarrollado diversas vertientes de investigación enfocadas en la obtención de hidrocarburos líquidos provenientes de fuentes “verdes” para sustituir los combustibles fósiles. Lo que a futuro se espera ayude a solventar las necesidades energéticas para el autotransporte, contribuyendo a abatir la contaminación ambiental.

Una de las alternativas más prometedoras es la síntesis de *Fischer-Tropsch* (FT), mediante la cual es posible producir gasolinas y diésel de alta calidad (sin aromáticos, nitrógeno ni azufre). El proceso FT es conocido desde 1923 y es llamado así por sus desarrolladores alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch (Agee *et al.*, 1997). Estos autores encontraron que la reacción química del monóxido de carbono y el hidrógeno, en presencia de materiales con base en hierro (Fe) y cobalto (Co), puede producir hidrocarburos tales como: parafinas (fracciones de diésel), olefinas (fracciones de gasolina) y ceras (fracciones sólidas). Las fracciones de hidrocarburos de mayor interés son las parafinas y olefinas (Agee *et al.*, 1997; Espinoza *et al.*, 1999). Si pretendemos obtener hidrocarburos del tipo gasolina o diésel, tendremos que explorar las condiciones de la reacción, pero, más importante, tendremos que modular la composición y estructura de las partículas de Fe y Co, tratando de que se lleguen a formar preferentemente nanopartículas en donde ocurre la formación de dichos hidrocarburos de manera más eficiente que sobre grandes aglomerados. La composición química de las nanopartículas se puede controlar con facilidad. Sin embargo, la estructura o morfología se controla a través de las diferentes metodologías utilizadas para su preparación o síntesis, derivando en diversos tamaños, estructuras, coordinación química. Esto es, al modificar sus propiedades generales y de morfología es posible también modular sus propiedades electrónicas. Dichos efectos o cambios que podemos modular se ven reflejados directamente en sus propiedades catalíticas (Agee *et al.*, 1997; Espinoza *et al.*, 1999), es decir, en la velocidad de transformación de CO e H₂ hacia la obtención de diésel o gasolinas “verdes”. A pesar de que la reacción de FT fue muy usada a principios del siglo pasado, hoy en día existe mucho trabajo por desarrollar, desde ciencia básica hasta ingeniería de alto nivel para mejorar la tecnología usada en proceso FT.

Referencias

- Agee M. A. (1997). Gas to liquids technology. *Fuel Technology Managing*, 7 (2): 69.
- Barnham K.W.J., Duggan, C. (1990). A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cells. *Journal of Applied Physics*, 67: 3490- 3493.
- Benitez, Jaime (1993). *Process engineering and design for air pollution control*. New Jersey: Pentice- Hall, 466 p.

- Buhr, M. P. (1995). Evaluation of ozone precursor source types using principal component analysis of ambient air measurements in rural Alabama. *Journal of Geophysics*, 100, 22, 853-22,860.
- Espinoza R. L., Steynberg A. P., Jager B., Vosloo A. C. (1993). Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: Genneral*, 186: 13.
- Hernández José A., Gómez S. A., Zepeda T. A., Fierro-Gonzalez J. C. y Fuentes G. A. (2015). Insight on the deactivation of Au/CeO₂ catalysts studied in-operand spectroscopy during CO-PROX reaction. *ACS Catalysis*, vol. 5: 4003-4012.
- Kibsgaard Jakob, Tuxen Anders, Knudsen Kim G., Brorson Michael, Topsøe Henrik, Lægsgaard Erik, Lauritsen Jeppe V., Besenbacher Flemming (2010). Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 272: 195-203.
- Manríquez, J. y Godínez, L. A. (2006). Tuning the structural, electrical and optical properties of Ti(III)-doped nanocrystalline TiO₂ films by electrophoretic deposition time. *Thin Solid Films*, 515: 3402-3413.
- Rimada J. C., Hernandez, L., Barnham K. W. J., Connolly J. P. (2005). Quantum and conversion efficiency calculation of AlGaAs/GaAs multiple quantum well solar cells. *Physical Status Solidi B*, 242: 1842-1845.
- Sun, S.-S. Sariciftci, N. S. (eds.) (2005). *Organic photovoltaics, mechanisms, materials, and devices*. USA: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Topsøe Nan-Yu, Tuxen Anders, Hinnemann Berit, Lauritsen Jeppe V., Knudsen Kim G., Besenbacher Flemming, Topsøe Henrik (2011). Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS₂ and Co–Mo–S hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 279: 337-351.
- Zepeda T. A. (2008). Comparison and performance of different sulphided Ti-loaded mesostructured silica-supported CoMo catalysts in deep HDS. *Applied Catalysis A: Genneral*. 347(2): 148-161.

Nanopartículas catalíticas... ¿polvo mágico?¹

María del Rocío Redón de la Fuente*

RESUMEN: Con el inicio de la investigación en materiales con dimensiones nanométricas, pronto se descubrieron sus bondades enlazadas con su excepcional relación área superficial/ volumen, siendo uno de los ámbitos de mayor potencial de aplicación el de catalizadores. En particular, en las nanopartículas de metales del grupo del platino (rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio, platino) se han invertido muchas horas de investigación para encontrar catalizadores con estas dimensiones que mejoren el desempeño cuando son empleados en una escala dimensional mayor. Entre la comunidad, algunos investigadores denominaban las nanopartículas de dichos metales involucradas en procesos catalíticos polvo mágico (*magic dust*), por las propiedades maravillosas que se les atribuyen, pero, ¿realmente se han encontrado grandes mejoras en cuanto al costo/beneficio de los materiales nanoestructurados? o, ¿cuáles han sido las aportaciones generadas con este tipo de investigaciones? En este trabajo se hace una descripción de los avances y descubrimientos en el área de catálisis homogénea (en una sola fase) con catalizadores nanoparticulados de estos metales, que se aplican principalmente en el área de la energía.

PALABRAS CLAVE: nanopartículas metálicas, grupo del platino, catálisis heterogeneizada, polvo mágico.

ABSTRACT: Since the discovery of nanosized materials, one of the areas with the highest incidence was the study of catalysts. In particular researchers in catalysis have invested many hours of research to find catalysts in these dimensions to improve the properties of the present catalysts, using nanoparticles of platinum group metals (ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium, platinum) for this purposes. Among the community, some researchers named magic dust to the nanoparticles of the metals involved in catalytic processes, because of the marvelous properties attributed to them. But, how really magic are them? Are there some improvements in the relationship, cost/benefit?, which have been the contributions to the catalysis field? This article will make a brief description of some advances and discoveries in the field of homogeneous catalysis (single phase) with nanoparticle catalysts of these metals.

KEYWORDS: metallic nanoparticles, platinum group, heterogenized catalysis, magic dust.

Introducción

Hace algunos años, alrededor de 2006, en mi camino hacia un congreso internacional de química inorgánica, me encontré con un grupo de investigadores,

Recibido: 27 de agosto de 2015. Aceptado: 12 de octubre de 2015.

¹ Se agradece el financiamiento otorgado por PAPIIT, proyecto IN117514 y CONACyT, proyecto 167356, por el apoyo otorgado durante la escritura del presente artículo.

* Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, A.P. 70-186, C.P. 04510, Coyoacán, México D. F., México. Teléfono +52-55/5622-8602, ext. 1154. correspondencia: (rredon@unam.mx).

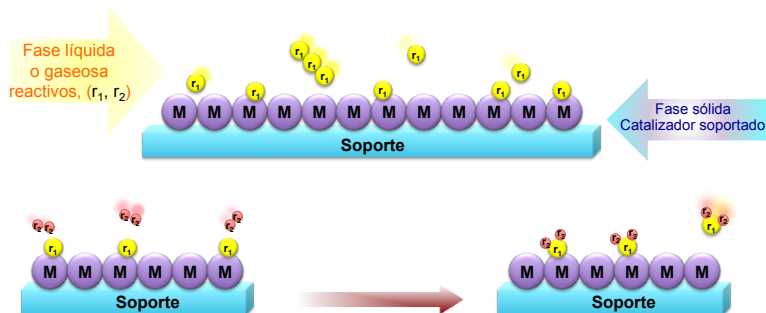
entre los que se encontraba Christofer W. Jones, quien al enterarse de que yo empezaba a trabajar con nanopartículas metálicas, exclamó con una sonrisa dibujada en su rostro: *Ah! with magic dust*, desde entonces, me quedé con la idea de que era una excelente descripción para los nanomateriales que estaba trabajando y decidí que algún día usaría el término para escribir un trabajo relacionado con ello. Y, es ahora la ocasión perfecta para emplearlo, cuando amablemente me han invitado a escribir este artículo, que aprovecho para dedicarlo a la descripción de estos polvos mágicos o *magic dust* como los denominó Jones.

Antecedentes

Para iniciar con este pequeño relato acerca de las nanopartículas metálicas como catalizadores, describiré primero qué es un catalizador, tomando para ello la descripción que hace van Leeuwen en su libro dedicado a la catálisis homogénea (van Leeuwen, 2004). De acuerdo con la definición original que dio Ostwald en 1895, “un catalizador es una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin que el compuesto que funciona como catalizador aparezca en los productos”, de acuerdo con esta definición, un catalizador puede acelerar o disminuir la velocidad de una reacción química. En la actualidad: “un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad a la cual una reacción química se aproxima al equilibrio sin que el compuesto que funciona como catalizador permanezca permanentemente involucrado”. Así pues, el catalizador puede incorporarse a la reacción mediante un precursor catalítico que requiere activarse. Durante el ciclo catalítico, este catalizador puede estar presente en diferentes formas intermedias sin que se altere su configuración química. El número de veces que el catalizador interviene en este ciclo catalítico es lo que se conoce como número de recambio (TON, por sus siglas en inglés), así pues el TON es el número total de veces que el catalizador convierte en moléculas del producto las moléculas de sustrato. Por otro lado, la frecuencia de recambio (TOF, por sus siglas en inglés) es el número de recambio en un cierto periodo de tiempo.

Dentro del mundo de la catálisis, es importante saber que los sustratos de la reacción se encuentran en proporciones mucho mayores que los catalizadores, por lo que la relación *sustrato:catalizador* juega un papel importante. También existen *inhibidores*, que son sustancias que retardan una reacción, normalmente los inhibidores se encuentran en cantidades denominadas “catalíticas” o subestequiométricas. Estos inhibidores pueden ser sustancias que se adsorben en el metal, haciéndolo menos activo o bloquear los sitios de coordinación del metal para enlazar los sustratos. También existen los *venenos*, siendo éstos sustancias que detienen la reacción catalítica. Un veneno puede matar al catalizador, se dice que muere porque pierde su actividad catalítica, y se tiene que regenerar para que vuelva a funcionar como catalizador. Otro término empleado para describir las reacciones catalíticas

FIGURA 1. Esquema de catalizador tipo heterogéneo.



Fuente: Elaboración propia.

es el *cocatalizador*, sustancia que forma parte del catalizador mismo o juega otro rol en alguna parte del ciclo catalítico.

Existen diferentes tipos de reacciones catalíticas; está la *catálisis homogénea*, en la que tanto el catalizador como los reactivos se encuentran dispersados en la misma fase, que puede ser líquida o gaseosa. Por otro lado, se encuentra la *catálisis heterogénea* (figura 1), en la que el catalizador y los reactivos se encuentran en diferentes fases, normalmente los catalizadores heterogéneos son sólidos y los reactivos son líquidos o gases (Jolly, 1989).

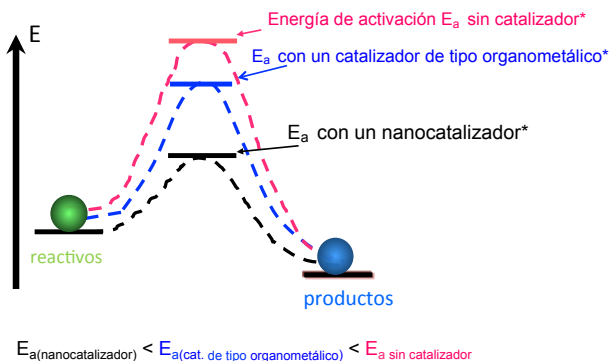
En el caso de los catalizadores que contienen metales de transición, éstos proveen un sitio, donde el paso determinante de la velocidad de la reacción puede llevarse a cabo de forma más sencilla que en la ausencia del catalizador. La energía de activación de la reacción catalizada es menor que aquella que no incluye un catalizador y, por lo tanto, la reacción catalizada es más rápida que la no catalizada. Generalmente, una reacción catalizada es la suma de una secuencia de pasos de reacción y, sólo uno de estos pasos es determinante de la velocidad de la reacción (Jolly, 1989). Entonces, un catalizador disminuye la barrera de activación de la reacción, es decir, disminuye la energía de activación (figura 2).

Uno de los actores involucrados en los catalizadores son los **metales nobles**, denominados así porque son metales que en estado natural y en condiciones ambientales no reaccionan con el oxígeno del medio ambiente, eso les permite permanecer sin reaccionar hasta que se les necesite, en las reacciones catalíticas.

A este grupo de metales, pertenecientes a los metales de transición, se les denomina nobles o del grupo del platino (Jolly, 1989), e incluyen al rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino (figura 3). Estos metales son los que usualmente conforman los compuestos catalizadores, generalmente compuestos de tipo organometálico.

Uno de los inconvenientes al usar compuestos organometálicos con metales nobles es su elevado costo debido a su escasez en la naturaleza, y, consecuentemente, los procesos industriales en los que se emplean también

FIGURA 2. Esquema de energía, que muestra las diferentes energías de activación relativas. En una reacción sin catalizador; con un catalizador molecular y con un nanocatalizador.



Fuente: Elaboración propia.

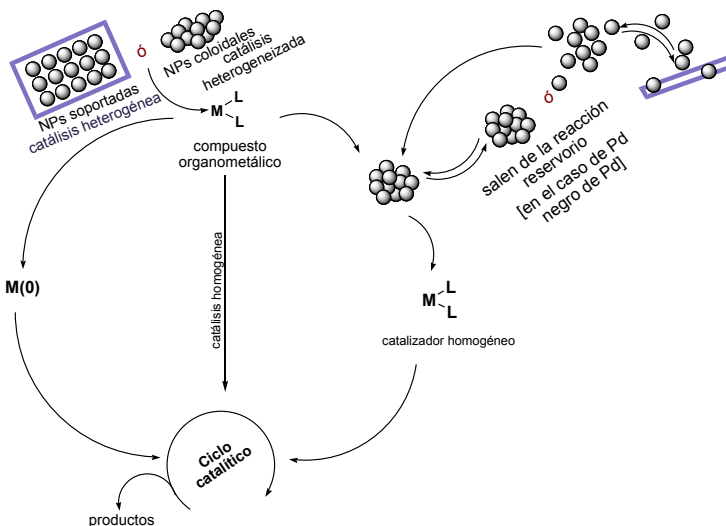
lo son; además, a pesar de que los catalizadores se recuperan al final de la reacción para ser reutilizados, algo de éstos se va perdiendo en cada recuperación y lavado.

Además de los catalizadores involucrados en las reacciones de tipo ho-

FIGURA 3. Tabla periódica donde se muestra el grupo de metales del grupo del platino (rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino) y metales que se emplean comúnmente como catalizadores (se incluyen además de los metales del grupo del platino a la plata y el oro).

[illegible]

Fuente: Jolly (1984).

FIGURA 4. Esquema de reacciones catalíticas que involucran catalizadores heterogeneizados.

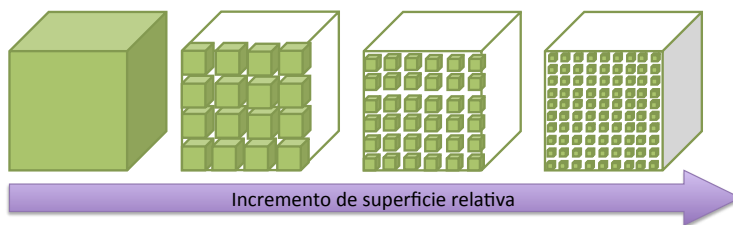
Fuente: Elaboración propia.

mogéno y de tipo heterogéneo, existen otros que se encuentran en dispersión coloidal y es por esta condición que están inmersos en una disolución, pero son tan pequeños que pareciera que pertenecen a la fase homogénea, aunque no sea así, algunos los han descrito como catalizadores *heterogeneizados* (Redón, 2014).

Dichos catalizadores heterogeneizados presentan fenómenos de superficie; estrictamente hablando, no están en la misma fase, pero pueden generar compuestos que se disuelvan, se involucren en un ciclo de catálisis homogénea y generen nuevamente los catalizadores heterogeneizados (Phan, 2006), (figura 4). Pueden funcionar como reservorios de los catalizadores (figura 4) propiamente dichos, por lo cual también se les denomina *pre-catalizadores*; de manera que se pueden tener las propiedades de los catalizadores heterogéneos, que se suman a las propiedades del catalizador homogéneo, con un efecto sinérgico y favorecen el efecto catalítico (Araque, 2013).

Justamente, estos catalizadores heterogeneizados de los que estamos hablando son las nanopartículas metálicas, que, además de todas las características que he mencionado, también presentan todas las propiedades que les confiere su tamaño, tal como la relación área superficial/volumen.

Para explicar esta característica que hace que los catalizadores en estas dimensiones sean tan interesantes y se consideren para sustituir a los catalizadores de tipo organometálico, utilizaremos un cubo (figura 5); si este cubo tiene aristas de 1 m de longitud y calculamos su superficie, nos dará un valor de 6 m², si ahora dividimos es mismo cubo, en cubos de 0.1m de arista,

FIGURA 5. Representación de la relación área/volumen en compuestos de dimensiones nanométricas.

Fuente: Elaboración propia

tendremos 1000 cubos, si calculamos nuevamente su área superficial y sumamos las áreas de todos los cubitos obtenidos, obtenemos un área de 60 m^2 , si seguimos dividiendo el cubo hasta obtener cubos con una longitud de arista del tamaño de 1 nm , entonces tendremos 10^{27} cubos que generarán un área superficial de $6 \times 10^9 \text{ m}^2$ (6000 km^2) de área superficial y con el mismo volumen (Cornejo, 2015).

Es así como el área superficial de los nanocatalizadores es mucho mayor que la que se tiene para los compuestos de tipo organometálico, lo cual representa una mayor oportunidad de que se lleven a cabo las reacciones con menores cantidades de catalizador y con los mismos o mejores resultados. Por lo tanto, se puede usar una menor cantidad de metal, disminuyendo el costo de producción.

Ahora bien, el manejo de estos nanocatalizadores con sus enormes áreas superficiales se encuentra más activo que el de los catalizadores tipo organometálico. Requiriendo moléculas protectoras para que no reaccionen con el oxígeno ambiental, con lo cual el costo de obtención se incrementa, pues muchas veces estas moléculas protectoras son de síntesis largas y complejas.

Las reacciones en las que se encuentran involucrados los metales nobles cuando funcionan como catalizadores son muchas (van Leewen, 2004) y muy variadas (tabla 1), y quise incluirlas en este artículo porque no siempre se es consciente de todas las reacciones químicas involucradas cuando se trata de catálisis; con esta larga lista, es más claro poder entender que la gran mayoría de los procesos químicos son procesos catalíticos, y ser conscientes de que más del 80% de los productos de la industria química involucran un catalizador en una u otra fase de su producción.

Con este antecedente, el estudio de los nanocatalizadores se hace indispensable y fundamental, considerando que pueden ser más económicos, más verdes y con la esperanza de que se tenga mayor productividad, con respecto a los catalizadores de tipo organometálico, por su extraordinaria reactividad y capacidad de almacenamiento de electrones en exceso (Pastoriza-Santos, 2006).

Como se mencionó anteriormente, los nanocatalizadores requieren de

TABLA 1. Reacciones catalíticas en las que participan metales nobles como catalizadores.

RUTENIO	IRIDIO
Hidroformilación Acoplamiento cruzado tipo Heck Ciclopropanación Síntesis y descomposición de amoníaco Reducción de enlaces insaturados Borilación de alquenos Oxidación de NaBH_4 Rearreglo 2,3-sigmatrópico Reducción de compuestos nitro Adición de aromáticos a alquenos (reacción de Murai) Hidrosililación Metátesis de olefinas (catalizador de Grubbs) Inserción de C-H Epoxidación Oxidación de compuestos orgánicos Fischer-Tropsch Hidrogenación selectiva de carbonilos α, β insaturados Hidroxilación de enlaces insaturados Reducción de CO Inserción de N-H Polimerización de apertura de anillo	Hidrosililación Apertura de anillo Hidrogenación de derivados bencénicos Deshidrogenación Hidrogenación de arenos Borilación de alquenos Ciclometanación Hidrogenación asimétrica Borilación de benceno Hidrogenación de acetona Carbonilación de metano y acetato de metilo (proceso Monsanto)
RODIO	PALADIO
Carbonilación de Metano y acetato de metilo (proceso Monsanto) Oxidación de compuestos orgánicos Hidrosililación Apertura de anillo Hidrogenación de α -cetoésteres Reducción de enlaces insaturados Hidroformilación Deshidratación Deshalogenación Hidrogenación (catalizador de Wilkinson) Formilación de sililos Ciclopropanación enantioselectiva Oxidación parcial de alcoholes Oxidación parcial de olefinas Borilación de alquenos Hidrogenación selectiva de carbonilos α, β insaturados Isomerización Oxidación de CO	Hidrosililación de alquenos Oxidación de alquenos (proceso Wacker) Acoplamiento cruzado C-C Ciclopropanación Carbonilación de alquenos Reducción de alquenos y alquinos Oxidación de NaBH_4 Copolimerización de CO/eteno Isomerización Reducción de compuestos nitro Carbonilación de metanol y acetato de metilo Polimerización de alquenos Inserción de alquenos Metoxi-carbonilación de estireno Reducción de CO Hidroxilación de enlaces insaturados Hidrogenación Oxidación de compuestos orgánicos Metátesis de olefinas Inserción de C-H Epoxidación Fischer-Tropsch Inserción de N-H

TABLA 1. (Continuación)

PLATINO	PLATA
Craqueo del petróleo	Reducción de compuestos nitrogenados
Síntesis de H_2SO_4	Degradación fenólica
Reducción de oxígeno	Epoxidación
Oxidación de CO	Oxidación del etanol
Reducción de fenoles	Oxidación de moléculas
Oxidación de metanol	
Hidrogenación de etileno y pirrol	ORO
Hidrodechlorinación de monoclorobenceno	Oxidación de óxido nítrico
Oxidación electroquímica de ácido fórmico	Deshidrogenación de etanol
Carbonilación de metanol y acetato de metilo (proceso Monsanto)	Oxidación de glucosa
Inserción de alquenos	Reducción de nitrofenol
Hidroformilación	Isomerización de epóxidos
Isomerización	Oxidación de feniletanol
Hidrogenación de propeno	Oxidación de metanol
Hidrogenación de fenil aldehídos	Electro oxidación de CO
Conversión de ácido cinámico	
Hidrogenación de derivados del nitrobenzeno	
Conversión de alcohol isopropílico	
Hidrogenación enantioselectiva	
Hidrosililación	
Catálisis electrofílica	

Fuente: Elaboración propia.

moléculas protectoras para ser transportados; en la tabla 2, se ha enlistado una serie de sistemas nanoestructurados que contienen nanopartículas de metales del grupo del platino y las reacciones catalíticas en las que se ha probado su efectividad; nuevamente, se puede observar que las reacciones en las que son eficientes son prácticamente las mismas que presentan los compuestos de tipo organometálico. El caso del oro es un poco diferente, pues no fue sino hasta que se trabajó en tamaños nanométricos que se pudo emplear como catalizador (Haruta, 1987).

La forma de llevar a cabo las reacciones catalíticas en el caso de los nanocatalizadores ha sido largamente discutida y la discusión persistirá por mucho tiempo, pues su análisis no es trivial; sin embargo, con los estudios hechos hasta la fecha y en todos los ejemplos mostrados en la tabla 2, se ha informado que funcionan como reservorios de los catalizadores “reales”, disolviéndolos en el medio y generando la catálisis homogénea para después reintegrarse al sistema nanoestructurado; puede ser generado a través de un compuesto organometálico, para generar nanopartículas y que de esta forma se integre al ciclo catalítico o participe directamente como catalizador heterogeneizado (figura 4).

TABLA 2. Ejemplos de reacciones catalizadas por nanopartículas de metales nobles.

METAL: RUTENIO (Ru)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
NPs de Ru ⁰ /γ-Al ₂ O ₃	Hidrogenación de benzoato de metilo	Marconi <i>et al.</i> , 2004
NPs de Ru ⁰ /γ-Al ₂ O ₃ PVP	Hidrogenación fenólica	Raspolli <i>et al.</i> , 2009, Raspolli <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ru ⁰ /membranas de alúmina nanoporosa	Hidrogenación de 1,3-butadieno	Pelzer <i>et al.</i> , 2003
Ru/sílica, sílica modificada con PVP	Hidrogenación de aromáticos	Zhou <i>et al.</i> , 2009
[Ru-(C ₆ Me ₆) ₂ Mo ₅ O ₁₈ Ru(C ₆ Me ₆)(H ₂ O)]/sílica mesoporosa del tipo SBA-15	Hidrogenación de benceno	Boudjday <i>et al.</i> , 2007
NPs de Ru ⁰ /sílica, sílica recubierta con carbon, y NPs de Ru ⁰ templadas con carbon mesoporoso	Hidrogenación de benceno y tolueno	Lu <i>et al.</i> , 2007
	Reducción de citral	Meric <i>et al.</i> , 2006
Ru ⁰ /montmorillonita y bromuro de cetiltrimetil amonio	Hidrogenación de citral	Manikandan <i>et al.</i> , 2008
Ru ⁰ /trifluoroacetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidinio	Hidrogenación de benceno	Miao <i>et al.</i> , 2006
Ru ⁰ /NPs de hidróxido de colina/óxido de magnesio	Hidrogenación de compuestos carbonílicos	Lakshmi <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ru ⁰ /nanofibras de carbón	Hidrogenación de paracetamol	Asedegbega <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ru ⁰ /nanofibras de carbón	BINOL hidrogenación parcial de tolueno y benceno	Takasaki <i>et al.</i> , 2007; Takasaki <i>et al.</i> , 2007; Su <i>et al.</i> , 2007
Ru ⁰ /NPs de ciclodextrinas metiladas/ carbón	Hidrogenación de xileno	Denicourt <i>et al.</i> , 2008
Ru ⁰ /ciclodextrinas metiladas y/o NPs de N,N-dimetil,N-hexadecil,N-(2-hidroxietilo) de amonio /carbón	Hidrogenación de derivados areno, alqueno, arilo	Hubert <i>et al.</i> , 2009; Denicourt <i>et al.</i> , 2007 Nowicki <i>et al.</i> , 2006
NPs de Ru ⁰ /zeolita	Isomerización	Sun <i>et al.</i> , 2003
Ru ⁰ /furanosa derivada de ligante difosfito	Hidrogenación enantioselectiva	Gual <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ru ⁰ /líquidos iónicos	Hidrogenación de arenos	Prechtel <i>et al.</i> , 2008; Rossi <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ru ⁰ /PVP	Hidrogenación de arenos y proceso Fischer Tropsch	Lu <i>et al.</i> , 2007; Xiao <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ru ⁰ /SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂ , MgO, NaY zeolita, HY zeolita, H-β-zeolita, grafito y nantotubos modificados de carbono	Proceso Fischer-Tropsch	Kang <i>et al.</i> , 2009
NPs de Ru ⁰ /OAPS	Reducción de fenilaldehídos	Li <i>et al.</i> , 2007
NPs de Ru ⁰ /poliorganofosfacenos	Hidrogenación de varios grupos insaturados	Spitaleri <i>et al.</i> , 2003

TABLA 2. (Continuación)

METAL: RUTENIO (Ru)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
NPs de Ru ⁰ /fluoruro de magnesio	Reducción de o-cloronitrobenceno	Pietrowski <i>et al.</i> , 2009
NPs de Ru ⁰ -PVP/SnO ₂	Hidrogenación de o-cloronitrobenceno	Zuo <i>et al.</i> , 2004
NPs de Ru ⁰ /γ-Al ₂ O ₃	Descomposición de amoníaco	Zheng <i>et al.</i> , 2007
NPs de Ru ⁰ /ZrO ₂ -KOH, nanotubos de carbón, MgO, carbón activado y Al ₂ O ₃	Descomposición de amoníaco	Yin <i>et al.</i> , 2006; Yin <i>et al.</i> , 2004
NPs de Ru ⁰ /SBA-15, TiO ₂ y γ-Al ₂ O ₃	Oxidación parcial de metano	Li <i>et al.</i> , 2004; Perkas <i>et al.</i> , 2005; Balint <i>et al.</i> , 2003; Balint <i>et al.</i> , 2003, y 2002
NPs de Ru ⁰ /ZrO ₂ -SiO ₂ , ZrO ₂ - grafito-dodecilsulfato de sodio y carbón activado	Oxidación de arenos y ácidos carboxílicos	Castillejos <i>et al.</i> , 2009; Perkas <i>et al.</i> , 2005
NPs de Ru ⁰ /matriz de poliestireno hipercruzado (HPS)	Oxidación de D-glucosa a D-ácido glucónico	Marveeva <i>et al.</i> , 2009
NPs de Ru ⁰ / hidrotalcita de Mg-Al	Síntesis de amoníaco	Seetharamulu <i>et al.</i> , 2009
Ru ⁰ NPs/Cs-MgO	Síntesis de amoníaco	Larichev <i>et al.</i> , 2007
NPs de Ru ⁰ -2-ácido metacrílico 3-(bis-carboximetilamino)-2-hidroxiopropil éster (GMA-IDA)/ microesferas de poliestireno	Descomposición de NaBH ₄	Chen <i>et al.</i> , 2009
Ru ⁰ /LiCoO ₂	Descomposición de NaBH ₄	Liu <i>et al.</i> , 2008
Ru ⁰ /acetato de sodio	Descomposición de NaBH ₄	Özkar <i>et al.</i> , 2005
NPs de Ru ⁰ /derivados de poliestireno	Reacciones de transferencia inter- e intra-carbenoides, inserción catalítica inter- e intramolecular N-H carbenoides Ciclopropanation, tándem intramolecular de ilida de amonio/rearreglo intermolecular [2,3]-sigma-trópicos, ciclopropanation de alquenos	Choi <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ru ⁰ -H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀ (POM)/ α-Al ₂ O ₃	Epoxidación de alquenos	Maayan <i>et al.</i> , 2005
NPs de Ru ⁰ /hidroxiapatita	Hidroxilación cis y anclaje oxidativo de alquenos	Ho <i>et al.</i> , 2004
Ru/Al ₂ O ₃ -tetraoctilamina (TOA) o dodecilamina	Acoplamientos tipo Heck y Suzuki	Na <i>et al.</i> , 2004

TABLA 2. (Continuación)

METAL: RODIO (Rh)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
Rh ⁰ / aluminosilicatos mesoporosos modificados con cloruro amónico de N,N-dimetil-N-cetil-N-(2-hidroxietilo)	Hidrogenación de derivados de areno	Boutros <i>et al.</i> , 2008
NPs de Rh/MCM-41	Hidrogenación de arilo	Boutros <i>et al.</i> , 2006; Mévellec <i>et al.</i> , 2006
Rh ⁰ /sílica modificada con cloruro amónico de N,N-dimetil-N-cetil-N-(2-hidroxietilo)	Hidrogenación de arilo	Barthe <i>et al.</i> , 2009
NPs de Rh ⁰ /sílica amino modificada-recubierta con Fe ₃ O ₄	Hidrogenación de ciclohexeno y benceno	Jacinto <i>et al.</i> , 2008
NPs de Rh ⁰ -PVP/ nanoestructura core-shell de carbono	Hidrogenación de arilo	Harada <i>et al.</i> , 2008
NPs de Rh ⁰ /carbón vegetal	Hidrogenación de areno	Park <i>et al.</i> , 2007
NPs de Rh ⁰ (MWCNT)	Hidrogenación de areno	Yoon <i>et al.</i> , 2009; Yoon <i>et al.</i> , 2005; Kakade <i>et al.</i> , 2008
NPs de Rh ⁰ /H ₂ O-CO ₂	Hidrogenación enantioselectiva de areno	Ohde <i>et al.</i> , 2002
Rh/Al ₂ O ₃	Hidrogenación de areno y sililformilación	Hoxha <i>et al.</i> , 2009; Evangelisti <i>et al.</i> , 2008; Vitulli <i>et al.</i> , 2003
[Rh/AlO(OH)]	Hidrogenación de areno areno	Soo <i>et al.</i> , 2007; Gelesky <i>et al.</i> , 2007
NPS de Rh ⁰ - tetrafluoroborato de 1-N-butil-3 metilimidazolio IL /SiO ₂	Hidrogenación de areno y alqueno	Gelesky <i>et al.</i> , 2007
NPs de Rh ⁰ / sales de tetraalkilamonio	Hidrogenación de areno ciclohexeno y benceno Hidrogenación de enlaces insaturados	Cimpeanu <i>et al.</i> , 2009
NPs de Rh ⁰ estabilizadas con líquidos iónicos		Redel <i>et al.</i> , 2009; Fonseca <i>et al.</i> , 2005 y 2003
NPs de Rh ⁰ -PVP estabilizadas con líquidos iónicos	Hidrogenación de alqueno	Yang <i>et al.</i> , 2008
NPs de Rh ⁰ / copolímero; poli[(N-Vinil-2-pirrolidona)-co-(cloruro de 1-vinil-3-alkilimidazolio)]	Hidrogenación de arilo	Zhao <i>et al.</i> , 2007; Mu <i>et al.</i> , 2005
NPs de Rh ⁰ /ligantes bipyridina	Hidrogenación de areno y alqueno	Léger <i>et al.</i> , 2008; Léger <i>et al.</i> , 2008
NPs de Rh ⁰ /PVP	Hidrogenación de arilo y alqueno	Borsla <i>et al.</i> , 2001; Pellegatta <i>et al.</i> , 2002
NPs de Rh ⁰ / sales de N,N-dimetil-N-cetil-N-(2-hidroxietil)amonio	Hidrogenación de arilo	Léger <i>et al.</i> , 2007; Mévellec <i>et al.</i> , 2004; Roucoux <i>et al.</i> , 2003; Schulz <i>et al.</i> , 2002
NPs de Rh ⁰ /alúmina	Apertura de anillo	Rodríguez <i>et al.</i> , 2007

TABLA 2. (Continuación)

METAL: RODIO (Rh)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
NPs de Rh ⁰ /CeO ₂	Apertura de anillo e hidrogenación de CO	Fuchs <i>et al.</i> , 2005; Jenewein <i>et al.</i> , 2003
NPs de Rh ⁰ /SiO ₂	Apertura de anillo e hidrogenación de CO	Fuchs <i>et al.</i> , 2005
NPs de Rh ⁰ /FSM-16 material silíceo	hidrogenólisis de butano	Fukuoka <i>et al.</i> , 2001
Rh ⁰ ligante; (R)-2,2-bis-(difenilfosfina)-1,1-binaftil ((R)-BINAP) y bromuro de tetraoctilamonio (TOAB)/SiO ₂	Hidroformilación regioselectiva	Han <i>et al.</i> , 2008
NPs de Rh ⁰ - ligantes difosfito quirales	Hidroformilación regioselectiva	Axet <i>et al.</i> , 2008
NPs de Rh ⁰ -amidas spoli(etilen imina) (PEI)	Hidroformilación	Tuchbreiter <i>et al.</i> , 2007
NPs de Rh ⁰ /9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfina)xanteno (Xantfos)	Hidroformilación regioselectiva	Bruss <i>et al.</i> , 2006
NPs de Rh ⁰ /geles poliiónicos	hidrosililación regio- y estereoselectiva	Thiot <i>et al.</i> , 2006
NPs de Rh ⁰ /γ-Al ₂ O ₃	hidrosililación estereoselectiva	Vitulli <i>et al.</i> , 2003; Caporusso <i>et al.</i> , 1999
NPs de Rh ⁰ - citrato de sodio -PVP/ SBA-15	Oxidación de CO	Grass <i>et al.</i> , 2009
NPs de Rh ⁰ /γ-Al ₂ O ₃	Oxidación de CO	Newton <i>et al.</i> , 2006
NPs de Rh ⁰ / polipirrol	Oxidación de alcoholes	Hasik <i>et al.</i> , 2009
NPs de Rh ⁰ /TiO ₂	Oxidación de propileno	Duan <i>et al.</i> , 2007
Rh/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ -Al ₂ O ₃	Reformado de etanol con vapor	Montini <i>et al.</i> , 2007
Rh/Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ -Al ₂ O ₃	Reacción de desplazamiento de gas agua	Rogatis <i>et al.</i> , 2008
METAL: PALADIO (Pd)		
NPs de Pd	Acoplamiento cruzado tipo Heck	Astruc <i>et al.</i> , 2007; Astruc <i>et al.</i> , 2005
NPs de Pd	Acoplamiento cruzado tipo Heck	Trzeciak <i>et al.</i> , 2007
NPs de Pd	Acoplamiento cruzado tipo: Mizoroki-Heck y Suzuki-Miyaura	Phan <i>et al.</i> , 2006
Pd ⁿ⁺ y NPs de Pd	Acoplamientos cruzados	Farina <i>et al.</i> , 2004
NPs de Pd	Acoplamiento cruzado C-C	Favier <i>et al.</i> , 2009
NPs de Pd	Reacciones de hidrogenación	Durand <i>et al.</i> , 2008
NPs de Pd/dendrímico		Andrés <i>et al.</i> , 2007

TABLA 2. (Continuación)

METAL: PALADIO (Pd)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
NPs de Pd/dendrímico	Acoplamiento cruzado tipo Heck	Redón <i>et al.</i> , 2009
NPs de Pd/negro de carbón, carbón activado, y/o carbón mesoporoso	Oxidación de benzaldehído e hidrogenación de cinamaldehído	Harada <i>et al.</i> , 2007
NPs de Pd encapsuladas en grafito	Hidrogenación de 1-buteno, cis-2-penteno y ciclohexeno; e isomerización de 1-buteno y cis-2-penteno	Mastalir <i>et al.</i> , 2001
NPs de Pd/MWCNT	Hidrogenación selectiva de cinamaldehído	Tessonnier <i>et al.</i> , 2005
NPs de Pd/ MWCNTs modificados con líquidos iónicos	Hidrogenación de olefinas	Chun <i>et al.</i> , 2008
NPs de Pd/arcilla sepiolita modificada con líquidos iónicos	Hidrogenación de olefinas y acoplamientos cruzados de C-C	Tao <i>et al.</i> , 2009
NPs de Pd/líquido iónico-nanofibras de carbono (CNF) ancladas a fibras metálicas sinterizadas (SMF)	Hidrogenación parcial de acetileno	Ruta <i>et al.</i> , 2008
NPs de Pd/líquidos iónicos	Hidrogenación de olefinas	Hu <i>et al.</i> , 2008
NPs de Pd/líquidos iónicos	Hidrogenación parcial de 1,3-butadieno	Umpierre <i>et al.</i> , 2005
NPs de Pd/dendrímico	Hidrogenación de alcoholes alílicos	Zhao <i>et al.</i> , 1998; Niu <i>et al.</i> , 2001; Oh <i>et al.</i> , 2005
NPs de Pd/dendrímicos ferrocenilo "click" y dendrímicos trazolilo	Hidrogenación de estireno y alcoholes alílicos	Ornelas <i>et al.</i> , 2007; Ornelas <i>et al.</i> , 2008
Pd NPs/Al ₂ O ₃	Hidrogenación de 1-hexeno y trans-3-hexeno	Okitsu <i>et al.</i> , 2000
NPs de Pd/poli(ácido acrílico) (PAA) y películas delgadas de polietilenimina (PEI)- α -Al ₂ O ₃	Hidrogenación de 1-propen-3-ol	Bhattacharjee <i>et al.</i> , 2008 y 2009
NPs de Pd embebidas en PAA y/o películas delgadas PEI/alúmina	Hidrogenación de alcoholes alílicos	Kidambi <i>et al.</i> , 2005 y 2004
NPs de Pd/tapete de nanofibras de poli(amidoimida)	Hidrogenación de metil-cis-9-octadecenoato	Ebert <i>et al.</i> , 2008
NPs de Pd/poli(acrionitrilo-co-ácido acrílico)	Hidrogenación de 3,7-dimetiloct-6-ene-1-ine-3-ol	Demir <i>et al.</i> , 2004
NPs de Pd/SiO ₂	Hidrogenación parcial de 1-heptene	Somboonthanakij <i>et al.</i> , 2007
NPs de Pd estabilizadas con n-dodecil sulfuro/sílica	Hidrogenación de olefinas	Ganesan <i>et al.</i> , 2007

TABLA 2. (Continuación)

METAL: PALADIO (Pd)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
NPs de Pd/ligantes dendríticos base poli(imin éter) fosfino-sílica modificada	Hidrogenación de olefinas	Jayamurugan <i>et al.</i> , 2009
NPs de Pd /MCM-41	Hidrogenación de alquinos	Mastalir <i>et al.</i> , 2007
NPs de Pd	Hidrogenación parcial de 1-hexine	Semagina <i>et al.</i> , 2007
NPs de Pd estabilizadas con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)	Hidrogenación de 2-metil-3-butin-2-ol	Semagina <i>et al.</i> , 2009
NPs de Pd/ bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)	Hidrogenación de 2-metil-3-butin-2-ol	Semagina <i>et al.</i> , 2007
NPs de Pd/metacrilato de glicidilo (GMA), estireno y micelas estabilizadas con copolímero de etilen glicol-dimetacrilato/alúmina	Hidrogenación de 2-butin-1,4-diol, 2-buten-1,4-diol, y fenilacetileno	Semagina <i>et al.</i> , 2005; Drelinkiewicz <i>et al.</i> , 2008
Pd encapsulado en: poliisopreno hidroxilado (PHI), poli(2-cinamoiloxietil metacrilatado) reticulado (PCEMA), y NPs de poli(ácido acrílico) (PAA)	Hidrogenación de bromuro de trietilalil amonio (TEAA), ácido vinilacético (VAA), metil metacrilato (MMA) y etilen glicol dimetacrilato (EGDMA)	Underhill <i>et al.</i> , 2000
NPs de Pd/bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)	Hidrogenación de 1,3-butadieno	Piccolo <i>et al.</i> , 2008
NPs de Pd/bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)	Hidrogenación de olefinas	Yoon <i>et al.</i> , 2003
NPs de Pd/H ₂ SO ₄ -HNO ₃ MWCNTs modificados en CO ₂ supercrítico	Hidrogenación de trans-stilbeno	Ye <i>et al.</i> , 2004
NPs de Pd/polietileno de alta densidad (HDPE) fluoropolymer (PFA) granulado y tubular	Hidrogenación de benceno y de fenol	Ohde <i>et al.</i> , 2004
NPs de Pd microemulsiones de agua-en-CO ₂	Hidrogenación de olefinas	Ohde <i>et al.</i> , 2002
NPs de Pd soportadas en sílica mesoporosa SBA-15 en condiciones supercríticas	Hidrogenación de 4-ácido metoxicinámico bencil éster	Lee <i>et al.</i> , 2006
NPs de Pd/CO ₂ supercrítico	Hidrogenación de citral	Meric <i>et al.</i> , 2004
NPs de Pd/CO ₂ supercrítico	Hidrogenación de citral	Meric <i>et al.</i> , 2004
Pd/zeolita H-Y	Hidrogenación de olefinas	Mandal <i>et al.</i> , 2004
Pd/embebidas dentro de una red de quitosano	Reducción de 4-nitrofenol	Murugadoss <i>et al.</i> , 2008

TABLA 2. (Continuación)

METAL: PLATA (Ag)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
Ag/soportadas en PVP	Reducción de 4-nitrofenol	Liu <i>et al.</i> , 2009
Ag/soportadas en β -quitina	Reducción de 4-nitrofenol	Jia <i>et al.</i> , 2008
NPs coloidales de Ag	Reducción de 4-nitrofenol	Pradhan <i>et al.</i> , 2002
NPs de Ag soportadas sobre TiO ₂	Fotodegradación de cromóforo comercial reactivo amarillo-17 (RY-17)	Valentine <i>et al.</i> , 2007
NPs de Ag soportadas sobre microfibras	Reducción de azul de metileno	Demir <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ag soportadas sobre microfibras	Reducción de amoníaco	Kundu <i>et al.</i> , 2003
NPs de Ag soportadas sobre TiO ₂	Degradación de fenol	Li <i>et al.</i> , 2009
NPs de Ag estabilizadas con PVP	Oxidación de estireno	Xu <i>et al.</i> , 2006
NPs de Ag estabilizadas con surfactantes y soportadas sobre TiO ₂ o V ₂ O ₅ /TiO ₂	Oxidación de CO ₂ y H ₂ O	Debecker <i>et al.</i> , 2008
NPs de Ag soportadas sobre SBA-15	Oxidación de CO	Tian <i>et al.</i> , 2009
NPs de Ag soportadas sobre hidroxiapatita (Hap)	Oxidación de fenilsilanos	Mitsudome <i>et al.</i> , 2008
La ₂ O ₃	Reducción de NO _x	Fokema <i>et al.</i> , 1998
METAL: OSMIO (Os)		
Nanoisla de Os sobre Pt(111)	Oxidación de etanol	Pacheco <i>et al.</i> , 2007
METAL: IRIDIO (Ir)		
Ir/líquido iónico	Hidrogenación de alquenos, dienos, arenos y quetonas	Migowski <i>et al.</i> , 2007
Ir/tamiz molecular	Hidrogenación de acetona	Özkar <i>et al.</i> , 2005
Ir/surfactante	Hidrogenación de arenos	Mévellec <i>et al.</i> , 2004
Ir/ líquido iónico	Borilación de benceno	Yinghuai <i>et al.</i> , 2008
Ir/diferentes "ligantes encapsuladores"	Hidrogenación de 1-deceno	Stowell <i>et al.</i> , 2005
Ir-Al ₂ O ₃	Apertura de anillo del ciclohexano	Rodríguez <i>et al.</i> , 2007
Ir-Al ₂ O ₃	Hidrogenación de benceno y tolueno	Cunha <i>et al.</i> , 2002
Ir-SiO ₂ /alcaloides cincona	Hidrogenación de acetofenona	Yang <i>et al.</i> , 2009
Ir-SiO ₂ /TOAB	Hidrogenación de 1-deceno	Gupta <i>et al.</i> , 2006
Ir/AlO(OH)	Hidrogenación de areno y cetona	Park <i>et al.</i> , 2007

TABLA 2. (Continuación)

METAL: PLATINO (Pt)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
Pt/poliaril éter dendrímero de amin diacético ácido	Hidrogenación de derivados de nitrobenzeno	Yang <i>et al.</i> , 2006
	Hidrogenación de fenil aldehídos	Du <i>et al.</i> , 2006
Pt-SiO ₂ /PAMAM como plantilla, diferentes tamaños	Hidrogenación de etileno y pirrol	Huang <i>et al.</i> , 2008
	Hidrogenación de tolueno, oxidación de CO	Lang <i>et al.</i> , 2003
Pt/PPI and PAMAM	Reducción de 4-nitrofenol	Esumi <i>et al.</i> , 2004
Pt/PAMAM	Reducción electrocatalítico de oxígeno	Crooks <i>et al.</i> , 2007
Pt/poliestireno hipercruzado y cinconidina como modificador quiral	Hidrogenación enantioselectiva de etilpiruvato	Bykov <i>et al.</i> , 2009
Pt/hiperramificado poli(amidoamina)	Hidrogenación de isoforona	Marty <i>et al.</i> , 2008
Pt/MWCNT/PBI	Oxidación de metanol	Okamoto <i>et al.</i> , 2009
Pt/MWCNT/PANI	Oxidación electroquímica de ácido fórmico	Zhu <i>et al.</i> , 2008
Pt/fibras de negro de carbono o SWCNT	Celdas de combustible PEM	Taylor <i>et al.</i> , 2008
Pt/PPy o PANI	Conversión de alcohol isopropílico	Hasik <i>et al.</i> , 2009
Pt/Al ₂ O ₃ y ácido poliacrílico como agente encapsulador	Hidrogenación de propeno	Yoo <i>et al.</i> , 2002
Pt/cetonas y/o polímeros como plantilla, cinconidina o cinconina como modificador quiral	Hidrogenación enantioselectiva de etil piruvato	Collier <i>et al.</i> , 1999
Pt/PVP	Deshalogenación e hidrodearomatización de monoclorobenceno	Liu <i>et al.</i> , 2009
Pt-MCM-41/PVP como plantilla	Hidrogenación de ácido cinámico	Lin <i>et al.</i> , 2004
Pt/nanoalambres de PPy	Oxidación electroquímica de metanol y reducción de oxígeno	Li <i>et al.</i> , 2007
Pt/silsesquioxanos de octa(aminofenilo diacético)	Hidrogenación de fenil aldehídos	Li <i>et al.</i> , 2007
Pt/tris(4-fosfonatofenil) fosfina	Reacción de reducción de oxígeno	Kostelansky <i>et al.</i> , 2006
Pt/derivado de poliestireno	Oxidación de alcoholes	Miyamura <i>et al.</i> , 2007

TABLA 2. (Continuación)

METAL: ORO (Au)		
PARTÍCULA	REACCIONES CATALÍTICAS	REFERENCIA
Au/poli(metil metacrilato), poliestireno y polianilina como soporte	Decomposición de H_2O_2	Ishida <i>et al.</i> , 2008
Au/poli(metil metacrilato)	Reducción de 4-nitrofenol	Kuroda <i>et al.</i> , 2009
Au/microgel basado en N,N-dimetilacrilamida	Oxidación de alcoholes	Biffis <i>et al.</i> , 2005
Au/ TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 y SiO_2	Reacción de "water gas shift"	Sandoval <i>et al.</i> , 2007
Au/poli(vinilalcohol)	Oxidación de 1,2 dioles	Mertens <i>et al.</i> , 2005
Au/ CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO, carbón activado y SiO_2	Síntesis de hidrógeno a través de la oxidación de metanol	Gazsi <i>et al.</i> , 2009
Au/ TiO_2 , MgO, Al_2O_3 , CeO_2 and C	Oxidación de compuestos benzílicos	Dapurkar <i>et al.</i> , 2009
Au/hidrotalcita, MgO, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2	Lactonización oxidativa de dioles	Mitsudome <i>et al.</i> , 2009
Au/sílica mesoporosa	Deshidrogenación de etanol	Guan <i>et al.</i> , 2009
Au/ TiO_2	Oxidación de metanol	Nuhu <i>et al.</i> , 2007
Au/electrodo de ITO	Electrooxidación de CO	Diao <i>et al.</i> , 2009
Au/ TiO_2	Oxidación de óxido nítrico	Milsom <i>et al.</i> , 2007
Au/PANI-injectado en MWCNT	Oxidación de metanol y CO	Santosh <i>et al.</i> , 2006
Au/ TiO_2	Isomerización de epóxidos	Raptis <i>et al.</i> , 2009
Au/ CeO_2 , TiO_2 , MCM-41	Epoxidación de alquenos	Aprile <i>et al.</i> , 2009

Fuente: Elaboración propia.

Discusión

Los nanocatalizadores pueden ser considerados como un polvo mágico, costosos debido principalmente a los procesos involucrados en su obtención y preservación. También, se deben considerar las condiciones de proceso en la industria y los desechos que pueden ser vertidos en el agua. En el caso de emplear nanocatalizadores, si los desechos tienen este mismo destino, resulta factible pensar que puedan generar daños aún mayores por su alta reactividad y capacidad de incluirse en los procesos bioquímicos de los seres vivos con los que tenga contacto. Debido a lo anterior, resulta atractivo el estudio de los procesos químicos, físicos y fisicoquímicos en los que se encuentran involucrados.

El costo/beneficio de los catalizadores se ve disminuido debido a las condiciones de almacenamiento y producción, pero podría ser aún más costoso

el impacto medioambiental del uso en grandes escalas de algunos de estos nanomateriales. El tiempo que llevan en el planeta como una consecuencia de la producción humana es aún pequeño, comparado con los estudios que se realizan para evaluar los daños que puedan generar (reunión conjunta FAO/OMS, 2011).

Es así, que entender, aprender y transmitir el conocimiento relacionado con estos materiales es importante, pero emplearlos en gran escala requiere de un análisis que involucre el costo energético durante su producción (Stieberova *et al.*, 2015) (Trierweiler *et al.*, 2011), así como los efectos ambientales que se podrían estar generando (Shalhevet *et al.*, 2009).

De momento, no existen estudios que contengan resultados concluyentes respecto a la ventaja obtenida al trabajar con los materiales en escalas nanométricas; no obstante, al comparar los precios de dos diferentes compuestos con rodio (el catalizador molecular de Wilkinson ($(C_6H_5)_3RhCl$) con un costo de \$1,882.00¹ pesos mexicanos por gramo; contra 1 gramo de nanopartículas de rodio soportadas sobre hidróxido de aluminio (NPs de Rh/AlO(OH)), con un costo de \$3,154.00¹ pesos mexicanos), observamos un diferencial cercano al 100%.

En mi grupo de trabajo hemos obtenido nanopartículas de metales del grupo del platino para generar catalizadores mediante procesos sencillos que involucren la menor cantidad de reactivos y disolventes, que no requieren de moléculas protectoras y, sin embargo, hemos encontrado que los resultados de las pruebas catalíticas han sido, en el mejor de los casos, comparables a las de los catalizadores de tipo organometálico del mismo metal (García *et al.*, 2015; Redón *et al.*, 2009, 2011 y 2015); lo que nos hace suponer un beneficio marginal al trabajar con estos sistemas en estos tamaños.

El estudio de los nanocatalizadores por el interés científico y entendimiento de los procesos y mecanismos de reacción siempre será invaluable, pero la aplicación industrial está lejos de llegar a ser beneficiosa. Si bien podrían parecer un polvo mágico que realice las mismas reacciones que sus equivalentes moleculares, con extraordinarios rendimientos, una menor contaminación y un menor costo de producción, aún nos encontramos en la búsqueda de ese catalizador o nanocatalizador ideal. Los procesos industriales actualmente están diseñados para trabajar con los catalizadores de tipo organometálico, por lo cual la implementación de plantas industriales que empleen nanopartículas en sus procesos requiere de inversiones adicionales.

Al respecto, existe un muy interesante artículo (Schoenberger, 2015) en el que se propone sustituir los nanocatalizadores de los convertidores catalíticos que actualmente se emplean en los automóviles, por materiales que no incluyan nanopartículas metálicas de metales del grupo del platino, argumentando la escasez y por ende el costo de estos metales. Curiosamente,

1. Los costos de los compuestos aquí incluidos fueron tomados del catálogo Sigma – Aldrich, México, en su versión electrónica, el día 30 de septiembre de 2015.

dice el investigador proponente de esta innovación tecnológica, que será muy complicado convencer a los industriales para lograr cambiar esta situación, pero que se logrará en algún momento. Es decir, una de las innovaciones en las que se ha logrado el uso e industrialización de las nanopartículas metálicas del grupo del platino está a punto de ser eliminada, debido a su costo.

Sin embargo, si durante el estudio de los nanocatalizadores se encuentra(n) alguna(s) reacción(es) que no se puedan llevar a cabo con catalizadores de tipo organometálico o que no se encuentre en uso por la industria en el mercado, entonces, probablemente, el costo/beneficio llevará a que se pueda trabajar en grandes escalas con nanocatalizadores, que generen productos útiles, sin contaminación, para el beneficio de la humanidad.

Bibliografía

- Andrés, R., De Jesús E., Flores J. C. (2007). Catalysts based on palladium dendrimers. *New J. Chem.*, vol. 31: 1161-1191. DOI: 10.1039/B615761K
- Aprile, C., Corma A., Domine M. E., García H., Mitchell C. (2009). A cascade aerobic epoxidation of alkenes over Au/CeO₂ and Ti-mesoporous material by "in situ" formed peroxides. *Journal of Catalysis*, vol. 264: 44-53. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.03.010.
- Araque, C. A., Fontal, B., Contreras, R. R., Bellandi, F., Parra, M. F., Vielma, J., Cardozo, E.J. (2013). Síntesis, caracterización e hidroformilación catalítica de 1-hexeno con nuevos sistemas híbridos: [Co₂(CO)₈] y [Co₂(CO)₆(PPh₃)₂] sobre SiO₂ funcionalizada. *Revista Ciencia e Ingeniería*, vol. 34, núm. 1: 37-44.
- Asedobega-Nieto E., Bachiller-Baeza B., Kuvshinov D. G., García-García F. R., Chukanov E., Kuvshinov G. G., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. (2008). Effect of the carbon support nano-structures on the performance of Ru catalysts in the hydrogenation of paracetamol. *Carbon*, vol. 46: 1046-1052.
- Astruc D. (2007). Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous carbon-carbon coupling precatalysts: A unifying view. *Inorganic Chemistry*, vol. 46: 1884-1894.
- Astruc D., Lu F., Aranzas J. R. (2005). Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44: 7852-7872. DOI: 10.1002/anie.200500766.
- Axet M. R., Castillón S., Claver C., Philippot K., Lecante P., Chaudret B. (2008). Chiral diphosphite-modified rhodium(0) nanoparticles: Catalyst reservoir for styrene hydroformylation. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3460-3466. DOI: 10.1002/ejic.200800421.
- Balint I., Miyazaki A., Aika K. (2002). The catalytic activity of alumina supported Ru nanoparticles for NO/CH₄ reaction. *Chemical Communications*, 630-631. DOI: 10.1039/B110602N.
- Balint I., Miyazaki A., Aika K. (2003). The relevance of Ru nanoparticles morphology and oxidation state to the partial oxidation of methane. *Journal of Catalysis*,

- vol. 220: 74-83. DOI:10.1016/S0021-9517(03)00279-3.
- Balint I., Miyazaki A., Aika K., (2003). Chemical and morphological evolution of supported Ru nanoparticles during oxidative conversion of methane. *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 80, núm. 1: 81-87.
- Barthe L., Hemati M., Philippot K., Chaudret B., Denicourt-Nowicki A., Roucoux A. (2009). Rhodium colloidal suspension deposition on porous silica particles by dry impregnation: Study of the influence of the reaction conditions on nanoparticles location and dispersion and catalytic reactivity. *Chem. Eng. J.*, vol. 151: 372-379. DOI:10.1016/j.cej.2009.03.051.
- Bhattacharjee S., Bruening M. L. (2008). Selective hydrogenation of monosubstituted alkenes by Pd nanoparticles embedded in polyelectrolyte films. *Langmuir*, vol. 24: 2916-2920.
- Bhattacharjee S., Dotzauer D. M., Bruening M. L. (2009). Selectivity as a function of nanoparticle size in the catalytic hydrogenation of unsaturated alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131: 3601-3610.
- Biffis A., Minati L. (2005). Efficient aerobic oxidation of alcohols in water catalysed by microgel-stabilised metal nanoclusters. *Journal of Catalysis*, vol. 236: 405-409. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.10.012.
- Birss V. I., Andreas H., Serebrennikova I., Elzanowska H. (1999). Electrochemical characterization of sol-gel formed Ir metal nanoparticles. *Electrochem. Solid St.*, vol. 2: 326-329.
- Bond G. C., Thompson D. T. (1999). Catalysis by gold. *Catalysis Review-Science Engineering*, vol. 41: 319-388.
- Borsla A., Wilhelm A. M., Delmas H. (2001). Hydrogenation of olefins in aqueous phase, catalyzed by polymer-protected rhodium colloids: kinetic study. *Catalysis Today*, vol. 66: 389-395.
- Boujday, S., Blanchard, J., Villanneau, R., Krafft, J.-M., Geantet, C., Louis, C., Breyse, M., Proust, A. (2007). Polyoxomolybdate-stabilized Ru⁰ nanoparticles deposited on mesoporous silica as catalysts for aromatic hydrogenation. *Chem. Phys. Chem.*, vol. 8: 2636-2642. DOI: 10.1002/cphc.200700533.
- Boutros M., Denicourt-Nowicki A., Roucoux A., Gengembre L., Beaunier P., Gédéon A., Launay F. (2008). A surfactant-assisted preparation of well dispersed rhodium nanoparticles within the mesopores of AlSBA-15: characterization and use in catalysis. *Chemistry Communications*, 2920-2922. DOI: 10.1039/B802548G.
- Boutros M., Launay F., Nowicki A., Onfroy T., Herledan-Semmer V., Roucoux A., Gédéon A. (2006). Reduced forms of Rh(III) containing MCM-41 silicas as hydrogenation catalysts for arene derivatives. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 259: 91-98. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.06.007.
- Bruss A. J., Gelesky M. A., Machado G., Dupont J. (2006). Rh(0) nanoparticles as catalyst precursors for the solventless hydroformylation of olefins. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*. 2006, vol. 252: 212-218. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.02.063

- Bykov A., Matveeva V., Sulman M., Valetskiy P., Tkachenko O., Kustov L., Bronstein L., Sulman E., (2009). Enantioselective catalytic hydrogenation of activated ketones using polymer-containing nanocomposites. *Catalysis Today*, vol. 140: 64–69. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.07.023.
- Caporusso A. M., Panziera N., Pertici P., Pitzalis E., Salvadori P., Vitulli G., Martra G. (1999). Hydrosilylation of aromatic nitriles promoted by solvated rhodium atom-derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 150: 275-285. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00225-3
- Castillejos-López E., Maroto-Valiente A., Neviskaia D. M., Muñoz V., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. (2009). Comparative study of support effects in ruthenium catalysts applied for wet air oxidation of aromatic compounds. *Catalysis Today*, vol. 143: 355-363. ISSN 0920-5861.
- Chen C. W., Chen C. Y., Huang Y. H. (2009). Method of preparing Ru-immobilized polymer-supported catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34: 2164-2173. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.077.
- Choi M. K.-W., Yu W.-Y., So M.-H., Zhou C.-Y., Deng Q.-H., Che C.-M. (2008). A Non-Cross-Linked Soluble Polystyrene-Supported Ruthenium Catalyst for Carbenoid Transfer Reactions. *Chem. Asian. J.*, vol. 3: 1256-1265. DOI: 10.1002/asia.200800144.
- Chun Y. S., Shin J. Y., Song C. E., Lee S.G. (2008). Palladium nanoparticles supported onto ionic carbon nanotubes as robust recyclable catalysts in an ionic liquid. *Chem. Communications*, 942-944.
- Cimpeanu V., Kočvar M., Parvulescu V. I., Leitner W. (2009). Preparation of rhodium nanoparticles in carbon dioxide induced ionic liquids and their application to selective hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48: 1085-1088. DOI: 10.1002/anie.200803773.
- Collier P. J., Iggo J. A., Whyman R. (1999). Preparation and characterisation of solvent-stabilised nanoparticulate platinum and palladium and their catalytic behaviour towards the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, vol. 146: 1999 149-157. ISSN 1381-1169.
- Cornejo, L. (2015). El porqué las diferentes propiedades de las nanopartículas en nuevas tecnologías y materiales. Nanotecnología, nuevos materiales de construcción, nuevas tecnologías en construcción de obras subterráneas. En <<http://nuevastecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/>>. (Consultado el 4 de septiembre de 2015).
- Cunha D. S., Cruz G. M. (2002). Hydrogenation of benzene and toluene over Ir particles supported on γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis A*. vol. 236: 55-66. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00275-2.
- Dapurkar S. E., Shervani Z., Yokoyama T., Ikushima Y., Kawanami H. (2009). Supported gold nanoparticles catalysts for solvent-free selective oxidation of benzylic compounds into ketones at 1 atm O₂. *Catal Letters*, vol. 130: 42-47. DOI: 10.1007/s10562-009-9859-4.
- De Rogatis L., Montini T., Casula M. F., Fornasiero P. (2008). Design of Rh@

- $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite for ethanol steam reforming. *J. Alloys Compd.*, vol. 451: 516-520.
- Debecker D. P., Faure C., Meyre M.-E., Derré A., Gaigneaux E. M. (2008). A new bio-inspired route to metal-nanoparticle-based heterogeneous catalysts. *Small* vol. 4, núm. 10: 1806-1812. DOI: 10.1002/smll.200800304.
- Demir M. M., Gulgun M. A., Menceloglu Y. Z., Erman B., Abramchuk S. S., Makhaeva E. E., Khokhlov A. R., Matveeva V. G., Sulman M. G. (2004). Palladium nanoparticles by electrospinning from poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)- PdCl_2 solutions. Relations between preparation conditions, particle size, and catalytic activity. *Macromolecules*, vol. 37: 1787-1792. DOI: 10.1021/ma035163x.
- Demir M. M., Uğur G., Gülgün M. A., Menceloğlu Y. Z. (2008). Glycidyl-methacrylate-based electrospun mats and catalytic silver nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 209, 508-515. DOI: 10.1002/macp.200700544.
- Denicourt-Nowicki A., Ponchel A., Monflier E., Roucoux A. (2007). Methylated cyclodextrins: An efficient protective agent in water for zerovalent ruthenium nanoparticles and a supramolecular shuttle in alkene and arene hydrogenation reactions. *Dalton Transactions*, 5714-5719. DOI: 10.1039/B713989F.
- Denicourt-Nowicki A., Roucoux A., Wyrwalski F., Kania N., Monflier E., Ponchel A. (2008). Carbon-supported ruthenium nanoparticles stabilized by methylated cyclodextrins: A new family of heterogeneous catalysts for the gas-phase hydrogenation of arenes. *Chem. Eur. J.*, vol. 14: 8090-8093. DOI: 10.1002/chem.200801323.
- Deutsch D. S., Lafaye G., Liu D., Chandler B., Williams C. T., Amiridis M. D. (2004). Decomposition and activation of Pt-dendrimer nanocomposites on a silica support. *Catalysis Letters*, vol. 97: 139-143.
- Diao P., Wang J., Zhang D., Xiang M., Zhang Q. (2009). The effect of halide ions on the electrooxidation of CO on gold particles supported by indium tin oxide. *J. Electroanal. Chem.*, vol. 630: 81-90. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.03.001.
- Drelinkiewicz A., Knapik A., Stanuch W., Sobczak J., Bukowska A., Bukowski W. (2008). Diamine functionalized gel-type resin as a support for palladium catalysts: Preparation, characterization and catalytic properties in hydrogenation of alkynes. *React. Func. Polym.*, vol. 68: 1652-1664. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2008.09.004.
- Du Y., Zhang W., Wang X., Ping Yang (2006). Preparation of platinum core-polyaryl ether aminediacetic acid dendrimer shell nanocomposite for catalytic hydrogenation of phenyl aldehydes. *Catalysis Letters*, vol. 107: 177-183. DOI: 10.1007/Ss10562-005-0001-y.
- Duan S., Khan M., Senkan S. (2007). High-throughput nanoparticle catalysis: partial oxidation of propylene. *Comb. Chem. High T. Scr.*, vol. 10: 111-119. DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/138620707779940956>.
- Durand J., Teuma E., Gómez M. (2008). An overview of palladium nanocatalysts: surface and molecular reactivity. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3577-3586. DOI: 10.1002/ejic.200800569.

- Ebert K., Bengtson G., Just R., Oehring M., Fritsch D. (2008). Catalytically active poly(amideimide) nanofibre mats with high activity tested in the hydrogenation of methyl-*cis*-9-octadecenoate. *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 346: 72-78. DOI:10.1016/j.apcata.2008.05.009.
- Esumi K., Isono R., Yoshimura T. (2004). Preparation of PAMAM- and PPI-metal (silver, platinum, and palladium) nanocomposites and their catalytic activities for reduction of 4-nitrophenol. *Langmuir*, vol. 20: 237-243. DOI: 10.1021/la035440t.
- Evangelisti C., Panziera N., Vitulli M., Pertici P., Balzano F., Uccello-Barretta Salvadori G., P. (2008). New monodispersed palladium nanoparticles stabilized by poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone): Preparation, structural study and catalytic properties. *Applied Catalysis A-Gen*, vol. 339: 84-92. DOI:10.1016/j.jcat.2010.04.006.
- Farina V. (2004). High-turnover palladium catalysts in cross-coupling and heck chemistry: A critical overview. *Adv. Synth. Catal.*, vol. 346: 1553-1582. DOI: 10.1002/adsc.200404178.
- Favier I., Teuma E., Gómez M. (2009). Palladium and ruthenium nanoparticles: Reactivity and coordination at the metallic surface. *Chimie*, vol. 12: 533-545. DOI: 10.1016/j.crci.2008.10.017.
- Fokema, M. D. Ying, J. Y. (1998). The selective catalytic reduction of nitric oxide with methane over scandium oxide, yttrium oxide and lanthanum oxide. *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 18: 71-77.
- Fonseca G. S., Silveira E. T., Gelesky M. A., Dupont J. (2005). Competitive hydrogenation of alkyl-substituted arenes by transition-metal nanoparticles: correlation with the alkyl-steric effect. *Adv. Synth. Catal.*, vol. 347: 847-853. DOI: 10.1002/adsc.200404387.
- Fonseca G. S., Umpierre A. P., Fichtner P. F. P., Teixeira S. R., Dupont J. (2003). The Use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir⁰ and Rh⁰ nanoparticles: efficient catalysts for the hydrogenation of arenes. *Chem. Eur.*, vol. 9: 3263-3269. DOI: 10.1002/chem.200304753.
- Fuchs M., Jenewein B., Pender S., Hayek K., Rupprechter G., Wang D., Schlögl R., Calvino J. J., Bernal S. (2005). Interaction of Pt and Rh nanoparticles with ceria supports: Ring opening of methylcyclobutane and CO hydrogenation after reduction at 373–723 K. *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 294: 279-289. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.043.
- Fukuoka A., Higashimoto N., Sakamoto Y., Inagaki S., Fukushima Y., Ichikawa M. (2001). Several factors affecting Al-MCM-41 synthesis. *Micropor. Mesopor. Mat.* vol. 48: 171-179.
- García-Peña, N. G., Caminade, A. M., Ouali, A., Turrin, C. O., Redón, R. (2015). *Chemistry a European Journal*, en prensa.
- García-Peña N. G., Redón R., Herrera Gómez A., Fernández Osorio A.L., Bravo-Sanchez M., Gomez-Sosa G. (2015). Solventless synthesis of ruthenium nanoparticles. *Applied Surface Science*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apusc.2015.02.186>.

- Ganesan M., Freemantle R. G., Obare S. O. (2007). Monodisperse thioether stabilized palladium nanoparticles: Synthesis, characterization and reactivity. *Chem. Mater.*, vol. 19: 3464-3471.
- Gazsi A., Bánsági T., Solymosi F. (2009). Hydrogen formation in the reactions of methanol on supported Au catalysts. *Catalysis Letters*, vol. 131: 33-41. DOI: 10.1007/s10562-009-0052-6.
- Gelesky M. A., Chiaro S. S. X., Pavan F. A., dos Santos J. H. Z., Dupont J. (2007). Supported ionic liquid phase rhodium nanoparticle hydrogenation catalysts. *Dalton Trans*, 5549-5553.
- Grass M. E., Joo S. H., Zhang Y., Somorjai G. A. (2009). Colloidally synthesized monodisperse Rh nanoparticles supported on SBA-15 for size- and pretreatment-dependent studies of CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C*. vol. 113: 8616-8623.
- Gual A., Axet M. R., Philippot K., Chaudret B., Denicourt-Nowicki A., Roucoux A., Castillon S., Claver C. (2008). Diphosphite ligands derived from carbohydrates as stabilizers for ruthenium nanoparticles: Promising catalytic systems in arene hydrogenation. *Chemistry Communications*, 2759-2761. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b802316f>.
- Guan Y., Hensen E. J. M. (2009). Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen. *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 361: 49-56.
- Gupta G., Stowell C. A., Patel M. N., Gao X., Yacaman M. J., Korgel B. A., Johnston K. P. (2006). Infusion of presynthesized iridium nanocrystals into mesoporous silica for high catalyst activity. *Chemistry Materials*, vol. 18: 6239-6249. DOI: 10.1021/cm0616681.
- Han D., Li X., Zhang H., Liu Z., Hu G., Li C. (2008). Asymmetric hydroformylation of olefins catalyzed by rhodium nanoparticles chirally stabilized with (R)-BINAP ligand. *Journal of Molecular Catalysis, A-Chem*, vol. 283: 15-22. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.12.008.
- Harada T., Ikeda S., Hau Ng Y., Sakata T., Mori H., Torimoto T., Matsumura M. (2008). Rhodium nanoparticle encapsulated in a porous carbon shell as an active heterogeneous catalyst for aromatic hydrogenation. *Advances in Functional Materials*, vol. 18: 2190-2196. DOI: 10.1002/adfm.200701442.
- Harada T., Ikeda S., Miyazaki M., Sakata T., Mori H., M. Matsumura (2007). A simple method for preparing highly active palladium catalysts loaded on various carbon supports for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. *J. Mol. Catal. A-Chem*. 268, 59-64. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.12.010.
- Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N. (1987). Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chemistry Letters*, 405-408.
- Hasik M., Turek W., Nyczyk A., Stochmal E., Bernasik A., Sniechota A., Soltyssek A. (2009). Application of conjugated polymer-platinum group metal composites as heterogeneous catalysts. *Catal. Lett.*, vol. 127: 304-311. DOI: 10.1007/s10562-008-9679-y.

- Ho C. M., Yu W.-Y., Che C.-M. (2004). Ruthenium nanoparticles supported on hydroxyapatite as an efficient and recyclable catalyst for *cis*-dihydroxylation and oxidative cleavage of alkenes. *Angewante Chemie International Edition*, vol. 43: 3303-3307. DOI: 10.1002/anie.200453703.
- Hoxha F., van Vegten N., Urakawa A., Krumeich F., Mallat T., Baiker A. (2009). Remarkable particle size effect in Rh-catalyzed enantioselective hydrogenations. *Journal of Catalysis*, vol. 261: 224-231.
- Hu Y., Yu Y., Hou Z., Li H., Zhao X., Feng B. (2008). Biphasic hydrogenation of olefins by functionalized ionic liquid-stabilized palladium nanoparticles. *Adv. Synth. Catalysis*, vol. 350: 2077-2085. DOI: 10.1002/adsc.200800290.
- Huang W., Kuhn J. N., Tsung C.-K., Zhang Y., Habas S. E., Yang P., Somorjai G. A. (2008). Dendrimer templated synthesis of one nanometer Rh and Pt particles supported on mesoporous silica: Catalytic activity for ethylene and pyrrole hydrogenation. *Nano Letters*, vol. 8: 2027-2034. DOI: 10.1021/nl801325m.
- Hubert C., Denicourt-Nowicki A., Roucoux A., Landy D., Legar B., Crowyn G., Monflier E. (2009). Catalytically active nanoparticles stabilized by host-guest inclusion complexes in water. *Chemistry Communications*, 1228-1230.
- Ishida T., Kuroda K., Kinoshita N., Minagawa W., Haruta M. (2008). Direct deposition of gold nanoparticles onto polymer beads and glucose oxidation with H_2O_2 . *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 323: 105-111. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.02.046.
- Jacinto M. J., Kiyohara P. K., Masunaga S. H., Jardim R. F., Rossi L. M. (2008). Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A- Gen*, vol. 338: 52-57. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.018.
- Jayamurugan G., Humees C. P., Jayaraman N. (2009). Preparation and catalytic studies of palladium nanoparticles stabilized by dendritic phosphine ligand-functionalized silica. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 307: 142-148. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.03.020.
- Jenewein B., Fuchs M., Hayek K. (2003). The CO methanation on Rh/CeO₂ and CeO₂/Rh model catalysts: a comparative study. *Surf. Sci.*, vols. 532-535: 364-369. DOI: 10.1016/S0039-6028(03)00095-5.
- Jia X., Ma X., Wei D., Dong J., Qian W. (2008). Direct formation of silver nanoparticles in cuttlebone-derived organic matrix for catalytic applications. *Colloid. Surface A*, vol. 330: 234-240.
- Jolly, W. L. (1989). *Modern Inorganic Chemistry*. Singapore: McGraw-Hill International Editions.
- Kakade B. A., Sahoo S., Halligudi S. B., Pillai V. K. (2008). Highly selective catalytic hydrogenation of arenes using rhodium nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C.*, vol. 112, núm. 35: 13317-13319. DOI: 10.1021/jp804843h.
- Kang J., Zhang S., Zhang Q., Wang Y. (2009). Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48: 2565-2568. DOI: 10.1002/anie.200805715.

- Kidambi S., Bruening M. L. (2005). Multilayered polyelectrolyte films containing palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and application in selective hydrogenation. *Chem. Mater.*, vol. 17: 301-307. DOI: 10.1021/cm048421t.
- Kidambi S., Dai J., Li J., Bruening M. L. (2004). Selective hydrogenation by Pd nanoparticles embedded in polyelectrolyte multilayers. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126: 2658-2659. DOI: 10.1021/ja038804c.
- Knecht M. R., Weir M. G., Myers V. S., Pyrz W. D., Ye H., Petkov V., Buttrey Frenkel D. J., Crooks A. I., R. M. (2008). Synthesis and characterization of Pt dendrimer-encapsulated nanoparticles: effect of the template on nanoparticle formation. *Chem. Mater.*, vol. 20: 5218-5228.
- Kostelansky C. N., Pietron J. J., Chen M.-S., Dressick W. J., Swider-Lyons K. E., Ramaker D. E., Stroud R. M., Klug C. A., Zelakiewicz B. S., Schull T. L. (2008). Triarylphosphine-stabilized platinum nanoparticles in three-dimensional nanostructured films as active electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110: 21487-21496. DOI: 10.1021/jp062663u.
- Kundu S., Ghosh S. K., Mandal M., Pal T. (2003). Reduction of methylene blue (MB) by ammonia in micelles catalyzed by metal nano particles. *New. J. Chem.*, vol. 27: 656-662.
- Kuroda K., Ishida T., Haruta M. (2009). Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 298: 7-11. DOI: doi:10.1016/j.molcata.2008.09.009.
- Lakshmi K. M., Sudarshan R. R., Pal U., Sreedhar B., Bhargava S. (2008). Transfer hydrogenation of carbonyl compounds catalyzed by ruthenium nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium Oxide by Ionic Liquids. *Advanced Synthesis Catalysis*, vol. 350: 2231-2235. DOI: 10.1002/adsc.200800342.
- Lam V. W. S., Gyenge E. L. (2008). High-Performance Osmium Nanoparticle Electrocatalyst for Direct Borohydride PEM Fuel Cell Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155: B1155-B1160.
- Lang H., May R. A., Iversen B. L., Chandler B. D. (2003). Dendrimer-encapsulated nanoparticle precursors to supported platinum catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125: 14832-14836. DOI: 10.1021/ja0364120.
- Larichev Y. V., Moroz B. L., Zaikovskii V. I., Yunusov S. M., Kalyuzhnaya E. Sur S., Bukhtiyarov V. B., V. I. (2007). XPS and TEM studies on the role of the support and alkali promoter in Ru/MgO and Ru-Cs⁺/MgO catalysts for ammonia synthesis. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111: 9427-9436. DOI: 10.1021/jp066970b.
- Lee S.-S., Park B.-K., Byeo S.-H., F. Chand, H. Kim (2006). *Chem. Mater.* 18, núm. 24: 5631-5633.
- Léger B., Denicourt-Nowicki A., Olivier-Bourbigou H., Roucoux A. (2008). Rhodium nanocatalysts stabilized by various bipyridine ligands in nonaqueous ionic liquids: Influence of the bipyridine coordination modes in arene catalytic hydrogenation. *Inorganic Chemistry*, vol. 47: 9090-9096. DOI: 10.1021/ic8010713.
- Léger B., Denicourt-Nowicki A., Roucoux A., Olivier-Bourbigou H. (2008). Synthesis of bipyridine-stabilized rhodium nanoparticles in non-aqueous ionic liquids: A

- new efficient approach for arene hydrogenation with nanocatalysts. *Advances in Synthesis Catalysis*, vol. 350: 153-159. DOI: 10.1002/adsc.200700341.
- Léger B., Nowicki A., Roucoux A., Rolland J.-P. (2007). Competitive hydrogenation/dehalogenation of halogenoarenes with surfactant-stabilized aqueous suspensions of rhodium and palladium colloids: A major effect of the metal nature. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 266: 221-225. DOI:10.1016/j.molcata.2006.11.004.
- Li H., Wang R., Hong Q., Chen L., Zhong Z., Koltypin Y., Calderon-Moreno Gedanken J. A. (2004). Ultrasound-assisted polyol method for the preparation of SBA-15-supported ruthenium nanoparticles and the study of their catalytic activity on the partial oxidation of methane. *Langmuir*, vol. 20: 8352-8356. DOI: 10.1021/la049290d.
- Li J., Lin X. (2007). A composite of polypyrrole nanowire platinum modified electrode for oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Journal of Electrochemical Society*, vol. 154: B1074-B1079. DOI: 10.1149/1.2769820.
- Li J., Xu J., Dai W.-L., Fan K. (2009). Dependence of Ag deposition methods on the photocatalytic activity and surface state of TiO₂ with twistlike helix structure. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113: 8343-8349. DOI: 10.1021/jp8114012.
- Li X., Du Y., Dai J., Wang X., Yang P. (2007). Metal nanoparticles stabilized by cubic silsesquioxanes for catalytic hydrogenations. *Catalysis Letters*, vol. 118: núms. 1-2: 151-158. DOI : 10.1007/s10562-007-9142-5.
- Lin K.-J., Chen L.-J., Prasad M. R., Cheng C.-Y. (2004). Core-shell synthesis of a novel, spherical, mesoporous silica/platinum nanocomposite: Pt/PVP@MCM-41. *Adv. Mater.*, vol. 16: 1845-1849.
- Liu M., Han M., Yu W. W. (2009). Hydrogenation of chlorobenzene to cyclohexane over colloidal pt nanocatalysts under ambient conditions. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43: 2519-2524. DOI : 10.1021/es803471z.
- Liu P., Zhao M. (2009). Silver nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP). *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255: 3989-3993. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.10.094.
- Liu Z., Guo B., Chan S. H., Tang E. H., Hong L. (2008). Pt and Ru dispersed on LiCoO₂ for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*, vol. 176: 306-311.
- Lu F., Liu J., Xu J. (2007). Synthesis of PVP-Ru amphiphilic microreactors with Ru nanocatalysts and their application in the fast hydrogenation of unsaturated compounds in aqueous media. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 271: 6-13. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.02.010.
- Mandal S., Roy D., Chaudhari R. V., Sastry M. (2004). Pt and Pd nanoparticles immobilized on amine-functionalized zeolite; excellent catalysts for hydrogenation and heck reactions. *Chem. Mater.*, vol. 16: 3714-3724. DOI: 10.1021/cm0352504.
- Manikandan D., Divagar D., Sivakumar T. (2008). Selective hydrogenation of citral over noble metals intercalated montmorillonite catalysts. *Catalysis Letters*, vol. 123: 107-114.

- Marconi, G. Pertici, P. Evangelisti, C. Caporusso, A. M. Vitulli, G. Capannelli, G. Hoang, M. Turney. T. W. (2004). Nanostructured ruthenium on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the efficient hydrogenation of aromatic compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 689: 639-646. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2003.11.019.
- Marty J.-D., Martinez-Aripe E., Mingotaud A.-F., Mingotaud C. (2008). Hyperbranched polyamidoamine as stabilizer for catalytically active nanoparticles in water. *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 326: 51-54.
- Mastalir Á., Rác B., Király Z., Molnár Á. (2007). In situ generation of Pd nanoparticles in MCM-41 and catalytic applications in liquid-phase alkyne hydrogenations. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 264: 170-178.
- Mastalir A., Walter J., Notheisz F., Bartók M. (2001). Catalytic investigation of quasi-two-dimensional palladium nanoparticles encapsulated in graphite. *Langmuir*, vol. 17: 3776-3778. DOI: 10.1021/la001787+.
- Matveeva V., Bykov A., Doluda V., Sulman M., Kumar N., Dzwigaj S., Marceau E., Kustov L., Tkachenko O., Sulman E. (2009). Direct D-glucose oxidation over noble metal nanoparticles introduced on polymer and inorganic supports. *Top Catal.*, vol. 52: 387-393.
- Meric P., Yu K. M. K., Tsang S. C. (2004). Molecular guided catalytic hydrogenation by micelle-hosted Pd nanoparticle in supercritical CO_2 . *Catal. Lett.*, vol. 95, núms. 1-2: 39-43.
- Meric P., Yu K. M. K., Tsang S. C. (2004). Micelle-hosted palladium nanoparticles catalyze citral molecule hydrogenation in supercritical carbon dioxide. *Langmuir*, vol. 20: 8537-8545. DOI: 10.1021/la049549s.
- Meric, P., Yu, K. M. K., Kong, A. T.S., Tsang, S. C. (2006). Pressure-dependent product distribution of citral hydrogenation over micelle-hosted Pd and Ru nanoparticles in supercritical carbon dioxide. *Journal of Catalysis*, vol. 237: 330-336. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.11.010.
- Mertens P.G.N., Bulut M., Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A., De Vos D.E. (2005). Catalytic oxidation of 1,2-diols to α -hydroxy-carboxylates with stabilized gold nanocolloids combined with a membrane-based catalyst separation. *Catal. Lett.*, vol. 102: 57-61.
- Mévellec V., Roucoux A. (2004). Nanoheterogeneous catalytic hydrogenation of N-, O- or Sheteroaromatic compounds by re-usable aqueous colloidal suspensions of rhodium(0). *Inorg. Chim. Acta*, vol. 357: 3099-3103.
- Mévellec V., Roucoux A., Ramirez E., Philippot K., Chaudret B. (2004). Adv. Surfactant-Stabilized Aqueous Iridium(0) Colloidal Suspension: An Efficient Reusable Catalyst for Hydrogenation of Arenes in Biphasic Media. *Synth. Catal.*, vol. 346: 72-76. DOI: 10.1002/adsc.200303157.
- Miao S., Liu Z., Han B., Huang J., Sun Z., Zhang J., Jiang T. (2006). Ru nanoparticles immobilized on montmorillonite by ionic liquids: A highly efficient heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45: 266-269.
- Michels J. J., Huskens J., Reinhoudt D. N. (2002). Dendrimer-cyclodextrin assemblies as stabilizers for gold and platinum nanoparticles. *Journal of Chemical*

- Society, Perkin Transactions*, vol. 2: 102–105. DOI: 10.1039/B108026A.
- Migowski P., Dupont J. (2007). Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Chem. Eur. J.*, vol. 13: 32–39. DOI: 10.1002/chem.200601438.
- Milsom E. V., Novak J., Oyama M., Marken F. (2007). Electrocatalytic oxidation of nitric oxide at TiO₂–Au nanocomposite film electrodes. *Electrochemistry Communications*, vol. 9: 436–442. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.10.018.
- Mitsudome T., Arita S., Mori H., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. (2008). Supported silver-nanoparticle-catalyzed highly efficient aqueous oxidation of phenylsilanes to silanols. *Angew. Chem. Int. Edition*, vol. 47: 7938–7940. DOI: 10.1002/anie.200802761.
- Mitsudome T., Noujima A., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. (2009). Supported gold nanoparticles as a reusable catalyst for synthesis of lactones from diols using molecular oxygen as an oxidant under mild conditions. *Green Chemistry*, vol. 11: 793–797. DOI: 10.1039/b900576e.
- Miyamura H., Matsubara R., Miyazaki Y., Kobayashi S. (2007). Aerobic oxidation of alcohols at room temperature and atmospheric conditions catalyzed by reusable gold nanoclusters stabilized by the benzene rings of polystyrene derivatives. *Angewante Chemie-International Edition*, vol. 46: 4151–4154. DOI: 10.1002/anie.200700080.
- Miyao T., Minoshima K., Naito S. (2005). Remarkable hydrogen occlusion ability of hollow Ir–SiO₂ nanoparticles prepared by reversed micelle techniques. *J. Mater. Chem.*, vol. 15: 2268–2270.
- Montini T., De Rogatis L., Gombac V., Fornasiero P., Graziani M. (2007). Rh(1%)/CeZr_{1-x}O₂–Al₂O₃ nanocomposites: Active and stable catalysts for ethanol steam reforming. *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 71: 125–134. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.09.003.
- Mu X., Meng J., Li Z., Kou Y. (2005). Rhodium nanoparticles stabilized by ionic copolymers in ionic liquids: long lifetime nanocluster catalysts for benzene hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127: 9694–9695.
- Murugadoss A., Chattopadhyay A. (2008). A ‘green’ chitosan–silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. *Nanotechnology*, vol. 19: 015603.
- Na Y., Park S., Han S. B., Han H., Ko S., Chang S. (2004). Ruthenium-catalyzed Heck-type olefination and Suzuki coupling reactions: Studies on the nature of catalytic species. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126: 250–258.
- Neumann R., Maayan G. (2005). Direct aerobic epoxidation of alkenes catalyzed by metal nanoparticles stabilized by the H~5PV~2Mo~1~OO~4~0 polyoxometalate. *Chemistry Communications*, 4595–4597. ISSN 1359-7345.
- Newton M. A., Dent A. J., Diaz-Moreno S., Fiddy S. G., Jyoti B., Evans J. (2006). Rapid monitoring of the nature and interconversion of supported catalyst phases and of their influence upon performance: CO oxidation to CO₂ by γ -Al₂O₃ supported Rh catalysts. *Chem. Eur. J.*, vol. 12: 1975–1985. DOI: 10.1002/chem.200500644.

- Niu Y., Yeung L. K., Crooks R. M. (2001). Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123: 6840-6846. DOI: 10.1021/ja0105257.
- Nowicki A., Mévellec V., Roucoux A., Dujardin C., Granger P., Payenb E., Philippot K. (2006). A simple and reproducible method for the synthesis of silica-supported rhodium nanoparticles and their investigation in the hydrogenation of aromatic compounds. *New Journal of Chemistry*, vol. 30: 1214-1219.
- Nowicki A., Zhang Y., Léger B., Rolland J.-P., Bricout H., Monflier E., Roucoux A. (2006). Supramolecular shuttle and protective agent: A multiple role of methylated cyclodextrins in the chemoselective hydrogenation of benzene derivatives with ruthenium nanoparticles. *Chem. Commun.*, 296-298.
- Nuhu A., Soares J., Gonzalez-Herrera M., Watts A., Hussein G., Bowker M. (2007). Methanol oxidation on Au/TiO₂ catalysts. *Top. Catalysis*, vol. 44: 293-297.
- Oh S.-K., Niu Y., Crooks R. M. (2005). Size-selective catalytic activity of Pd nanoparticles encapsulated within end-group functionalized dendrimers. *Langmuir*, vol. 21: 10209-10213. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la050524i>.
- Ohde H., Ohde M., Wai C. M. (2004). Swelled plastics in supercritical CO₂ as media for stabilization of metal nanoparticles and for catalytic hydrogenation. *Chemical Communications*, 930-931. DOI: 10.1039/B311522D.
- Ohde H., Wai C. M., Kim H., Kim J., Ohde M. (2002). Hydrogenation of olefins in supercritical CO₂ catalyzed by palladium nanoparticles in a water-in-CO₂ microemulsion. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124: 4540-4541. DOI: 10.1021/ja012232j.
- Ohde M., Ohde H., Wai C. M. (2002). Catalytic hydrogenation of arenes with rhodium nanoparticles in a water-in-supercritical CO₂ microemulsion. *Chemical Communications*, 2388-2389.
- Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. (2009). Design of an assembly of polybenzimidazole, carbon nanotubes and Pt nanoparticles for a fuel cell electrocatalyst with an ideal interfacial nanostructure. *Small*, vol. 5: 735-740.
- Okitsu. K., Yue A., Tanabe S., Matsumoto H. (2000). Sonochemical preparation and catalytic behavior of highly dispersed palladium nanoparticles on alumina. *Chem. Mater.*, vol. 12: 3006-3011.
- Ornelas C., Aranzaes J. R., Salmon L., Astruc D. (2008). "Click" dendrimers: Synthesis, redox sensing of Pd(OAc)₂, and remarkable catalytic hydrogenation activity of precise Pd nanoparticles stabilized by 1,2,3-triazole-containing dendrimers. *Chem. Eur. J.*, vol. 14: 50-64. DOI: 10.1002/chem.200701410.
- Ornelas C., Ruiz J., Salmon L., Astruc D. (2008). Sulphonated "click" dendrimer-stabilized palladium nanoparticles as highly efficient catalysts for olefin hydrogenation and suzuki coupling reactions under ambient conditions in aqueous media. *Adv. Synth. Catal.* vol. 350: 837-845. DOI: 10.1002/adsc.200700584.
- Ornelas C., Salmon L., Ruiz A. J., Astruc D. (2007). Catalytically efficient palladium nanoparticles stabilized by "click" ferrocenyl dendrimers. *Chemical Communications*, 4946-4948. DOI: 10.1039/B710925C.

- Özkar S., Finke R. G. (2005). Iridium(0) nanocluster, acid-assisted catalysis of neat acetone hydrogenation at room temperature: Exceptional activity, catalyst lifetime, and selectivity at complete conversion. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127: 4800-4808. DOI: 10.1021/ja0437813.
- Özkar S., Zahmakiran M. (2005). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *Journal of Alloy Compounds*, vols. 404-406: 728-731.
- Pacheco Santos V., Del Colle V., Batista de Lima R., Tremiliosi-Filho G. (2007). *In situ* FTIR studies of the catalytic oxidation of ethanol on Pt(1 1 1) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. *Electrochim. Acta*, vol. 52: 2376-2385. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.08.044.
- Park I. S., Kwon M. S., Kang K. Y., Lee J. S., Park J. (2007). Rhodium and iridium nanoparticles entrapped in aluminum oxyhydroxide nanofibers: Catalysts for hydrogenations of arenes and ketones at room temperature with hydrogen balloon. *Adv. Synth. Catal.*, vol. 349: 2039-2047. DOI: 10.1002/adsc.200600651.
- Park K. H., Jang K., Kim H. J., Son S. U. (2007). Near- monodisperse tetrahedral rhodium nanoparticles on charcoal: The shape-dependent catalytic hydrogenation of arenes. *Angewante Chemie. International Edition*, vol. 46: 1152-1155. DOI: 10.1002/anie.200603961.
- Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. (2006). Tailoring the morphology and assembly of silver nanoparticles formed in DMF, en *Nanoparticle assemblies and superstructures*, editado por Kotov, N. A. Boca Ratón, FL: Taylor & Francis Group: 525-526.
- Pellegatta J.-L., Blandy C., Collière V., Choukroun R., Chaudret B., Cheng Philippot P., K. (2002). Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 178: 55-61. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00298-9.
- Pelzer, K., Philippot, K., Chaudret, B., Meyer-Zaika, W., Schmidt G. (2003). Ruthenium nanoparticles in nanoporous alumina membranes: Preparation, characterization and catalytic properties. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 629: 1217-1222. DOI: 10.1002/zaac.200300042.
- Perkas N., Minh D. P., Gallezot P., Gedanken A., Besson M. (2005). Platinum and ruthenium catalysts on mesoporous titanium and zirconium oxides for the catalytic wet air oxidation of model compounds. *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 59: 121-130. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.01.009.
- Perkas N., Zhong Z., Chen L., Besson M., Gedanken A. (2005). Sonochemically prepared high dispersed Ru/TiO₂ mesoporous catalyst for partial oxidation of methane to syngas. *Catalysis Letters*, vol. 103, núms. 1-2: 9-14. DOI: 10.1007/s10562-005-6496-4.
- Phan N. T. S., Van Der Sluys M., Jones C. W. (2006). On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Couplings – homogeneous or heterogeneous catalysis, a critical review. *Adv. Synth. Catal.*, vol. 348: 609-679. DOI: 10.1002/adsc.200505473.
- Piccolo L., Valcarcel A., Bausach M., Thomazeau C., Uzio D., Berhault G. (2008). Tuning the shape of nanoparticles to control their catalytic properties: selective

- hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd/Al₂O₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10: 5504-5506. DOI: 10.1039/B809651A.
- Pietrowski M., Zieliński M., Wojciechowska M. (2009). Selective reduction of chloronitrobenzene to chloroaniline on Ru/MgF₂ catalysts. *Catalysis Letters*, vol. 128: 31-35.
- Pradhan N., Pal A., Pal T. (2002). Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloid. Surface A*, vol. 196: 247-257. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)01040-8.
- Precht M. H. G., Scariot M., Scholten J. D., Machado G., Teixeira S. R., Dupont J. (2008). Nanoscale Ru(0) particles: Arene hydrogenation catalysts in imidazolium ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, vol. 47 (19): 8995-9001. DOI: 10.1021/ic801014f.
- Puniredd S. R., Yin C. M., Hooi Y. S., Lee P.S., Srinivasan M.P. (2009). Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles in supercritical medium: Synthesis, characterization, and application to device fabrication. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 332: 505-510. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.01.011.
- Raptis C., Garcia H., Stratakis M. (2009). Selective isomerization of epoxides to allylic alcohols catalyzed by TiO₂-supported gold nanoparticles. *Angewante Chemical-International Edition*, vol. 48: 3133-3136. DOI: 10.1002/anie.200805838.
- Raspolli Galletti, A. M., Antonetti, C., Giaiacopi, S., Antonetti, O., Giaiacopi, S., Piccolo, O., Venezia, A. M. (2009). Innovative process for the synthesis of nanostructured ruthenium catalysts and their catalytic performance. *Top. Catal.*, vol. 52: 1065-1069. DOI: 10.1007/s11244-009-9254-9.
- Raspolli Galletti, A. M., Antonetti, C., Longo, I., Capannelli, G., Venezia, A. M. (2008). A novel microwave assisted process for the synthesis of nanostructured ruthenium catalysts active in the hydrogenation of phenol to cyclohexanone. *Applied Catalysis A-Gen.*, vol. 350: 46-52. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.07.044.
- Redel E., Krämer J., Thomann R., Janiak C. (2009). Synthesis of Co, Rh and Ir nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids and their use as biphasic liquid-liquid hydrogenation nanocatalysts for cyclohexene. *Journal of Organometallics Chemistry*, vol. 694: 1069-1075. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.09.050.
- Redón, R., García-Peña, N. G., Ramírez-Crescencio (2014). Leaching in metal nanoparticle catalysis. *Recent Patents on Nanotechnology*, vol. 8, núm. 1: 31-51. DOI: 10.2174/1872210508999140130122644.
- Redón R., García-Peña N. G., Ugalde-Saldivar V. M., García J. J. (2009). Palladium-triazine aminoalcohol nanocomposite, its reactivity on Heck reaction. *J. Mol. Catal. A- Chem.*, vol. 300: 132-141. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.10.052.
- Redón, R., García-Peña, N. G., Ramírez-Crescencio, F. (2011). Metallic nanoparticles nanocomposites: Their catalytic applications. En Andrew C. Poehler (ed.) *Homogeneous catalysts. Types, reactions and applications*. Nueva York: Nova Science Publishers, Inc.

- Redón R., Rendón-Lara, S.K., Fernández-Orsorio, A.L., Ugalde-Saldivar V. M. (2011). Aerobic synthesis of palladium nanoparticles. *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 27: 31-42.
- Redón R., Ramírez F, Fernández A. L. (2011). Solventless synthesis of iridium(0) nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13: 5959-5965. DOI: 10.1007/s11051-011-0413-0.
- Redón R., García-Peña, N.G., Ugalde-Saldivar, V. M., García, J.J. (2009). Palladium-triazine dendrimer nanocomposites, their reactivity on Heck reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 300: 132-141.
- Reunión Conjunta FAO/OMS de expertos acerca de la aplicación de la nanotecnología en los sectores alimentario y agropecuario: posibles consecuencias para la inocuidad de los alimentos. Informe de la reunión, FAO y OMS (2011). Roma, Italia. ISBN 978-92-4-356393-0 (WHO) (NLM classification: QT 36.5) ISBN 978-92-5-306495-3 (FAO).
- Rodríguez-Gattorno G., Alemán-Vázquez L. O., Angeles-Franco X., Cano-Rodríguez J. L., Villagómez-Ibarra R. (2007). Cyclohexane ring opening on alumina-supported Rh and Ir nanoparticles. *Energ. Fuel.*, vol. 21: 1122-1126. DOI: 10.1021/ef060084i.
- Rossi L. M., Machado G. (2009). Ruthenium nanoparticles prepared from ruthenium dioxide precursor: Highly active catalyst for hydrogenation of arenes under mild conditions. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 298: 69-73. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.10.007.
- Roucoux A., Schulz J., Patin H. (2003). Arene hydrogenation with a stabilised aqueous rhodium(0) suspension: A major effect of the surfactant counter-anion. *Advances in Synthesis Catalysis*, vol. 345: 222-229. DOI: 10.1002/adsc.200390016.
- Ruta M., Laurenczy G., Dyson P. J., Kiwi-Minster L. (2008). Pd nanoparticles in a supported ionic liquid phase: Highly stable catalysts for selective acetylene hydrogenation under continuous-flow conditions. *J. Phys. Chem. C*, vol. 112: 17814-17819. DOI: 10.1021/jp806603f.
- Sandoval A., Gómez-Cortés A., Zanella R., Díaz G., Saniger J. M. (2007). Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 278: 200-208. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.09.014.
- Santosh P., Gopalan A., Lee K.P. (2006). Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation. *J. Catal.*, vol. 238: 177-185. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.12.014.
- Schoenberger, R. (2015). Getting platinum out of catalytic converters. in *Today's Motor Vehicles*, septiembre/octubre: 54-58
- Schulz J., Levigne S., Roucoux A., Patin H. (2002). Aqueous rhodium colloidal suspension in reduction of arene derivatives in biphasic system: A significant physico-chemical role of surfactant concentration on catalytic activity. *Adv. Synth. Catal.*, vol. 344: 266-269. DOI : 10.1002/1615-4169(200206)344:3/4<266::AID-ADSC266>3.0.CO;2-O.

- Seetharamulu P., Kari K., Prasad Reddy, Padmasri A. H., Rama Rao K. S., David Raju B. (2009). Role of promoters on highly active nano-Ru catalyst supported on Mg-Al hydrotalcite precursor for the synthesis of ammonia. *Catalysis Today*, vol. 141: 94-98. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.05.010.
- Semagina N., Joannet E., Parra S., Sulman E., Renken A., Kiwi-Minster L. (2005). Palladium nanoparticles stabilized in block-copolymer micelles for highly selective 2-butyne-1,4-diol partial hydrogenation. *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 280: 141-147. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.10.049.
- Semagina N., Kiwi-Minsker L. (2009). Palladium nanohexagons and nanospheres in selective alkyne hydrogenation. *Catal. Lett.*, vol. 127: 334-338. DOI: 10.1007/s10562-008-9684-1.
- Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. (2007). Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation. *J. Phys. Chem. C.*, vol. 111: 13933-13937. DOI: 10.1021/jp073944k.
- Semagina N., Renten A., Laub D., Kiwi-Minster L. (2007). Synthesis of monodispersed palladium nanoparticles to study structure sensitivity of solvent-free selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyne-2-ol. *J. Catal.*, vol. 246: 308-314. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.12.011.
- Shalhevet, S., Haruvy, (2009). N., Linkov, I., Steevens, J. (eds.). Methods of economic valuation of the health risks associated with nanomaterials. En *Nanomaterials: Risks and benefits. NATO Advanced Research Workshop on Nanomaterials - Environmental Risk and Benefits Proceedings*. Netherlands: Springer. 385-395.
- Somboonthanakij S., Mekasuwandumrong O., Panpranot J., Nimmanwudtipong T., Strobel R., Pratsinis S. E., Praserttham P. (2007). Characteristics and catalytic properties of Pd/SiO₂ synthesized by one-step flame spray pyrolysis in liquid-phase hydrogenation of 1-heptyne. *Catal. Lett.*, vol. 119: 346-352. DOI: 10.1007/s10562-007-9242-2.
- Soo Park I., Serk Kwon M., Kim N., Sung Lee J., Yeon Kang K. (2005). Rhodium nanoparticles entrapped in boehmite nanofibers: Recyclable catalyst for arene hydrogenation under mild conditions. *J. Park Chem. Communications*, 5667-5669. DOI: 10.1039/B511577A.
- Soo Park I., Serk Kwon M., Yeon Kang K., Sung Lee J., Park J. (2007). Rhodium and iridium nanoparticles entrapped in aluminum oxyhydroxide nanofibers: Catalysts for hydrogenations of arenes and ketones at room temperature with hydrogen balloon. *Advances. Synthesis Catalysis*, vol. 349: 2039-2047. DOI: 10.1002/adsc.200600651.
- Spitaleri A., Pertici P., Scalera N., Vitulli G., Hoang M., Turney T. W., Gleria M. (2003). Supported ruthenium nanoparticles on polyorganophosphazenes: Preparation, structural and catalytic studies. *Inorganica Chimica Acta*, vol. 352: 61-71. DOI: 10.1016/S0020-1693(03)00141-5.
- Stieberova, B., Zilka, M., Ticha, M., Freiberg, F., Hosek, J. (2015). Comparative study of nanoparticle production technologies focused on environmental aspects. En *NANOCON 2014, 6th International Conferences Proceedings*. Czech Republic: Tanger Ltd., 701-706.

- Stowell C. A., Korgel B. A. (2005). Iridium nanocrystal synthesis and surface coating-dependent catalytic activity. *Nano Letters*, vol. 5: 1203-1207. DOI: 10.1021/nl050648f.
- Strbac S., Johnston C.M., Lu G.Q., Crown A., A. Wieckowski (2004). *In situ* STM study of nanosized Ru and Os islands spontaneously deposited on Pt(1 1 1) and Au(1 1 1) electrodes. *Surf. Sci.*, 573, 2004 80-99. DOI: 10.1016/j.susc.2004.04.060.
- Su F., Lee F. Y., Lv L., Liu J., Tian X. N., Zhao X. S. (2007). Sandwiched ruthenium/carbon nanostructures for highly active heterogeneous hydrogenation. *Advances in Functional Materials*, vol. 17: 1926-1931. DOI: 10.1002/adfm.200700067.
- Su, F., Lv, L., Lee, F. Y., Liu, T., Cooper, A. I., Zhao, X. S. (2007). Thermally reduced Ru nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for the hydrogenation of monoaromatics. *Journal of American Chemical Society*, vol. 129: 14213-14223.
- Sun C., Peltre M. J., Briend M., Blanchard J., Fajewerg K., Krafft J.-M., Breysse M. (2003). Catalysts for aromatics hydrogenation in presence of sulfur: Reactivities of nanoparticles of ruthenium metal and sulfide dispersed in acidic Y zeolites. *Applied Catalysis A-Gen.* vol. 245: 245-255. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00645-2.
- Takasaki M., Motoyama Y., Higashi K., Yoon S.H., Mochida I., Nagashima H. (2007). Ruthenium nanoparticles on nano-level-controlled carbon supports as highly effective catalysts for arene hydrogenation. *Chem. Asian. J.* vol. 2: 1524-1533. DOI: 10.1002/asia.200700175.
- Takasaki M., Motoyama Y., Yoon S.-H., Mochida I., Nagashima H. (2007). Highly efficient synthesis of optically pure 5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-bi-2-naphthol and -naphthylamine derivatives by partial hydrogenation of 1,1'-binaphthyls with carbon nanofiber supported ruthenium nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 72: 10291-10293. DOI: 10.1021/jo702015j.
- Tao R., Miao S., Liu Z., Xie Y., Han B., An G., Ding K. (2009). Pd nanoparticles immobilized on sepiolite by ionic liquids: Efficient catalysts for hydrogenation of alkenes and Heck reactions. *Green Chem.*, vol. 11: 96-101. DOI: 10.1039/B811587G.
- Taylor A. D., Sekol R. C., Kizuka J. M., D'Cunha S., Comisar C. M. (2008). Fuel cell performance and characterization of 1-D carbon-supported platinum nanocomposites synthesized in supercritical fluids. *Journal of Catalysis*, vol. 259: 5-16. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.01.032
- Tessonnier J.-P., Pesant L., Ehret G., Ledoux M. J., Pham-Huu C. (2005). Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. *Appl. Catal. A- Gen.*, vol. 288: 203-210. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.04.034.
- Thiot C., Schmutz M., Wagner A., Mioskowski C. (2006). Polyionic Gels: Efficient heterogeneous media for metal scavenging and catalysis. *Angewante Chemical International Edition*, vol. 45: 2868-2871. DOI: 10.1002/anie.200504580.

- Tian D., Yong G., Dai Y., Yan X., Liu S. (2009). CO Oxidation Catalyzed by Ag/SBA-15 catalysts prepared via *in situ* reduction: The influence of reducing agents. *Catalysis Letters*, vol. 130: 211-216. DOI: 10.1007/s10562-009-9865-6.
- Trierweiler, L.F., Trierweiler, J.O., Beck, R., Guterres, S., Pohlmann, A. (eds.) (2011). Industrial production of polymeric nanoparticles: Alternatives and economic analysis. En *Nanocosmetics and Nanomedicines: New Approaches for skin care*. Berlín: Berlín Springer-Verlag: 123-138.
- Trzeciak A. M., Ziolkowski J. J. (2007). Monomolecular, nanosized and heterogenized palladium catalysts for the Heck reaction. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 251: 1281-1293. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.11.013.
- Tuchbreiter L., Mecking S. (2007). Hydroformylation with dendritic-polymer-stabilized rhodium colloids as catalyst precursors. *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 208: 1688-1693. DOI: 10.1002/macp.200700198.
- Umpierre A. P., Machado G., Fecher G. H., Morais J., Dupont J. (2005). Selective Hydrogenation of 1,3-butadiene to 1-butene by Pd(0) nanoparticles embedded in imidazolium ionic liquids. *Advances in Synthesis Catalysis*, vol. 347: 1404-1412. DOI: 10.1002/adsc.200404313.
- Underhill R. S., Liu G. (2000). Preparation and Performance of Pd particles encapsulated in block copolymer nanospheres as a hydrogenation catalyst. *Chem. Mater.*, vol. 12: 3633-3641. DOI: 10.1021/cm0005743.
- Valentine Rupa A., Manikandan D., Divagar D., Sivakumar T. (2007). Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. *J. Hazard. Mater.*, vol. 147: 906-913. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.107.
- Van Leeuwen, P.W.N.M. (2004). *Homogeneous catalysis. Understanding the art*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Vitulli G., Evangelisti C., Pertici P., Caporusso A. M., Panziera N., Salvadori P., Faga M. G., Manfredotti C., Martra G., Coluccia S., Balerna A., Colonna S., Mobilio S. (2003). Supported rhodium nanoparticles in catalysis: The role of stabilizers on catalytic activity and structural features. *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 681: 37-50. DOI: 10.1016/S0022-328X(03)00529-1.
- Wang Y., Zhang J., Wang X., Ren J., Zuo B., Tang Y. (2005). Metal nanoclusters stabilized with simple ions and solvents—Promising building blocks for future catalysts. *Top. Catalysis*, vol. 35: 35-41. DOI: 10.1007/s11244-005-3811-7.
- Xiao C.-X., Cai Z.-P., Wang T., Kou Y., Yan N. (2008). Acid initiation of ammonia-borane dehydrogenation for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47: 746-749.
- Xu R., Wang D., Zhang J., Li Y. (2006). Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene. *Chem. Asian J.*, vol. 1: 888-893. DOI: 10.1002/asia.200600260.
- Yang C., Jiang H., Feng J., Fu H., Li R., Chen H., Li X., (2009). Asymmetric hydrogenation of acetophenone catalyzed by cinchonidine stabilized Ir/SiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemistry*, vol. 300: 98–102. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.10.041.

- Yang P., Zhang W., Du Y., Wang X. (2006). Hydrogenation of nitrobenzenes catalyzed by platinum nanoparticle core-polyaryl ether trisacetic acid ammonium chloride dendrimer shell nanocomposite. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, vol. 260: 4–10. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.06.045.
- Yang X., Yan N., Fei Z., Crespo-Quesada R. M., Laurenczy G., Kiwi-Minsker L., Kou Y., Li Y., Dyson P. J. (2008). Biphasic Hydrogenation over PVP Stabilized Rh nanoparticles in hydroxyl functionalized ionic liquids. *Inorg. Chem.*, vol. 47: 7444-7446. DOI: 10.1021/ic8009145.
- Ye H., Crooks J. A., Crooks R. M. (2007). Effect of particle size on the kinetics of the electrocatalytic oxygen reduction reaction catalyzed by Pt dendrimer-encapsulated nanoparticles. *Langmuir*, vol. 23: 11901-11906. DOI: 10.1021/la702297m.
- Ye X.-R., Lin Y., Wang C., Engelhard M. H, Wang Y., Wai C. M. (2004). Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metalnanoparticles on carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.*, vol. 14: 908-913. DOI: 10.1039/B308124A.
- Yin S.-F., Xu B.-Q., Ng C.-F., Au C.-T. (2004). Nano Ru/CNTs: a highly active and stable catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen in ammonia decomposition. *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 48: 237-241. DOI : 10.1016/j.apcatb.2003.10.013.
- Yin S.-F., Xu B.-Q., Wang S.-J., Au C.-T. (2006). Nanosized Ru on high-surface-area superbasic ZrO₂-KOH for efficient generation of hydrogen via ammonia decomposition. *Applied Catalysis A-Gen.*, vol. 301: 202-210. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.12.005.
- Yinghuai Z., Chenyan K., Peng A. T., Emi A., Monalisa W., Louis L. K.-J., Hosmane N. S., Maguire J. A. (2008). Catalytic phenylborylation reaction by iridium(0) nanoparticles produced from hydrido-iridium carborane. *Inorganic Chemistry*, vol. 47: 5756-5761. DOI: 10.1021/ic8000152.
- Yoo J. W., Hathcock D., El-Sayed M. A. (2002). Characterization of Pt nanoparticles encapsulated in Al₂O₃ and their catalytic efficiency in propene hydrogenation. *J. Phys. Chem. A*, vol. 106: 2049-2054. DOI: 10.1021/jp0121318.
- Yoon B., Kim H., Wai C. M. (2003). Dispersing palladium nanoparticles using a water-in-oil microemulsion—homogenization of heterogeneous catalysis. *Chemical Communications*, 1040-1041. DOI: 10.1039/B211836J.
- Yoon B., Pan H.-B., Wai C. M. (2009). Relative catalytic activities of carbon nanotube-supported metallic nanoparticles for room-temperature hydrogenation of benzene. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113: 1520-1525. DOI: 10.1021/jp809366w.
- Yoon B., Wai C. M., (2005). Microemulsion-templated synthesis of carbon nanotube-supported Pd and Rh nanoparticles for catalytic applications. *Journal of American Chemical Society*, vol. 127: 17174-17175. DOI: 10.1021/ja055530f.
- Yung K.-F., Wong W.-T. (2007). Synthesis and catalytic studies of uniform Os & Os-Pd nanoparticles supported on MWNTs. *J. Clust. Sci.*, vol. 18: 51-65. DOI: 10.1007/s10876-006-0079-4.

- Zhao C., Wang H., Yan N., Xiao C., Mu X., Dyson P. J., Kou Y. (2007). Ionic-liquid-like copolymer stabilized nanocatalysts in ionic liquids: II. Rhodium-catalyzed hydrogenation of arenes. *Journal of Catalysis*, vol. 250: 33-40. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.05.014.
- Zhao M., Sun L., Crooks R. M. (1998). Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 120: 4877. DOI: 10.1021/ja980438n.
- Zheng W., Zhang J., Xu H., Li W. (2007). NH_3 decomposition kinetics on supported Ru clusters: Morphology and particle size effect. *Catalysis Letters*, vol. 119: 311-318. DOI: 10.1007/s10562-007-9237-z.
- Zhou, X., Wu, T., Hu, B., Jiang, T., Han, B. (2009). Ru nanoparticles stabilized by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) grafted onto silica: Very active and stable catalysts for hydrogenation of aromatics. *Journal of Molecular of Catalysis A-Chemistry*, vol. 306: 143-148. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.03.002.
- Zhu Z.-Z., Wang Z., Li H.-L. (2008). Functional multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films as supports of platinum for formic acid electrooxidation. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254: 2934–2940. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.10.033.
- Zuo B., Wang Y., Wang Q., Zhang J., Wu N., Peng L., Gui L., Wang X., Wang R., Yu D. (2004). An efficient ruthenium catalyst for selective hydrogenation of *ortho*-chloronitrobenzene prepared via assembling ruthenium and tin oxide nanoparticles. *Journal of Catalysis*, vol. 222: 493-498. DOI: 10.1016/j.jcat.2003.12.007.

Dispositivos nanofotónicos: enfocar y concentrar la luz a escalas nanométricas

Rafael Salas-Montiel* y Sylvain Blaize*

RESUMEN: El confinamiento de señales ópticas a escalas nanométricas y el aumento de su intensidad óptica como consecuencia de ese confinamiento representa un avance para el desarrollo de sensores ópticos y de nuevas fuentes eficientes y ultracompactos en aplicaciones como la transmisión de la información cuántica y la biomedicina. Sin embargo, estos efectos ópticos son inalcanzables con dispositivos fabricados con materiales dieléctricos debido a que éstos están limitados por la difracción. El uso de materiales metálicos con estructuras de dimensiones nanométricas que soportan ondas ópticas de superficie llamadas plasmones-polaritones de superficie permite sobrepasar este límite de difracción y confinar la luz a escalas nanométricas. En este trabajo, publicado en la revista *Nano Letters*, se presenta el confinamiento de luz en nanoestructuras plasmónicas integradas sobre guías de ondas de silicio. Se reveló un confinamiento extremo de la luz por medio de la microscopía óptica de barrido en campo cercano. Los resultados de este trabajo abren nuevas perspectivas para aplicaciones en la información cuántica, las telecomunicaciones y la biomedicina.

PALABRAS CLAVE: plasmones-polaritones de superficie, plasmónica integrada, microscopía óptica de barrido en campo cercano, nanofotónica, fotónica en silicio.

ABSTRACT: The confinement and the enhancement of light into the nanometer scale represent an advance in the development of efficient and compact optical sources and sensors, useful in quantum information and biomedical applications. However, the optical confinement of light to the nanometer scale cannot be reached with optical components fabricated with dielectric materials because of the diffraction limit. The use of surface plasmons-polaritons supported by metallic nanostructures overcomes this limit and therefore, confines the light to the subwavelength scale. In this contribution, recently published in *Nano Letters*, we demonstrated the confinement and the enhancement of light in integrated plasmonic structures on silicon photonics. With the use of near field scanning optical microscopy, we revealed the extreme confinement of light. This phenomenon opens novel routes for the development of quantum information, telecommunications, and biomedical applications.

KEYWORDS: surface plasmon-polaritons, plasmonics, integrated plasmonics, near field scanning optical microscopy, nanophotonics, silicon photonics.

La nanofotónica es una rama de la fotónica que estudia los fenómenos de interacción entre la luz y la materia a escalas nanométricas (Gaponenko, 2010). Esta luz, generada por láseres, interactúa con estructuras que presentan

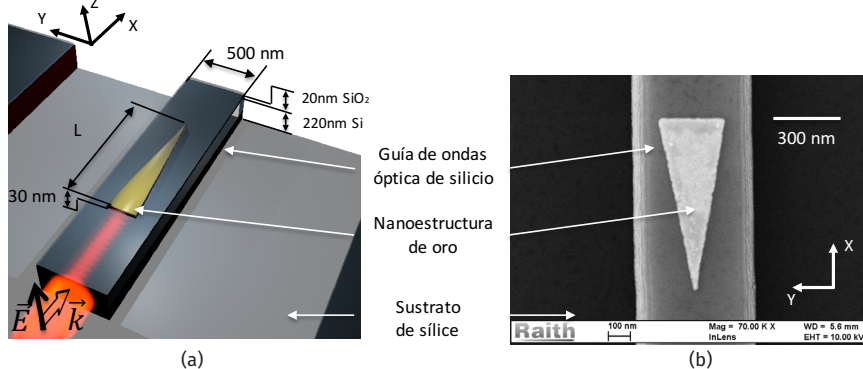
Recibido: 20 de noviembre de 2015. Aceptado: 25 de noviembre de 2015.

* Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Institut Charles Delaunay, CNRS UMR 6281, Université de technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, 10004 Troyes, France. Correspondencia: (rafael.salas@utt.fr). Teléfono: +33(0)3 25 71 80 01.

dimensiones inferiores a la longitud de onda de los láseres para producir efectos ópticos de interés. Estos fenómenos son generalmente producidos en la superficie de nanoestructuras, de tal manera que se pueden controlar o reforzar con tan solo modificar el tamaño, la forma o los materiales de éstas. Un efecto óptico de interés en el campo de la nanofotónica es el de focalizar y concentrar un haz de luz láser en volúmenes a escalas nanométricas (Gramotnev *et al.*, 2014). El fenómeno de focalización es bien conocido en óptica geométrica y ocurre cuando los rayos de luz provenientes de un láser colimado convergen en un punto único llamado foco al atravesar una lente. Sin embargo, el haz de luz láser en este punto focal presenta un volumen limitado por las leyes de difracción y por lo tanto superior a $(\lambda/2n)^3$, donde λ es la longitud de onda de la luz láser y n el índice de refracción del medio por el que se propaga. La nanofocalización permite enfocar el haz de luz láser a un volumen inferior al impuesto por la leyes de difracción. Este fenómeno de concentración a escalas nanométricas refuerza la intensidad de la luz láser lo que permite una interacción entre la luz y la materia a niveles que alcanzan el fotón único o la molécula única en circuitos fotónicos integrados. El enfoque de la luz a escalas nanométricas, por ejemplo, encuentra aplicaciones en el desarrollo de pinzas ópticas para la biología o la medicina (Ashkin *et al.*, 1987). Estas pinzas ópticas utilizan un haz de luz láser enfocado para sujetar o seleccionar objetos microscópicos o nanoscópicos tales como moléculas individuales (baterías, virus, células o incluso ramas de ADN). El calor local generado por el enfoque de la luz también puede ser utilizado en bionanotecnología para el control de la hibridación del ADN (Hamad-Schifferli *et al.*, 2002). Por otro lado, la amplificación de la interacción entre la luz y la materia encuentra aplicaciones en óptica no lineal para reforzar efectos como la generación del segundo armónico y en óptica cuántica para exaltar las propiedades de emisión de emisores cuánticos. Hoy en día, muchos centros e institutos de investigación trabajan en nanofotónica para la realización de nanodispositivos ópticos y optoelectrónicos integrados.

En este contexto, en colaboración con el grupo del profesor Ali Adibi del Instituto de Tecnología de Georgia, en Atlanta, Estados Unidos, desarrollamos, fabricamos y estudiamos nanoestructuras metálicas colocadas sobre guías ondas de silicio para alcanzar un confinamiento extremo y una exaltación de la luz (Luo *et al.*, 2015). Esta estructura metálica soporta excitaciones electromagnéticas llamadas plasmones-polaritones de superficie (PPS) que se propagan a lo largo de ella y que permiten este fenómeno óptico de nanofocalización al reducir gradualmente sus dimensiones laterales. En su forma más simple, un PPS es una onda electromagnética de superficie que se propaga a lo largo de superficies o películas delgadas metálicas y cuya amplitud decae exponencialmente en puntos alejados de estas superficies (Raether, 1988). Una de las características principales de los PPS es la de poseer un vector de onda $\mathbf{k}$ de magnitud superior al de las ondas electromagnéticas en el aire para una misma frecuencia ω . Esto implica que los PPS no pueden ser

FIGURA 1. Dispositivo nanofotónico para la focalización de la luz. a) Esquema tridimensional del nanodispositivo para el enfoque y la concentración de la luz. b) Imagen realizada por medio de microscopía electrónica de barrido de la estructura triangular de oro depositada sobre una guía de ondas óptica de silicio.



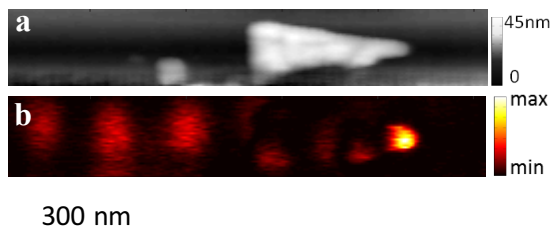
Fuente: Elaboración propia.

excitados directamente por ondas electromagnéticas viajando en el aire sino que necesitan estructuras ópticas superficiales que aumenten la magnitud del vector de onda de la luz para empujar la magnitud del vector de onda de los PPS. Es decir, la energía y el momentum deben conservarse. Entre las estructuras superficiales conocidas y utilizadas para excitar PPS encontramos los prismas (Otto, 1968; Kretschmann, 1971) y las rejillas de difracción (De la Cruz *et al.*, 2012). Existen otro tipo de estructuras altamente eficientes para excitar PPS como las guías de ondas ópticas. Efectivamente, estas estructuras ópticas soportan modos fotónicos que presentan magnitudes de su vector de onda equivalentes al de los PPS y, por lo tanto, éstos pueden ser excitados eficazmente. Es precisamente con el modo fotónico de una guía de ondas en silicio que se logró excitar a los PPS de la nanoestructura metálica y obtener la focalización de la luz a escalas nanométricas.

Este dispositivo nanofotónico consiste por lo tanto de una guía de onda óptica de silicio sobre la cual se colocó un nanotriángulo isósceles de oro (figura 1a).

Para excitar la guía de ondas óptica de silicio se utilizó una fibra óptica de sílice microlente conectada a una fuente de luz láser con una longitud de onda de 1,550 nm y con una polarización lineal. Esta fuente permite excitar el modo fundamental transversal magnético de la guía de ondas de silicio. La nanoestructura metálica se excita, a su vez, por medio de este modo fundamental transversal magnético que se propaga a lo largo de la guía de ondas óptica de silicio (figura 1a). Este modo se acopla eficazmente con los modos híbridos plasmónicos-fotónicos soportados por la nanoestructura metálica. Conforme estos modos híbridos se propagan a lo largo de la nanoestructura se transforman gradualmente en modos plasmónicos. De tal manera que al final de la estructura, en la punta del nanotriángulo, el modo es puramente

FIGURA 2. Imagen experimental obtenida por microscopía óptica de barrido en campo cercano del nanodispositivo fotónico. a) Topografía de la nanoestructura. b) Imagen óptica en campo cercano de la propagación de modos ópticos a lo largo del circuito fotónico integrado que demuestra el confinamiento de la luz a escalas nanométricas y su refuerzo como consecuencia de ese confinamiento.



Fuente: Elaboración propia.

plasmónico. El plasmón-polaritón de superficie queda confinado en la punta del triángulo en volúmenes nanométricos, y este confinamiento genera un refuerzo de la amplitud del campo electromagnético en ese punto con respecto a la amplitud del campo óptico incidente. La transformación del modo fotónico al plasmónico se hace con muy pocas pérdidas de energía electromagnética.

Para fabricar esta nanoestructura, se utilizó un proceso de litografía electrónica. Esta técnica consiste en hacer un barrido con un haz de electrones enfocado sobre la superficie de un sustrato recubierto por una resina de polímero sensible a los electrones. Para trazar el nanotriángulo, el haz de electrones es controlado por medio de un *software* de manera precisa para exponer sólo la región triangular. Una vez expuesto, la resina es revelada mediante un revelador químico que elimina la parte expuesta de la resina de tal manera que en la resina queda un hoyo de forma triangular. Finalmente, se deposita una película de oro de 30 nm de espesor sobre esta superficie por medio de una técnica de evaporación térmica. La película delgada de oro se deposita sobre la guía de silicio (pasando a través de la región hueca de la resina) y sobre la resina en la parte no expuesta. El excedente de oro sobre la resina se retira al sumergir la muestra en solventes que disuelve la resina no expuesta. Este proceso de retiro del oro sobre la resina no expuesta al haz de electrones se le conoce con el término en inglés de *lift-off*.

Las propiedades ópticas del nanodispositivo diseñado y fabricado se verificaron experimentalmente con microscopía óptica de barrido en campo cercano (NSOM, por sus siglas en inglés). A diferencia de la microscopía óptica común cuya resolución espacial está acotada por el límite de difracción ($\lambda/2n$), la microscopía óptica de barrido en campo cercano permite sondear el campo eléctrico local en la vecindad de la nanoestructura con una resolución espacial de algunos nanómetros, muy por debajo del límite de difracción que se encuentra en un microscopio óptico común. Por lo tanto, es una técnica especialmente bien adaptada para la medición y observación de plasmones-polaritones de superficie (Novotny, 2009).

Podemos observar tanto la topografía de la superficie de la nanoestructura (figura 2a) como la intensidad superficial de la propagación del PPS a lo largo de ésta (figura 2b).

En la figura 2b se distingue la propagación del modo fotónico a lo largo de la guía de ondas de silicio, justo antes de llevar a la base de la nanoestructura. De igual forma, se observa la luz focalizada y confinada en un volumen a escalas nanométricas, muy por debajo del límite de difracción. Finalmente, se observa el incremento de la intensidad del campo eléctrico en la punta de la nanoestructura metálica con respecto a la intensidad del campo eléctrico incidente.

Este trabajo reveló las propiedades de confinamiento de la luz a escalas nanométricas y el aumento de la intensidad luminosa en nanodispositivos plasmónicos integrados basados en silicio. El uso de métodos de nanofabricación y el desarrollo de métodos de caracterización adaptados a la observación de plasmones-polaritones de superficie permitió obtener estos resultados. El confinamiento y el refuerzo de la luz en escalas nanométricas abre nuevas perspectivas para el desarrollo de aplicaciones tales como nanopinzas ópticas, nanosensores moleculares o para el desarrollo de fuentes eficientes de fotones individuales.

Bibliografía

- Ashkin A., Dziedzic J.M. y Yamane T. (1987). Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams. *Nature*, vol. 330: 769.
- De la Cruz S., Méndez E. R., Macías D., Salas-Montiel R., y Adam P. M. (2012). Compact surface structures for the efficient excitation of surface plasmon-polaritons. *Physica Status Solidi B*, vol. 249, núm. 6: 1178.
- Gaponenko, S. V. (2010). *Introduction to nanophotonics*. Cambridge University Press.
- Gramotnev, D. K. y Bozhevolnyi, S. I. (2014). Nanofocusing of electromagnetic radiation. *Nature Photonics*, vol. 8, núm. 1: 13.
- Hamad-Schifferli K., Schwartz, J. J., Santos A.T., Zhang S., y Jacobson J. M. (2002). Remote electronic control of DNA hybridization through inductive coupling to an attached metal nanocrystal antenna. *Nature*, vol. 415: 152.
- Kretschmann, E. (1971). Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Zeitschrift für Physik*, vol. 241: 313.
- Luo, Y., Chamanzar, M., Apuzzo A., Salas-Montiel R., Nguyen K.N., Blaize S., y Adibi A. (2015). On-chip hybrid photonic-plasmonic light concentrator for nanofocusing in an integrated silicon photonics platform. *Nano Letters*, vol. 15, núm. 2: 849.
- Novotny, L. y Hecht, B. (2009). *Principles of Nano-optics*. Cambridge University Press.
- Otto, A. (1968). Excitation of nonradiative surface plasmon waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zritschrift für Physik*, vol. 216: 398.
- Raether, H. (1988). Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, *Springer Tracts in Modern Physics*, vol. 111. Springer-Verlag.

Las nanopartículas de oro de 20 nm inhiben la proliferación e invasión de células de carcinoma mamario humano MCF7, *in vivo*¹

Roberto Lazzarini,^{*} Omar Alcántar-Ramírez,^{**} Ricardo Jaime-Cruz,^{***} Esbeydy García-Monterrubio,^{**} María Concepción Gutiérrez-Ruiz^{**} y Luis Enrique Gómez-Quiroz^{**}

RESUMEN: El cáncer de mama se posiciona como la neoplasia más común entre las mujeres a nivel mundial, haciendo importante la búsqueda de nuevos agentes que actúen contra esta enfermedad. La nanotecnología propone el uso de nanomateriales principalmente elaborados con oro (nanoAu). Ensayos *in vitro* sobre células tumorales indican que las nanoAu inducen su captación, eventualmente se dirigen cerca del núcleo celular y causan su fragmentación, produciendo la muerte de las células. Aunque los efectos de las nanoAu *in vivo* con modelo murino son prometedores, los altos costos y cuidados especiales de los animales (ratones desnudos) es un obstáculo para investigar este tema. La membrana corioalantoidea (CAM) del embrión de pollo es un modelo abordable y económico que permite imitar las condiciones microambientales de la mayoría de las neoplasias que afectan al hombre. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto sobre la proliferación e invasión de las células de carcinoma mamario humano MCF7 en condiciones *in vivo* de la CAM del embrión de pollo. Nuestros resultados sugieren que las nanoAu pueden inhibir la proliferación de las células MCF7 y retrasan su diseminación sobre la CAM del embrión de pollo.

PALABRAS CLAVE: nanopartículas de oro, cáncer de mama, xenoimplante, proliferación celular.

ABSTRACT: Breast cancer ranks as the most common malignancy among women worldwide, so it becomes important to search for new agents that act against the disease. Nanotechnology proposes the use of nanomaterials mainly made from gold (nanoAu). *In vitro* essays on tumor cells indicate that nanoAu induce uptake, possibly near the target cell nucleus and cause its fragmentation, resulting in cell death. Although the effects of nanoAu *in vivo* mouse model are promising, high costs and special care of animals (nude mice) is an obstacle to investigating this issue. The chorioallantoic membrane (CAM) of chick embryo is a robust economic model to

Recibido: 7 de octubre de 2015. Aceptado: 18 de octubre de 2015.

¹ Agradecemos las facilidades para la realización de este trabajo al Laboratorio Divisioanal de Microscopía Confocal de la Universidad Autónoma Metropolitana campus Iztapalapa. Alcántara-Ramírez O. y García-Monterrubio E. contaron con becas SEP para Capacitación y Titulación, respectivamente.

^{*} Departamento Biología de la Reproducción. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I). San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, México D.F. Correspondencia: (lazzarini@xanum.uam.mx).

^{**} Departamento Ciencias de la Salud, UAM-I.

^{***} Licenciatura en biología, UAM-I.

mimic microenvironmental conditions of most tumors that affect humans. The aim of this study was to evaluate the effect on the proliferation and invasion of human breast carcinoma cells MCF7 *in vivo* chick embryo CAM conditions. Our results suggest that nanoAu can inhibit the proliferation of MCF7 cells and delay spread on the chick embryo CAM.

KEYWORDS: gold nanoparticles, breast cancer, xenoinplant, cell proliferation.

Introducción

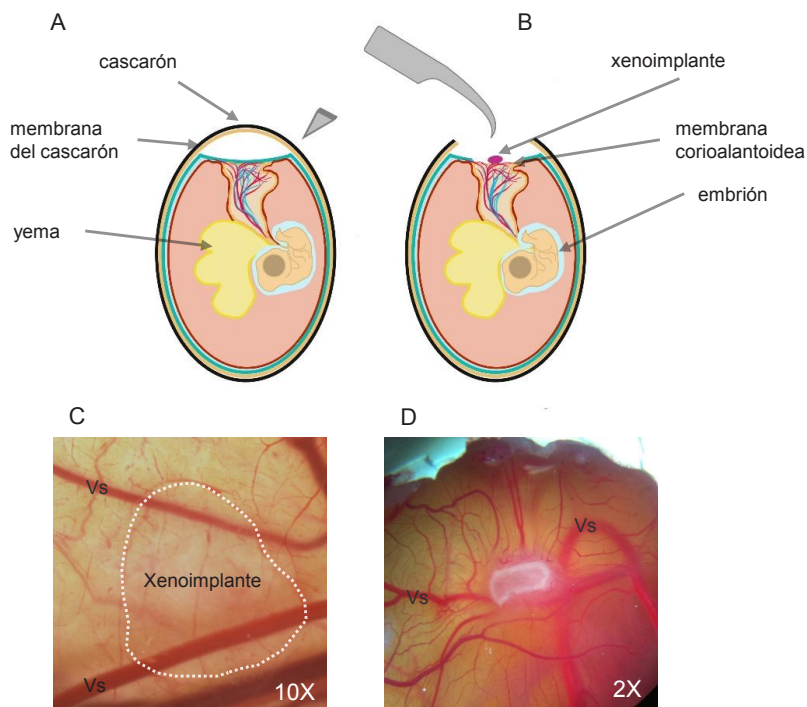
El cáncer de mama es considerado un problema de salud pública en el mundo, es la neoplasia más frecuente en las mujeres a nivel mundial, aunque también puede presentarse en el hombre (Giordano *et al.*, 2004). Las terapias antineoplásicas han demostrado mejorar la supervivencia en pacientes con cáncer de mama, pero también se caracterizan por presentar efectos secundarios potencialmente graves (Diest *et al.*, 2004). Así, es imprescindible la búsqueda de nuevas terapias que permitan aumentar la esperanza y calidad de vida de las personas con esta enfermedad. La nanotecnología se posiciona como una opción, al proponer el suministro de fármacos con mayor eficacia contra varios tipos de cánceres humanos. Las nanoAu desnudas o asociadas a ligandos, se sugieren como uno de los productos nanotecnológicos más aptos como terapia contra el cáncer. Trabajos que han evaluado los efectos de las nanoAu sobre líneas celulares de las principales neoplasias humanas *in vitro* indican que las nanoAu son inicialmente endocitadas (Dam *et al.*, 2012), en el citoplasma celular, incrementan las especies reactivas de oxígeno (Mateo *et al.*, 2014), se desplazan selectivamente a la periferia del núcleo celular y producen daño al material genético, el núcleo pierde estructura (Dam *et al.*, 2012) y, finalmente, las células cancerosas mueren por apoptosis (Kang *et al.*, 2010; Selim y Hendi, 2012; Tsai *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2014). Sin embargo, las evaluaciones de los efectos anticarcinogénicos de las nanoAu en modelos *in vivo*, adquieren cada vez mayor relevancia. La membrana corioalantoidea del embrión de pollo (CAM) es un modelo abordable y económico que proporciona características microambientales muy similares a los tumores *in situ* de los humanos (Ossowski y Reich, 1980; Armstrong, 1982; Deryugina y Quigley 2008). La inhibición de la proliferación celular durante eventos carcinogénicos es de vital importancia y uno de los principales objetivos de la lucha contra el cáncer, por lo que propusimos evaluar el efecto de las nanoAu sobre la proliferación e invasión de células de carcinoma mamario humano MCF7 en un modelo *in vivo* de la CAM del embrión de pollo. En este estudio encontramos que las nanoAu disminuyeron significativamente la proliferación y relentizaron la invasión de las células de carcinoma mamario humano MCF7 en condiciones *in vivo*.

Materiales y métodos

Modelo de membrana corioalantoidea CAM

Se emplearon huevos fértiles de gallina (*Gallus domesticus*), libres de patógenos específicos, adquiridos en la granja ALPES S.A. (Tehuacán, Puebla). Se incubaron a 37.8°C y a 60% de humedad, durante 7 días hasta obtener embriones en estadio 32HH de la clasificación de Hamburger y Hamilton (1952). Se hizo una ventana de aproximadamente 1 cm² en los cascarones, disecamos la membrana del cascaron para exponer la CAM (figura 1A), posteriormente se realizaron xenoimplantes utilizando colonias de células de carcinoma mamario humano MCF7 crecidas en Matrigel (BD Biosciences,

FIGURA 1. Modelo de membrana corioalantoidea. A y B muestran las diferentes estructuras internas del embrión de pollo de 7 días de incubación. En B, se esquematiza el procedimiento para sembrar el xenoimplante. C, vista superior representativa de un xenoimplante formado con 1×10^6 células de carcino mamario humano MCF7, embebidas en Matrigel™ y adicionadas con 10µl de nanopartículas de oro de 20 nm. Con líneas punteadas se resaltaron digitalmente sus bordes. Los vasos sanguíneos se encuentran inmersos en la membrana corioalantoidea (imperceptible en C y D). D. Aspecto del xenoimplante después de cuatro días de re-incubación de los huevos. Abreviatura: Vs = vaso sanguíneo.



Fuente: Elaboración propia.

USA) en presencia o no de nanoAu de 20 nm (figura 1B y C), posteriormente, se reincubaron los huevos con los xenoimplantes, en las mismas condiciones iniciales por 4 días, para finalmente disecar la CAM con los xenoimplantes (figura 1D).

Cultivo celular, trazado y formación de tumoraciones para xenoimplante

Para hacer los xenoimplantes utilizamos la línea celular de carcinoma mamario humano MCF7, las cultivamos en medio DMEM adicionado con 10% de suero fetal bovino y 1% de antibiótico, a 37 °C y atmosfera con 5% CO₂. Una vez alcanzada una confluencia celular del 80%, las células fueron trazadas con Lysotreaker® Red (LTR) (Invitrogen, USA) por 30 min. Más adelante, hicimos lavados con búfer de fosfatos, las células se recuperaron de las cajas de cultivo, se centrifugaron a 3,500 rpm, y se procedió a sembrar 1×10^6 células MCF7 en 30 µl de Matrigel™. En 5 xenoimplantes MCF7/Matrigel™ se adicionó 10 µl de nanoAu de 20 nm [6.59×10^9 nanoAu/mL] (Sigma-Aldrich No. 753610), se consideró como el grupo de exposición. El grupo control se conformó con 5 xenoimplantes de MCF7/Matrigel™. Posteriormente, se colocaron los xenoimplantes en CAMs independientes, como se muestra en la figura 1C.

Inmunodetección

Una vez transcurrido el tiempo de exposición, se disecó la CAM con los xenoimplantes y fueron inmediatamente fijados con una solución al 4% de formaldehído en búfer de fosfatos por 24 h, después, los tejidos se deshidrataron y los incluimos en parafina, se realizaron cortes coronales de 5 µm mediante micrótopo (Leica, Alemania), y se montaron en portaobjetos electrocargados. Las muestras se rehidrataron y se hizo recuperación de antígenos con búfer de citratos (BioGenex, USA) en autoclave a 15 lb de presión por 5 min y, finalmente, se adicionó anticuerpos anti-Ki-67 (ABCam, UK) y anti-β-catenina (Santacruz, EU) en concentración 1/200, las muestras se incubaron toda la noche a 4 °C. Una vez trascurrido el tiempo de incubación, tratamos las muestras con anticuerpo secundario Alexa Fluor 488 anti-rabbit (Life Technology, USA) por 1 h a temperatura ambiente, los núcleos celulares se tiñeron con yoduro de propidio y/o DAPI (Santacruz, USA) diluidos 1/1000. Por último, las muestras se montaron y se observaron en un microscopio confocal LSM 780 NLO (Carl Zeiss, Alemania). Se obtuvieron microfotografías panorámicas compuestas de la CAM/xenoimplante con aumento de 10X (software, ZEN 2010). Se procesaron microfotografías con aumento de 40X de las distintas zonas histológicas de las muestras.

Análisis de los datos

Para la cuantificación de células en proliferación, se utilizó el *software* Image J. Los datos están representados como promedio, desviación estándar, y se realizó el análisis de varianza (ANOVA) para comparación entre grupos. Los valores de significancia los calculamos por la prueba t de *Student* con valor $p < 0.05$.

Resultados y discusión

El modelo de la CAM del embrión de pollo nos permitió, de una manera rápida y económica, evaluar el efecto de las nanoAu sobre células de carcinoma mamario humano MCF7 *in vivo*, como una alternativa al modelo murino, en el cual, los altos costos en la adquisición de los ratones nude (*nu/nu*), la manutención, los cuidados, instalaciones especiales que se requieren, así como el tiempo de crecimiento tumoral de 4-8 semanas (Fogh *et al.*, 1977), son un impedimento para su utilización. La CAM del embrión de pollo es un modelo utilizado para el estudio de tumores y la metástasis desde principios del siglo pasado (Rous y Murphy, 1911). Los embriones de pollo, al presentar de manera temporal inmunodeficiencia natural, aceptan el trasplante de tejidos de diversas especies (xenoimplante). La CAM también presenta gran vascularización que permite el rápido crecimiento de los xenoimplantes de entre 2 y 5 días después de la implantación (Fidler, 1975).

Para evidenciar si las nanoAu de 20 nm interfieren en la proliferación y/o invasión de las células de carcinoma mamario humano MCF7, en condiciones *in vivo*, trazamos inicialmente las células MCF7 con Lysotreaker Red, formamos xenoimplantes con Matrigel™, y les adicionamos o no, nanoAu de 20 nm; procesamos los tejidos para microscopía confocal y rastreamos la distribución de las células MCF7 en la CAM, asimismo, cuantificamos la proliferación celular con Ki-67 y mediante β -catenina e indagamos la integridad de la membrana peri-xenoimplante.

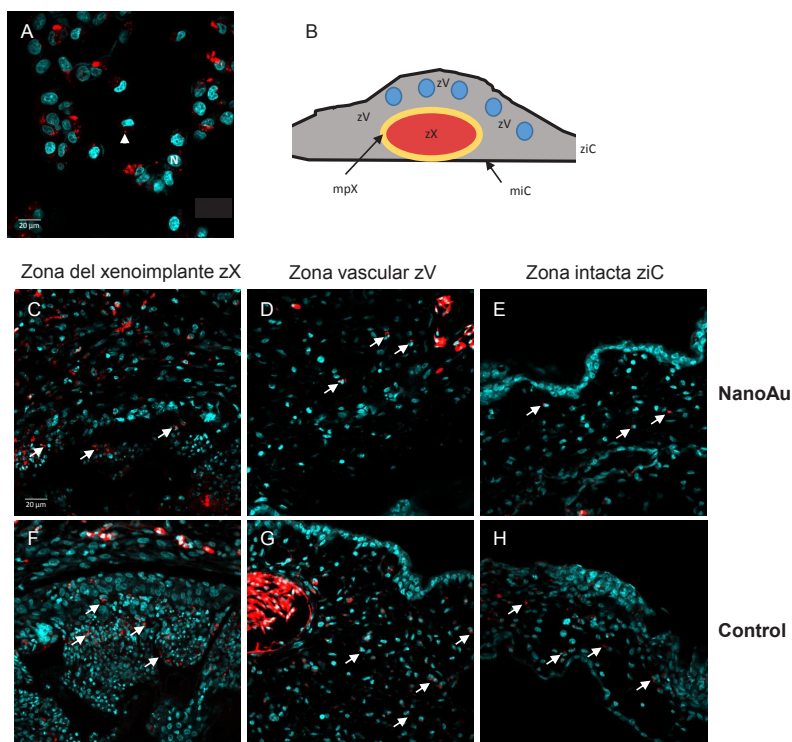
Características histológicas de la CAM/xenoimplante

Encontramos que en todas las CAM/xenoimplantes del experimento se presentaron 4 zonas con características histológicas fácilmente diferenciables: 1. La membrana inferior (miC), compuesta de células propias de la CAM, con características endodérmicas y que separan la CAM del vitelo. 2. Una membrana peri-xenoimplante (mpX) formada por envolvimiento de las células de la membrana inferior de la CAM. 3. La zona propia del xenoimplante (zX). 4. La zona vascular (zV), rica en vasos sanguíneos y vasos aéreos. En la figura 2B se muestra un esquema de las zonas histológicas que serán descritas en este trabajo.

Trazado y distribución de las células MCF7 en la CAM/xenoimplante

En la figura 2A mostramos la tinción del trazado de las células MCF7 *in vitro*, se observa la característica tinción puntual color rojo proveniente de los lisosomas dentro del citoplasma de las células, la tinción roja del LTR no es uniforme en todo el citoplasma de las células. La distribución de las células MCF7 trazadas, tanto en los xenoimplantes tratados con nanoAu, como en los xenoimplantes control, mostró gran cantidad de células MCF7 en la zona del xenoimplante (zX) (figura 2C y F) como era de esperarse; también las localizamos en la zona vascular (zV) (figura 2D y G), incluso las rastreamos en zonas intactas de la CAM (ziC) muy alejadas del sitio original de la siembra del xenoimplante (figuras 2E y H). El patrón de tinción del LTR no permite

FIGURA 2. Trazado, seguimiento y distribución histológica de las células de carcinoma mamario humano MCF7 en los xenoimplantes después de 4 días de re-incubación. El trazado celular se realizó en condiciones *in vitro*, como se muestra en A, la tinción roja en el citoplasma de las células corresponde a los lisosomas (cabeza de fecha), los núcleos celulares en color cian. B. Esquema de la zonificación histológica que presentaron todos los xenoimplantes del experimento. De C a H, seguimiento de las células MCF7 trazadas, en todas las zonas histológicas de los xenoimplantes encontramos células MCF7. Abreviaturas N= Núcleo celular; miC= Membrana inferior de la CAM; mpX= Membrana peri-xenoimplante; zV= Zona vascular de la CAM; ziC= Zona intacta de la CAM.



Fuente: Elaboración propia.

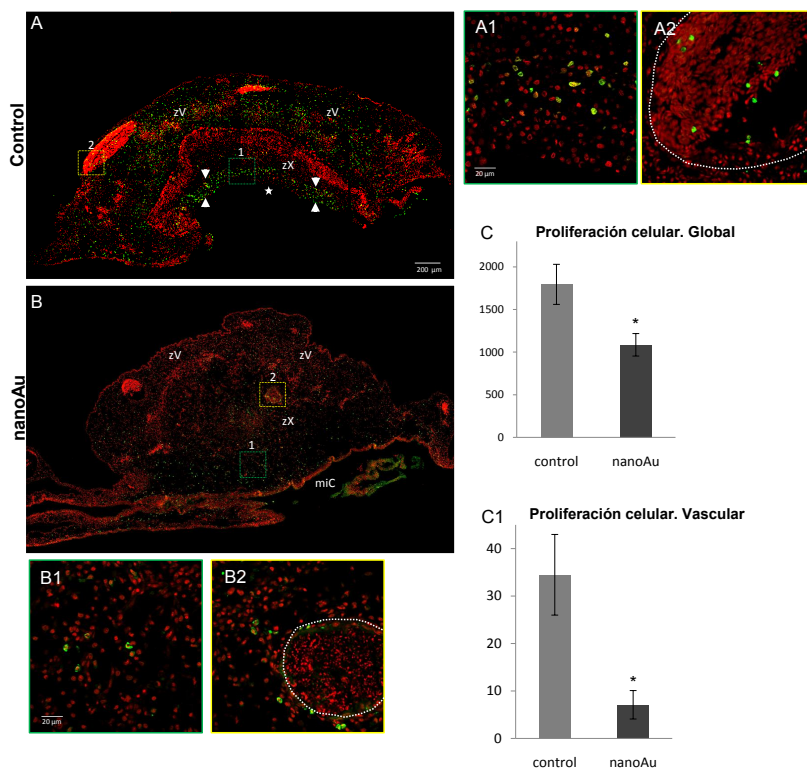
contabilizar el número de células MCF7 en las distintas zonas histológicas, sin embargo, estimamos que la presencia de células MCF7 en la zV y la ziC fue menor en el grupo de xenoimplantes tratados con nanoAu en comparación con los de control.

Proliferación celular

Se determinó el efecto de las nanoAu sobre la capacidad de proliferación de las células MCF7 por medio de la inmunodetección de Ki-67, marcador ampliamente utilizado en el cáncer de mama, al mostrar resultados similares con el índice mitótico y bromodesoxiuridina (Thor *et al.*, 1999). Encontramos un patrón distintivo en los xenoimplantes del grupo control, consistente en un “cinturón” de células MCF7 proliferantes, en la zX (figura 3A y A1). Por el contrario, en los xenoimplantes del grupo tratado con nanoAu, ese carácter fue menos evidente (figura 3B y B1). El “cinturón” de células en proliferación observado en el grupo control, lo encontramos en la porción inferior del xenoimplante, en vecindad con la miC; sin embargo, ésta no se encontraba presente (figura 3A). Por otro lado, el vitelo del embrión de pollo es rico en nutrientes, pues proporciona los requerimientos necesarios para el crecimiento constante del embrión (Armstrong, 1982). Es probable que las células MCF7 de los xenoimplantes sin tratamiento, causaran la desintegración de la membrana basal entre las células de la miC, propiciando así, su desaparición. La pérdida de la miC permitió acceso directo a la gran cantidad de nutrientes del vitelo, lo cual podría favorecer la proliferación de las células MCF7; en contraparte, el grupo de xenoimplantes tratados con nanoAu, la miC, no sufrió cambios en su estructura (figura 3B).

Posteriormente, cuantificamos la proliferación celular global entre ambos grupos del experimento; encontramos en el grupo de xenoimplantes tratados con nanoAu, una disminución significativa del 39.49%, de las células en proliferación en comparación con los xenoimplantes control (figura 3A, B y C). También, comparamos la proliferación en la luz de los vasos sanguíneos y encontramos que, en los xenoimplantes del grupo con tratamiento de nanoAu, el número de células en proliferación disminuyó en 5 veces comparándolo con el grupo control (figura 3C1). Generalmente, se considera que la proliferación celular tiene relación con la evolución clínica del cáncer de mama; así, el incremento de la actividad proliferativa se correlaciona fuertemente con mal pronóstico (Diest *et al.*, 2004). Por lo tanto, uno de los grandes retos en el combate de esta enfermedad es bajar el índice de proliferación. Nuestros datos muestran que las nanoAu lograron bajar la proliferación en alrededor del 40% en comparación con los xenoimplantes sin tratamiento, incluso pudimos evidenciar que en los xenoimplantes tratados con nanoAu se registró también una menor actividad proliferante que pudiera provenir de células MCF7 que invadieron la vasculatura, desafortunadamente por microscopía confocal no fue posible identificar el trazador LTR en

FIGURA 3. Proliferación celular. A y B microfotografías panorámicas compuestas de xenoimplantes con inmunodetección de Ki-67. En A xenoimplante control, se observa un prominente “cinturón” de células MCF7 en proliferación dentro de la zona del xenoimplante (cabeza de flechas), también hay abundante proliferación celular en la zona vascular; la membrana inferior de la CAM, esta ausente (*). B, xenoimplante con tratamiento de nanoAu, el “cinturón” proliferante es menos evidente; la proliferación de la zona vascular también es menor en comparación con A. A1 y B1, magnificación del “cinturón proliferante”. A2 y B2, magnificación de vasos sanguíneos, mostrando células MCF7 en proliferación. En C, grafica que muestra disminución en la proliferación en los xenoimplantes con tratamiento de nanoAu. C1, grafica de la proliferación en la vasculatura de los xenoimplantes.



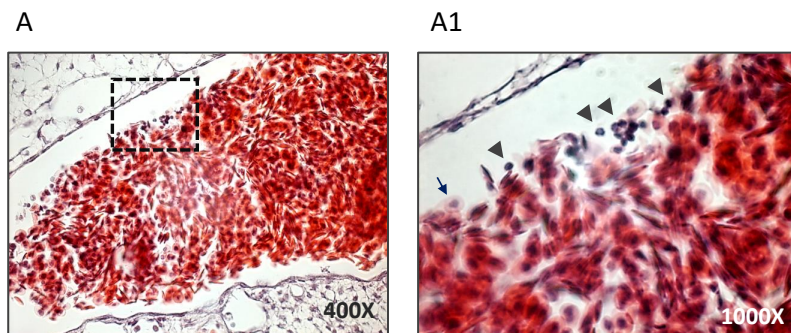
Fuente: Elaboración propia.

la luz vascular, debido, en parte, a que los eritrocitos emiten alta autofluorescencia al ser excitados con la línea láser que utilizamos para visualizar LTR; sin embargo, en muestras teñidas por la técnica de hematoxilina-eosina (HE), identificamos en la luz vascular células con forma redonda y el núcleo central, estas características no son propias de los eritrocitos de las aves (figura 1 de datos suplementarios).

Pérdida de continuidad de la membrana peri-xenoimplante

Derivado de observaciones de cortes histológicos teñidos por la técnica HE, observamos en algunas preparaciones, la aparente presencia de “puntos de

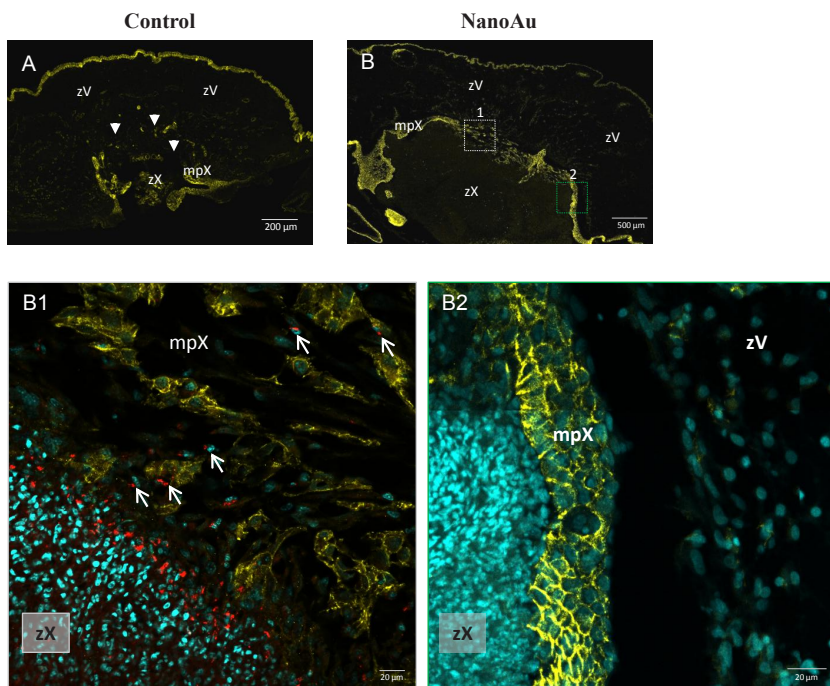
FIGURA 1 DE DATOS SUPLEMENTARIOS. Corte coronal de un xenoimplante del grupo control. Tinción de hematoxilina-eosina. A y A1, luz vascular de un xenoimplante, se observan algunas células redondas de escaso citoplasma y con un gran núcleo central (cabezas de flecha en A1), mismas que contrastan con las características propias de los eritrocitos de las aves. Abundante citoplasma aplanado y núcleo difuso (flecha azul en A1)



Fuente: Elaboración propia.

fuga” en la mpX, lo que permitiría el paso de las células MCF7 entre la zX y la zV (datos no mostrados); dado lo anterior, hicimos inmunodetección de β -catenina para visualizar la estabilidad de las uniones entre las células que integran la mpX. Encontramos en los xenoimplantes del grupo control, grandes áreas con desintegración de la mpX (figura 4A), incluso en algunos xenoimplantes, no fue posible distinguir el límite entre la zX de la zV, pensamos que la desintegración de la mpX permitió la invasión rápida y constante de las células MCF7 hacia la zV. Por el contrario en los xenoimplantes tratados con nanoAu, encontramos mayor integridad de la mpX; no obstante, evidenciamos segmentos de la mpX donde las células perdían las uniones entre ellas, a pesar de que aún se observa expresión cortical de β -catenina, sugiriendo que la formación de los “puntos de fuga” se debe a la pérdida de la membrana basal de las células de la mpX. En el momento que las células de la mpX perdieron su basamento, se alejaron unas de otras y permitieron la invasión de las células MCF7 hacia la zV de manera paulatina (figura 4B y B1). A pesar de la presencia de los “puntos de fuga”, la contención de las células MCF7 dentro de la zX fue mayor en el grupo tratado con nanoAu que en los xenoimplantes control (comparar 3A con 3B, zX), información que puede estar relacionada con la disminución del conteo global de la proliferación de los xenoimplantes tratados con nanoAu, pues es probable que la invasión lenta desde la zX hacia la zV impactara en la cuantificación baja de la proliferación, ya que, por otro lado, la rápida invasión de las células MCF7 a la zV de los xenoimplantes sin tratamiento tuvo mejores condiciones microambientales para la proliferación. Se conoce que la invasión local de los tumores *in situ* depende de la degradación de las proteínas de las membranas basales, como colágeno tipo IV o V y proteólisis del colágeno intersticial tipo I, II o III presente en el tejido conjuntivo que rodea los tumores, la familia de las

FIGURA 4. Pérdida de continuidad de la membrana peri-xenoimplante. En A y B microfotografías panorámicas compuestas con inmunodetección de β -catenina de los xenoimplantes control y con tratamiento de nanoAu, respectivamente (se omitió la tinción nuclear). A, se observan evidentes áreas con desintegración de la mpX (cabezas de flecha). B1 magnificación de un “punto de fuga” de un xenoimplante con tratamiento de nanoAu, las células de la mpX han perdido su basamento y comienzan a separarse unas de otras; permitiendo que las células MCF-7 trazadas invadan la zV rica en nutrientes (flechas cortas). B2 magnificación de una zona de la mpX del mismo xenoimplante, donde aun sus células no han perdido su membrana basal; la compartimentación entre la zX y la zV es evidente. Tinciones: núcleos celulares = cian; β -catenina = amarillo; células MCF-7 trazadas = rojo. Abreviaturas: mpX = membrana peri-xenoimplante; zV= zona vascular; zX = zona del xenoimplante.



Fuente: Elaboración propia.

metalopectidasas (MMP) son las responsables de este proceso, incluso se les considera como las principales mediadoras en las alteraciones observadas en el microambiente tumoral durante la progresión del cáncer (Rucci *et al.*, 2011). Los niveles de expresión de las MMP están relacionados con la conducta invasora de los tumores (Vizoso *et al.*, 2007); a pesar de que en nuestro estudio no indagamos el papel de las MMP, es conocido que las células MCF7 tienen alta expresión de la MMP-7, de la cual se puede utilizar su patrón de expresión para calcular la probabilidad de metástasis en el cáncer de mama (Jinga *et al.*, 2006). En nuestro experimento fue posible observar dos comportamientos distintos en la desintegración de la mpX, incluso en algunos xenoimplantes sin tratamiento, la desintegración de la mpX fue total; en contraparte, en los xenoimplantes con nanoAu, la desintegración de la mpX se restringió a los “puntos de fuga”, por lo que es probable que en las nanoAu,

al disminuir la proliferación de las células MCF7, su población fuera menor, retrasando de esta forma la invasión. También las nanoAu podrían haber interferido en la síntesis y/o liberación de las MMP-7 en condiciones *in vivo* y en conjunto retrasaron la degradación de la mpX.

Conclusiones

En este trabajo mostramos que las nanoAu de 20nm son capaces de inhibir la proliferación así como retrasar la invasión de las células de carcinoma mamario humano MCF7 en un modelo tumoral *in vivo*.

Referencias

- Armstrong P, Quigley J, Sidebottom E. (1982). Transepithelial invasion and intramesenchymal infiltration of the chick embryo chorioallantois by tumor cell lines. *Cancer Res.*, 42: 1826-1837.
- Chen, W., Lou, G., Xu, X. *et al.* (2014). Cancer-targeted functional gold nanoparticles for apoptosis induced and real-time imaging based on FRET. *Nanoscale*, 6(16): 9531-5.
- Dam, D., Lee, J., Sisco, P. *et al.* (2012). Direct observation of nanoparticles-cancer cell nucleus interactions. *ACSNANO*, vol. 6 núm. 4: 3318-3326.
- Deryugina, E. y Quigley, J. (2008) Chick embryo chorioallantoic membrane model system to study and visualize human tumor cell metastasis. *Histochem Cell Biol.* Dec., 130(6): 1119-1130.
- Diest P, Wall E, Baak J. (2004). Prognostic value of proliferation in invasive breast cancer: review. *J. Clin. Pathol.*, 57: 175-681.
- Fidler I. (1975). Biological behavior of malignant melanoma cells correlated to their survival *in vivo*. *Cancer Res.*, 35: 218-224.
- Fogh J, Fogh J, Orfeo T. (1977). One hundred and twenty-seven cultured human tumor cell lines producing tumors in nude mice. *J. Natl. Cancer Inst.*, 59: 221-226.
- Giordano S, Cohen D, Buzdar A. *et al.* (2004). Breast carcinoma in men: A population based study. *Cancer*, 101: 51-57.
- Hamburger, B. y Hamilton, L. (1951). A series of normal stages in the development of the chick embryo. *J. Morphol.*, 88: 49-92.
- Jinga D, Blidaru A, Condrea I. *et al.*, (2006). MMP-9 and MMP-2 gelatinases and TIMP-1 and TIMP-2 inhibitors in breast cancer: Correlations with prognostic factors. *J. Cell. Mol. Med.*, 10: 499-510.
- Kang, B., Mackey, M. y El-Sayed, M. (2010) Nuclear targeting of gold nanoparticles in cancer cells induces DNA damage, causing cytokinesis arrest and apoptosis. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(5): 1517-1519.
- Mateo, D., Morles, S., Ávalos *et al.* (2014). Oxidative stress cointributes to gold nanoparticle-induced cytotoxicity in human tumor cells. *Toxicol Mech. meth-ods*, 24(3): 161-72.

- Ossowski L, y Reich E. (1980). Experimental model for quantitative study of metastasis. *Cancer Res.*, 40: 2300-2309.
- Rous P. y J, Murphy (1911). Tumor implantations in the developing embryo. *J. Am. Med. Assoc.*, 56: 741.
- Rucci N, Sanità P, Angelucci A. (2011). Expanding view of the role of matrix metalloproteases in metastatic growth. *Curr. Mol. Med.*, 42, 11: 609-22.
- Selim, M. y Hendi, A. (2012). Gold nanoparticles induce apoptosis in MCF-7 human breast cancer cells. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, vol. 13.
- Thor, A., Lui S, Moore H 2nd. *et al.* (1999). Comparison of mitotic index, *in vitro* bromodeoxyuridine labeling, and MIB-1 assays to quantitative proliferation in breast cancer. *J Clin. Oncol.*, 17: 470-7.
- Tsai, T., Hou, C., Wang, H. *et al.* (2012). Nucleocytoplasmatic transport blockage by SV40 peptide-modified gold nanoparticles induces cellular autophagy. *International Journal of Nanomedicine*, 7: 5214-5234.
- Vizoso F, González L, Corte M. *et al.* (2007). Study of matrix metalloproteinases and their inhibitors in breast cancer. *Br. J. Cancer.*, 96: 903-11.

Nanotecnología y el cambio del paradigma energético

Elena León Magaña*

El crecimiento de la población y aumento anual del consumo per cápita de energía (cuadro 1) han derivado en daños al medio ambiente y su traducción en el problema del cambio climático. Aunado a ello, la finitud de los hidrocarburos y el impacto ambiental que afecta la resiliencia del planeta han puesto la atención de gobiernos y universidades en el tema de las energías alternativas, de este modo, se ha comenzado a destinar presupuesto y recursos humanos

para la investigación de este tema. El tránsito hacia un nuevo paradigma es sinuoso, pues todas las aristas que de él derivan encuentran un contexto dialógico complejo en el que intervienen varias disciplinas y actores.

Transitar a un nuevo paradigma energético, en el contexto de los hábitos actuales de consumo de energía, dibuja un escenario complicado, ya que muchas de las energías renovables aún se encuentran en proceso de prueba o con tecnologías que no satisfacen demandas idóneas de almacenaje, distribución o constancia en el suministro. Por otro lado, las reservas de hidrocarburos se han convertido en manzana de la discordia entre las principales potencias económicas mundiales. Asimismo, los efectos del calentamiento global se han mostrado inminentes en distintas regiones del mundo, incidiendo en temas como la alimentación y la

salud. De ahí la urgencia de llegar a un acuerdo mundial para evitar pasar la frontera de los 2° C, esto es, de una presencia mayor al rango de las 350 – 450 partes por millón.

El consumo mundial de energía durante el 2014 fue de 3,065.5 millones de toneladas equivalentes en petróleo, de las que México consumió 77.2

CUADRO 1. Consumo de energía por habitante.

Año	CONSUMO KW/ HABITANTE
1970	416.8
1975	286.5
1980	754.4
1985	916.6
1990	1,096.7
1995	1,234.6
2000	1,567.2
2005	1,629
2006	1,666.1
2014	1,765

Fuente: Elaboración propia con base en SENER, sin fecha.

* Colaboradora en la Dirección General de Divulgación de la Ciencia de la UNAM, e integrante del Seminario Tecnologías Filosóficas de la FFyL, UNAM. Correspondencia: (leonelen-na@gmail.com).

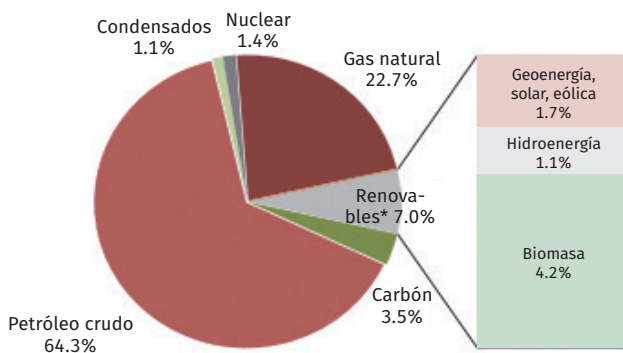
CUADRO 2. Consumo final de energía por sector 2015 en México.

CONSUMO ENERGÉTICO FINAL, 2015	CANTIDAD EN PETAJOULES
Residencial	754.144
Comercial	134.939
Público	32.395
Transporte	2,246.390
Autotransporte	2,051,856
Industria	1,568.481
Siderurgia	212,466

Fuente: Elaboración propia con base en SENER, sin fecha.

millones de toneladas equivalentes¹ (véase la estructura del consumo en el cuadro 2); en tanto que la producción mundial de energía fue de 4,220.6 millones de toneladas, de las cuales corresponden a México 137.1 (BP, 2015).

La producción de energía primaria en nuestro país en 2014 fue de 8,826.145 petajoules. Las fuentes principales fueron los hidrocarburos, seguidos de las energías renovables.² El 64.3% correspondió a petróleo crudo (SENER, 2015). Véase la figura 1.

FIGURA 1. Estructura de la producción de energía primaria en México, 2013 (petajoules).

Fuente: Sistema de Información Energética, Sener.

* Incluye grandes hidroeléctricas.

Nota: Todos los porcentajes son respecto al total de la producción de energía primaria.

- 1 El consumo de energía por habitante, para el caso de México, se situó en mil 765 kilowatts (CIA, 2015), mientras que el Censo de Población y Vivienda realizado por el Instituto Nacional de Geografía y Estadística, contó 112 millones 336 mil 538 habitantes en 2010, lo que implicaría un consumo aproximado de 305.73 petajoules anuales.
- 2 Las energías renovables son entendidas como aquella energía que proviene de recursos que son renovables naturalmente a escala humana, tales como la luz del Sol, el viento, la lluvia, las mareas, las olas y el calor geotérmico. Éstas pueden remplazar a los combustibles en cuatro áreas distintas: generación de electricidad, calentamiento o enfriamiento del aire y el agua, combustibles para motor y energía rural (Ren21, 2014).

Según Ren21, en 2014 el desarrollo de la energía renovable a nivel mundial durante ese año fue positivo, ya que se extendió en capacidad instalada y energía producida; y por otro lado, aumentaron las inversiones netas para plantas de energía de combustibles fósiles. Lo cual significa que no se está apostando por completo al uso de las energías renovables, sino que se busca un programa combinado.

También indican que la energía renovable representó un 19 por ciento del consumo mundial de energía total en 2013, y el crecimiento más rápido, así como el crecimiento más sustancial en la capacidad renovable se reflejaron en el sector eléctrico donde las tecnologías dominantes fueron: eólica, solar fotovoltaica y la energía hidráulica. Asimismo, la producción de biocombustibles para el sector transporte aumentó. En el caso de México, las energías renovables que más figuraron en la matriz energética nacional fueron la hidroenergía, la geoenergía, la solar, la eólica y el biogás; en ese orden.

Plan de transición energética gubernamental

En el marco de las reformas energéticas promovidas recientemente por el gobierno de México, se ha desarrollado una estrategia de transición energética que se enfoca, sobre todo, en el impulso de la inversión privada para el desarrollo del sector energético. Al respecto, el Lic. Efraín Villanueva Arcos, director general de Energías Limpias de la Secretaría de Energía (SENER), sostiene que dicha transición está fincada en la *Estrategia nacional de transición energética y aprovechamiento sustentable de la energía*, misma que da énfasis al financiamiento de la transición bajo los lineamientos definidos en la Ley de Aprovechamiento de las Energías Renovables. Según Villanueva, se ha trabajado mucho en el marco regulatorio, legislativo y logístico, mencionando, por ejemplo, en el Programa Sectorial del sector de Energía, el Programa Especial de Aprovechamiento de las Energías Renovables, la Ley de Industria Eléctrica, o la Ley de Transición Energética. Indicó en entrevista que el objetivo de todos estos documentos y programas es el de reducir paulatinamente las emisiones derivadas de la quema de combustibles fósiles, para así transitar hacia un esquema de bajas emisiones, esto es, de bajo carbono. En dicho sentido se espera que para 2024 exista un tope de uso del 65 por ciento de las energías fósiles.

En cuanto a las estrategias que se están desarrollando para transitar al uso de energías renovables, dijo que hay cinco objetivos en el Programa Especial de Aprovechamiento de Energías Renovables: incrementar la inversión pública y privada en la generación, ampliación y construcción de la infraestructura para la interconexión, en este caso de energías renovables; adecuar la planeación para acelerar la inversión en proyectos competitivos e incubar nuevos; adecuar el entorno de financiamiento; establecer políticas transparentes para los procesos regulatorios, y, asegurar un nivel de inversión adecuando el entorno de financiamiento y fiscal.

Entre los agentes que la SENER está considerando en dicha transición está el Consejo Consultivo de Energías Renovables, mismo que está conformado por instituciones públicas, instituciones académicas y por el sector privado. Dicho consejo ya tuvo su primera sesión en junio de este año. Consideró que existe una amplia participación de agentes, como la Asociación Mexicana de Energía Eólica, la Asociación Solar de México, la Asociación Mexicana de Energía Solar, las Asociaciones de Biomasa, la Comisión Federal de Electricidad, instituciones nuevas como el Centro Nacional de Control de Energía (CENACE), la Comisión Reguladora de Energía, así como la Universidad Nacional Autónoma de México a través de distintas dependencias e institutos.

Entre los proyectos más destacados para dar inicio a la transición energética, señaló el Inventario Nacional de Energías Renovables, el cual ya puede encontrarse en Internet, y permite tener un panorama sobre el potencial energético del país según regiones y características específicas: irradiación solar, fuerza del viento, dónde se concentra la biomasa, etcétera. Otro de los proyectos en curso es la elaboración de un atlas de zonas factibles, donde se combinan elementos de potencial e infraestructura existente, en términos de líneas de transmisión y distribución, así como otro tipo de infraestructura.

Otros de los proyectos están relacionados con el tema de la intermitencia del suministro en cuanto a las energías solar y eólica, pensando en los respaldos y el tránsito a la confiabilidad. Agregó que se están desarrollando pruebas para mezclar etanol con gasolinas y reducir emisiones, y además se está contemplando el uso de biodiesel y bioturbosina, así como el aprovechamiento de las plantas de tratamiento de agua para la producción de energía. Aunado a ello, se está trabajando en conjunto con la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y la cooperación Alemana, en el aprovechamiento de los residuos orgánicos generados en las ciudades para producir energía.

En el caso de la geotermia indicó que se tienen proyectos puntuales para aprovechar la geotermia de baja entalpía,³ con la intención de enfocarla a la producción y aporte de frío o calor en distintas regiones a partir del uso de bombas geotérmicas.

En cuanto al tema de la dependencia tecnológica, expresó que la Ley de la Industria Eléctrica incluye un capítulo donde se definen temas de las cadenas de valor, así como una mayor integración nacional y de las empresas locales en la generación de energía propia. Existen grupos de trabajo que están trabajando en coordinación con la Secretaría de Economía para identificar oportunidades de proveeduría local para los parques eólicos, granjas solares y elementos tecnológicos hacia el crecimiento en la generación de energía limpia. Señaló que se han destinado recursos para la creación de

3 La entalpía es una medida utilizada en termodinámica que expresa la cantidad de energía cedida o absorbida.

centros mexicanos de innovación en energía; tres de ellos están operando y están dedicados a la energía geotérmica, eólica y solar. Al interior de ellos se han desarrollado alianzas con la academia y empresas hacia el desarrollo de tecnología. Asimismo, están por concluir la creación de dos centros mexicanos de innovación dedicados a la biomasa. Denotó que el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología ha puesto inversiones históricas para romper con la dependencia de la importación de tecnología.

En relación con el tema específico del potencial de la nanotecnología, comentó que los centros mexicanos de innovación están desarrollando líneas de investigación diversas. Por ejemplo, relacionadas con el almacenamiento de la energía en baterías, cuyo trabajo está estrechamente vinculado con la nanotecnología y el cual es de suma importancia para afrontar el tema del respaldo de las energías eólica y fotovoltaica. Para ello se están utilizando nanofosfatos.

En el caso de los hidrocarburos, señaló que están trabajando con la captura, secuestro y uso del carbono hacia un aprovechamiento racional y el tránsito hacia el uso de energías limpias, a fin de disminuir las emisiones. En este sentido, la Comisión Federal de Electricidad, Pemex y SENER tienen un proyecto piloto para la construcción de una central termoeléctrica que utilice combustóleo, aproveche el carbono con usos mejorados de petróleo, y secuestre el carbono. Subrayó que ya hay un mapa de ruta tecnológica para ello y que cuentan con el respaldo financiero del Banco Mundial.

Energía solar, suficiente para satisfacer la demanda energética

Antonio del Río Portilla, director del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (IER), evaluó el tema de las energías renovables como complejo en tanto que aún no se puede decir que exista una contribución real o sustancial de las energías renovables en la matriz energética nacional.

Desde su perspectiva, no existe una inclusión real de las energías renovables en el plan energético del país, ya que, por ejemplo, existe una meta que habla del uso de energías limpias de un 35 por ciento para 2014; no obstante, contemplan el uso de gas natural, cuando en otros lugares del mundo está entendido que las energías limpias son sinónimo de energías renovables y el gas natural no lo es. Además, energías limpias incluye la energía nuclear, y desde su evaluación es un riesgo que México no debería tomar. Puntualizó que México tiene una gran disponibilidad de energía solar, eólica y geotérmica, y considera que los esfuerzos de la SENER podrían ser mayores, tanto en el tema de la industria como en la promoción del uso de estas energías.

Considera que al pagar impuestos, los mexicanos subsidian el uso de hidrocarburos, y que en lugar de ello, este subsidio podría enfocarse en las fuentes renovables. Valoró que esto podría significar un avance hacia el desarrollo sustentable.

FIGURA 2. Horno solar del IER-UNAM.

Explicó que actualmente el IER asesora tanto a empresas como a entes gubernamentales en la compra de tecnología renovable adecuada, lo cual es de suma importancia para no hacer una mala inversión en este sentido, puesto que aún no hay mucha información al respecto. Zacatecas y el gobierno de Guerrero son estados a los que se ha dado asesoría para la compra de plantas fotovoltaicas. Consideró que la compra de tecnología tiene que considerar las necesidades reales de uso y aplicación concreta.

El IER, afirmó, lleva 30 años trabajando en energía solar, por lo que considera que son líderes en este tema en el país; tanto para el caso de la energía fototérmica como de celdas fotovoltaicas. Cuentan con dos laboratorios nacionales: el Laboratorio Nacional de Concentración Solar y Química Solar y el Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Celdas Solares. También indicó que están formando grupos en biocombustibles, y comenzando a trabajar en biodiesel y en bioetanol, además existe un grupo incipiente en energía eólica, dedicado fundamentalmente a cuestiones de baja potencia.

Un tema destacado, es que el IER cuenta con un grupo que trabaja el tema de energía en edificaciones, esto significa que están trabajando de manera transdisciplinaria, al combinar la planeación de los edificios con el uso eficiente de la energía. Ello implica calcular las estructuras de los inmuebles con el objetivo de tener un consumo mínimo de energía. Ejemplo de ello son los dispositivos bioclimáticos instalados en los edificios del IER, lo que les ha permitido prescindir del aire acondicionado a partir de la ventilación cruzada, techos escudo, muros dobles, y otros dispositivo que minimizan el uso de energía.

Esta visión arquitectónica puede representar un 10 por ciento arriba del costo “normal” de una construcción; no obstante, Río Portilla valoró que esto se bonifica en el menor uso de energía. Para ello es necesario considerar la orientación de los edificios y la contemplación de la estructura desde un inicio y evitar gastos en adaptaciones posteriores a la construcción.

Estima que las energías renovables tienen potencial para remplazar las energías fósiles, pues tan sólo la energía solar es suficiente para abastecer el total de nuestro consumo energético. Pero es necesario centrar esfuerzos en las tecnologías para el almacenamiento y el problema de la intermitencia. Enfatizó, además, la necesidad de fomentar en la población el uso de tecnologías solares que, si bien pueden ser un tanto más costosas, a largo plazo representan un ahorro en el pago de energía.

En cuanto a la dependencia tecnológico del extranjero, opinó que el mejor camino es apostar por el desarrollo de tecnologías propias; por ejemplo, actualmente los núcleos de las celdas fotovoltaicas están elaborados con silicio cristalino, y éste es importado, puesto que su fabricación requiere ambientes súper controlados que no existen ahora en el país; sin embargo, considera que en lugar de perseguir el desarrollo de esa tecnología, lo ideal es ser precursores en otros materiales. Es el caso de las celdas de tercera generación, que incorporan estructuras nanométricas, tema sobre el cual trabajan algunos investigadores del IER. Agregó que otro de los restos es la formación de recursos humanos para la instalación y el mantenimiento de las nuevas tecnologías. Aunado a ello, sostuvo que en el caso del uso de nanotecnologías es importante tener una normatividad que procure un estudio de toxicidad antes de que un producto sea lanzado al mercado.

Almacenamiento de energía amigable con el medio ambiente

Una de las preocupaciones del IER ha sido desarrollar investigación cuyos resultados y aplicaciones tengan el menor daño posible al medio ambiente. Es el caso de Ana Karina Cuentas Gallegos, investigadora en materiales nanocompuestos para súper capacitores, y adscrita al IER, quien está trabajando con materiales de carbono: nanotubos, nanofibras y aerogeles, así como un nuevo material de carbono activado a partir de biomasa. Ha desarrollado pruebas a partir del uso de biomasa de algas marinas para producir carbono activado que pueda ser utilizado para acumular energía. Estas matrices de carbono permitirían inmovilizar o dispersar nanopartículas u otro material. Otro de los materiales utilizados por Cuentas y su equipo son los óxidos moleculares. En colaboración con físicos teóricos están trabajando en la solución de problemas que permitan acercarse a aplicaciones tecnológicas.

El tungsteno es otro de los materiales que utilizan, éste se un residuo del horno solar localizado en el IER y la finalidad es poder utilizarlo en la acumulación de carga en el carbono, además de estar explorando otros compuestos orgánicos.

Cuentas Gallegos y su grupo llevan alrededor de un año trabajando en dispositivos amigables con el ambiente pues muchas de las baterías existentes no son recicladas y una gran parte de éstas son incineradas. Ello genera problemas ambientales debido a la gran cantidad de metales pesados

que contienen como lo es el flúor que, al ser incinerado, se convierte en fluorocarbono, un compuesto muy agresivo para la capa de ozono. Por lo dicho, se intenta sustituir los componentes de las baterías para que en caso de que deban ser incineradas tengan un menor daño al ambiente.

Una de las soluciones en que están trabajando es utilizar tela de carbono, papel de carbono o grafito, en lugar de metales pesados como el aluminio o acero inoxidable en los lectores de corriente. Además, para la fabricación de electrodos están evitando el uso de polímeros con flúor, para ello han desarrollado otros polímeros que no contienen este metal. De manera que, en este momento, están trabajando con los electrolitos, hasta haber obtenido opciones menos dañinas para cada uno de los componentes de las baterías.

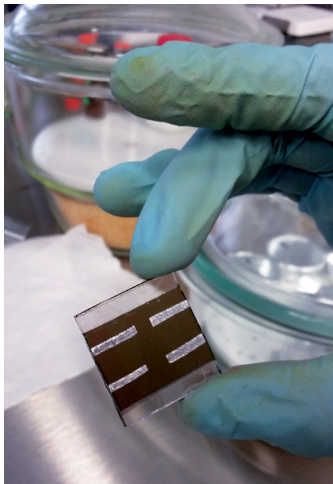
Asimismo, en conjunto con los físicos teóricos, están buscando resolver la adherencia de las nanopartículas, ya que si no están bien unidas se disuelven en el electrolito, y esto se refleja en una menor duración en los ciclos de carga y descarga; para ello están trabajando en una unión covalente con el carbono. Saber con qué se puede enlazar covalentemente puede permitir el diseño de un mejor material y conocer qué proceso debe tener el carbono para poder enlazarlo adecuadamente y controlar la concentración de los óxidos, y por consecuencia las capacidades de almacenamiento de carga (ello dado que el carbono es lo que da la potencia y los óxidos permiten acumular más carga)..

Es importante señalar que en este trabajo conjunto, se trabajan secuencialmente las fases teórica y experimental. Esto es una metodología distinta, comenta Cuenta Gallegos, pues anteriormente se elaboraban primero los materiales y después se desarrollaban los dispositivos. Ahora el trabajo se hace en paralelo con la finalidad de optimizar los factores necesarios para el ensamble. Como dispositivo entenderemos el ensamble de dos electrodos y un electrolito.

Celdas solares orgánicas y la encapsulación para mejorar la eficiencia

Las celdas híbridas u orgánicas son el campo de trabajo de Hailin Zhao Hu, investigadora del IER, quien desarrolla investigación en torno a las celdas solares orgánicas e híbridas, así como la encapsulación para conseguir una mayor estabilidad. Explicó que actualmente las celdas solares comerciales utilizan silicio cristalino, lo cual es un proceso de producción relativamente caro y hay pocos países haciéndolo. En el caso de la segunda generación de celdas solares utilizan una película delgada de varios compuestos: telurio de cadmio y sulfuro de cadmio, lo que las hace tóxicas. La tercera generación involucra estructuras nanocristalinas, empezando con celdas sensibilizadas con tinte tipo Grätzel, utilizando óxido de titanio, un tinte que absorbe la luz y un electrolito que es líquido para cerrar el circuito. Básicamente es una celda

FIGURA 3. Prototipo de celdas híbridas nano-estructuradas.



Fuente: IER-UNAM.

electroquímica. La desventaja de esta celda es que usa un líquido en medio del dispositivo que la vuelve inestable. Desde el año 2009 se ha reportado en la literatura que las celdas solares de estado sólido con perovskita demuestran una eficiencia de conversión luz-electricidad hasta de 20%, que es la más alta obtenida de la tercera generación de celdas solares (comparado con el 1% ofrecido por el sulfuro de cadmio), y por ello es considerado un hallazgo importante.

La estructura química de la perovskita ha sido utilizada con otros elementos, para construir una perovskita híbrida, misma que contiene plomo como catión y yoduro de metil-amonio como anión; este compuesto se puede formar en fase cristalina a temperaturas menores a 100°C. La desventaja consiste en que un cristal formado a

bajas temperaturas presenta inestabilidad, lo que hace a la celda un tanto endeble a la humedad, pues ésta ataca el plomo, lo descompone y la celda pierde eficiencia rápidamente, por ello es necesario trabajar en la encapsulación. El proceso para mejorar la estabilidad de las celdas de perovskita requerirá trabajo teórico desde la física y la química para acercarnos a un mejor funcionamiento de las capas activas. En cuanto al tema de riesgo, Zhao Hu explicó que existen esfuerzos por tratar de sustituir el uso de plomo, debido a la toxicidad que éste puede representar. Sin embargo, indicó que como no hay productos todavía en el mercado con esta estructura, no existe una regulación al respecto.

Zhao Hu indicó que desde el año 2004 se comenzó a trabajar en celdas poliméricas con materiales orgánicos semiconductores, en donde también se puede formar una capa activa con dos componentes haciendo una mezcla, en vez de dos capas separadas, para lograr una mejor estabilidad. Explicó que su equipo está trabajando en la capa activa de las celdas solares de tercera generación, usando un componente orgánico tipo “p”, que puede ser un polímero conductor, y en la parte inorgánica utilizan nanopartículas compuestas de sulfuro de metales, por ejemplo, de sulfuro de cadmio, ya que tienen un mayor conocimiento de éste. Para ello, han realizado distintos métodos de precipitación química o asistida por microondas; sin embargo, al usar cadmio, explicó, estos compuestos siguen siendo tóxicos. Por ello, la investigación se está enfocando ahora en elementos más ecológicos como el sulfuro de antimonio, el sulfuro de bismuto o el estaño. Han preparado nanobarras de aquellos materiales con la finalidad de mejorar la conductividad, pues han demostrado ser mejores que las estructuras esféricas al

incorporarlos en la capa activa de una celda solar. En el IER hay estudiantes de posdoc que están incorporándose a esta línea de investigación, y se sabe que algunos investigadores ya han calculado el porcentaje de plomo que se utiliza. Hailin Zhao subrayó que su equipo de trabajo da mayor peso al aspecto ecológico de los materiales, que a la alta eficiencia.

El siguiente paso, explica, es conseguir fondos a través de colaboraciones con Centros de Investigación CONACYT, para poder tener una atmósfera más controlada, libre de humedad y oxígeno, y así poder transitar a la tecnología de encapsulación de celdas orgánicas, lo cual representaría importantes avances en cuanto a la estabilidad de las celdas.

Hidrógeno y la conversión del sector transporte

Otro de los retos para la transición energética corresponde al sector transporte, el que actualmente, en el caso de México, es totalmente dependiente de los hidrocarburos. Al respecto, Virginia Idolina Collins Martínez, investigadora del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de Chihuahua, y quien trabaja en el Departamento de Química de Materiales, trabaja temas de fotocatalisis, catálisis y electrocatálisis, aspectos estrechamente relacionados con la producción de hidrógeno, línea de investigación que Idolina considera principal para el cambio de paradigma energético en el tema de combustibles para el sector en cuestión. Ello permitiría evitar o disminuir las emisiones de CO₂e.

Otro de los temas que interesa al CIMAV es el estudio de los desechos según la región para poder incrementar la eficiencia térmica de los biocombustibles.

Una de las aplicaciones más exitosas que ha tenido el Centro son las de catálisis, la cual está íntimamente relacionada con la nanotecnología. Es el caso de las celdas de combustible o las de hidrógeno que han aumentado su eficiencia a partir del uso de la nanotecnología. Collins Martínez consideró que después de 19 años de estudiar el tema de la catálisis, valora que México no ha aprovechado esta tecnología, siendo que, desde su perspectiva, es una tecnología madura. Ejemplificó, que en el caso de la energía solar los sistemas fotocatalíticos pueden trabajar bajo luz visible. Agregó que es necesario que tanto el sector gubernamental como empresarial se relacionen más con esta tecnología para explotarla mejor.

Señaló que desde hace 16 años está trabajando en estas aplicaciones la Sociedad Mexicana de Hidrógeno, mientras que la Red Temática del Hidrógeno lleva dos años. En ese sentido, se puede sostener que ya hay cierto *expertise*.

Por otro lado, comentó que hace unos años se lanzó una iniciativa de ley sobre la legislación del hidrógeno, la cual considera de gran importancia, toda vez que el sector automotriz pronto se podría ver orillado a traer esa tecnología al país. La iniciativa de ley tiene por objeto que el gobierno destine recursos para la investigación en este tema.

Indicó que es importante quitar el tabú respecto al uso del hidrógeno, así como hacer divulgación en todos los niveles, incluso los básicos, de manera que no se vea como un peligro y sí como una opción. Consideró que puede tener mayores ventajas que los hidrocarburos, puesto que su obtención es ilimitada dado que la reacción química de éste puede continuar aumentando su eficiencia, caso contrario al de los hidrocarburos.

Agregó que una de las desventajas de no mutar la tecnología puede ejemplificarse con la llegada de los automóviles con convertidor catalítico al país hace unos años, en ese momento las gasolinas con base plomo no estaban diseñadas para ello, de manera que el país tuvo que reformular a prisa y esto se tradujo en una alta contaminación. Puntualizó que la reforma energética no está considerando este cambio en el sector automotriz.

Comentó que aún están esperando el resultado de las leyes secundarias, pues se siguen estudiando por la Comisión de Energía.

Abundó en la importancia de concientizar a los empresarios en tanto la factura ambiental que podría significar no abordar este tema con seriedad. Finalizó puntualizando la importancia de desarrollar las tecnologías junto con la evaluación de los procesos de éstas desde la perspectiva de riesgo e impacto ambiental. Consideró que desde el trabajo de investigación es necesario procurar el uso de materiales más inocuos, así como los procesos desde el diseño, y hasta la implementación, así como la huella ambiental de las aplicaciones.

En un escenario en el que la demanda de energía podría duplicarse al año 2050, la nanotecnología ofrece pues oportunidades para mejorar procesos y aumentar la eficiencia, tanto de las energías convencionales como renovables, tales como la geotérmica, solar, eólica, hidroenergía o biomasa. Se trata de explorar el potencial de las propiedades químicas, térmicas, mecánicas, ópticas y eléctricas de materiales nanoestructurados y nanoprosesos, una oportunidad que ha sido bien identificada por el sector privado en tanto se estima que ya en 2012 el gasto empresarial en investigación nano era de unos 10 mil millones de dólares (mucho del cual se destinaba a aplicaciones en energía) (Looney, 2015). Las ganancias derivadas de productos nano alcanzaban, ese mismo año, el monto de 731 mil mdd y, en 2013, el billón de dólares. Estimaciones para 2018 llegan a sugerir una cifra de 4.4 billones de dólares (*Ibid.*).

La estimación de mercado para las aplicaciones nanotecnológicas en el sector energía ofrecida por Científica (EUA) precisa un monto de alrededor de 40 mil millones de dólares en el corto a mediano plazo, particularmente en aplicaciones de transporte, edificios e ingeniería de la construcción con materiales ligeros, almacenamiento de energía, celdas de combustibles y celdas solares, superconductores de alta temperatura, termoelectrónicos y reducción/captura de emisiones de gases de efecto invernadero (HMETURD, 2008). Véase el cuadro 3.

La apuesta se centra entonces en el uso de nanomateriales o nanoprosesos en la conversión energética en fuentes convencionales y renovables, la

CUADRO 3. Ejemplos de aplicaciones nanotecnológicas potenciales en el sector energía.

CONVERSIÓN ENERGÉTICA
Fotovoltaica de última generación (películas delgadas, puntos cuánticos, etc).
Eólica (materiales nanoestructurados más resistentes y anticorrosivos para rotores, aspas, etc).
Combustibles fósiles (equipo más resistente a la corrosión, nanopartículas para una explotación más eficiente de pozos petroleros, etc).
Celdas de combustión (membranas y electrodos nanoestructurados para aplicaciones en automóviles y electrónicos móviles).
Producción de hidrógeno (nano-catálisis).
DISTRIBUCIÓN
Transmisión de alta tensión (nanomateriales para sistemas de insolación eléctrica, nanomateriales para la transformación eficiente de corriente).
Superconductores optimizados a partir de diseños de interfase a la nanoescala para reducción de pérdidas.
Cables superconductores basados en nanotubos de carbono (tecnología esperada en el largo plazo).
Transmisión inalámbrica de energía mediante microondas o resonancia electromagnética basada en componentes nano-optimizados (largo plazo).
Nanosensores para la implementación de redes de transmisión inteligentes y de manejo flexible.
Sistemas de transferencia de calor eficientes en edificios e industria basados en nanomateriales para intercambiadores de calor y conductores.
ALMACENAMIENTO
Energía eléctrica: baterías y supercapacitores con electrodos nanoestructurados.
Energía química: materiales nanoporosos para su aplicación en micro celdas de combustible (de hidrógeno). Nanocatálisis para la optimización de la transformación de combustibles fósiles.
Energía térmica: almacenamiento adsorbente basado en materiales nanoporosos para almacenamiento reversible de calor en edificios y redes de calefacción.
USO FINAL EFICIENTE
Aislamiento térmico: espumas nanoporosas y geles para el aislamiento de edificios o de procesos industriales.
Aire acondicionado (manejo inteligente de la luz y los flujos de calor en edificios mediante ventanas electrocromáticas u otras (nano)tecnologías).
Materiales de construcción de bajo peso usando nano-composites.
Procesos industriales: sustitución de procesos energéticamente intensivos con innovaciones mediante nanoprocesos.
Sistemas de iluminación eficiente con tecnologías mejoradas con nanomateriales.

Fuente: Elaboración propia con base en HMETURD, 2008.

FIGURA 4. Supercapacitador de Applied Nanostructured Solutions LLC (subsidiaria de Lockheed-Martin).



distribución, el almacenamiento y el consumo final eficiente, todo en un contexto de agudización del cambio climático y aumento de los patrones de consumo de energía. Y si bien no toda solución para confrontar tales retos ha de ser tecnológica (pues se deben también atender cuestiones socioculturales, entre otras), los prometedores avances de la nanotecnología pueden sin duda sumarse en dicho esfuerzo.

Referencias

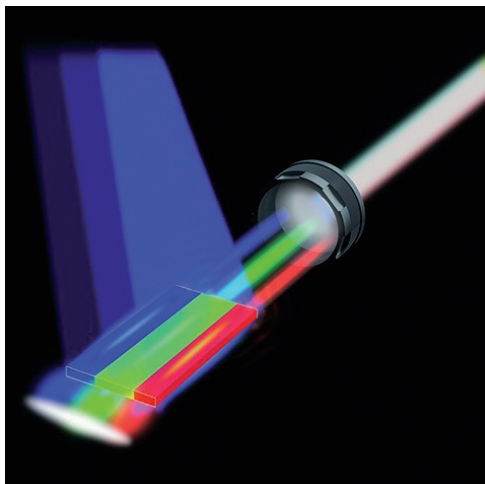
- Academia Mexicana de Ciencias (2013). *Energía*. Serie: Agenda Ciudadana de Ciencia, Tecnología e Innovación. México.
- Banco Mundial. (2015). *Progress Toward Sustainable Energy*. Global Tracking Framework 2015. En: <<http://trackingenergy4all.worldbank.org/~media/GIAWB/GTF/Documents/GTF-2105-Full-Report.pdf>>.
- BP Statistical Review of World Energy, junio 2015. En: <www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>.
- HMETURD – Hessian Ministry of Economy, Transport, Urban and Regional Development (2008). *Application of nano-technologies in the energy sector*. Wiesbaden, Alemania.
- Looney, Bill (2015). The nanotechnology energy revolution. AECOM. 4 de marzo. En: <blogs.aecom.com/connectedcities/the-nanotechnology-energy-revolution>.
- SENER, sin fecha. *Sistema de información energética*. En: <<http://sie.energia.gob.mx>>.

Láser de espectro blanco para las nuevas tecnologías de iluminación y la transmisión de datos (LiFi)

► *Nature Nanotechnology*

27 DE JULIO, 2015 ► Los láseres blancos podrían ser el futuro de las tecnologías de iluminación en tanto que son más luminosos y eficientes energéticamente que los diodos emisores de luz o LEDs. También podrían ser plataforma para las comunicaciones inalámbricas de nueva generación, esto es, las basadas en la luz o LiFi (desplazando en ese caso a la actual tecnología WiFi que usa ondas de radio). La LiFi podría ser al menos 10 veces más rápida que la actual WiFi, y la LiFi de láser blanco podría ser de 10 a 100 veces más rápida que las LiFi basadas en LEDs, actualmente aún en desarrollo.

Aunque los láseres fueron inventados en 1960 y son usados habitualmente en muchas aplicaciones, hasta ahora nadie había conseguido crear un láser de luz blanca. Investigadores de la Universidad Estatal de Arizona han demostrado que los láseres semiconductores son capaces de emitir a lo largo de todo el espectro de colores visibles, lo cual es necesario para producir un láser blanco. Cun-Zheng Ning y su equipo han creado una nanolámina de semiconductor que mide de lado a lado aproximadamente una quinta parte del grosor de un cabello humano y que tiene un grosor de alrededor de una milésima del de un pelo, con tres segmentos paralelos, cada uno posibilitando la acción del láser en uno de los tres colores primarios. El dispositi-



vo es capaz de operar en cualquier color visible, siendo completamente ajustable desde el rojo y el verde al azul, o cualquier otro color entre ellos. Cuando se reúne el campo total aparece un color blanco. (Foto: ASU/*Nature Nanotechnology*).

El dispositivo es capaz de operar en cualquier color visible, siendo completamente ajustable desde el rojo y el verde al azul, o cualquier otro color entre ellos. Cuando se reúne el campo total aparece un color blanco.

Fuente:

Véase *Nature Nanotechnology*, 10, 796-803, en: <http://www.nature.com/nnano/journal/v10/n9/full/nnano.2015.149.html#close>.

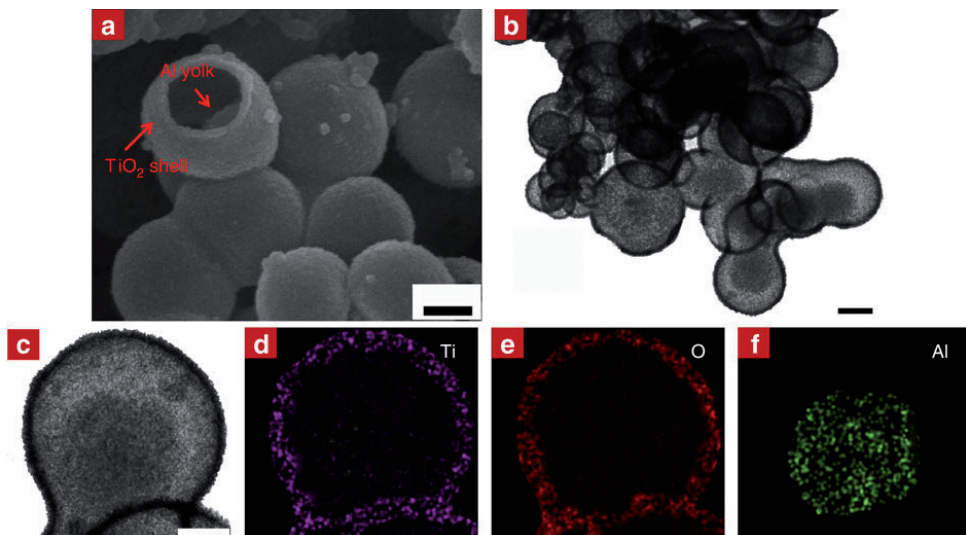
Baterías que no se descargan gracias al uso de nanomateriales

► *Nature Communications*

5 DE AGOSTO, 2015 ► Un gran problema al que se enfrentan los electrodos en las baterías recargables, a medida que pasan por repetidos ciclos de carga y descarga, es que deben expandirse y contraerse durante cada uno de ellos, algunas veces duplicando su volumen para después volverse a encoger. Esto lleva a una degradación severa del rendimiento de la batería con el paso del tiempo. Investigadores en la Universidad Tsinghua en Pekín, China, y del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT), Estados Unidos, han encontrado una forma novedosa de evitar ese problema: crear un electrodo hecho de nanopartículas con una “cáscara” sólida y una “yema” dentro que pueda cambiar el tamaño una y otra vez sin afectar a la primera. La innovación podría

reducir de forma drástica los efectos negativos de la sucesión de recargas y descargas y por ende prolongar la vida útil de la batería.

La mayoría de las pilas de ion-litio actuales, la forma más ampliamente utilizada de baterías recargables, utiliza ánodos hechos de grafito que tiene una capacidad de almacenamiento de 0.35 amperios-hora por gramo (Ah/g). Otras opciones de mayor almacenamiento por unidad de peso es el litio que puede almacenar 10 veces más energía por gramo. El silicio y el estaño tienen una capacidad muy alta, pero ésta se desploma con ritmos de carga y descarga altos. El aluminio es una opción de bajo coste con una capacidad teórica de 2 Ah/g pero se expande mucho cuando alcanza su máxima capacidad de almacenamiento al absorber litio y después se encoge cuando lo libera. Este fenómeno



Análisis morfológico de los Al@TiO_2 obtenidos con tiempo de grabado de 4.5 horas. (a) imagen SEM de Al@TiO_2 con una cáscara rota. Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de campo brillante de Al@TiO_2 con aumento (b) bajo y (c) alto, indicando la “yema” de aluminio interna encapsulada por la cáscara de TiO_2 . Las barras de escala, a y b, 20 nm; c, 10 nm. La composición química fue confirmada por las asignaciones de elementos de (d) Ti, (e) O, y (f) Al, que corresponde a la estructura mostrada en (c).

genera una fuerte tensión mecánica que puede desconectar los contactos eléctricos.

A escala nanométrica, existe una gran diferencia entre las partículas del tipo definido como “núcleo-cáscara” y las de la clase descrita como “yema-cáscara”. Las primeras tienen una cáscara que está unida directamente al núcleo, mientras que las partículas “yema-cáscara” presentan un espacio vacío entre las dos, equivalente a donde estaría la clara de un huevo. Ju Li del MIT y sus colaboradores hicieron una cáscara de óxido de titanio que separa el aluminio del electrolito líquido entre los dos electrodos de la batería. La cáscara no se expande o contrae demasiado, así que la capa de la interfase sólido-

electrolito en la cáscara es muy estable y no se desprende, y el interior de aluminio está protegido del contacto directo con el electrolito. Como resultado de ello, el material “yema” puede expandirse y contraerse libremente, con poco efecto sobre las dimensiones y estabilidad de la “cáscara”.

La nueva nanopartícula del tipo descrito como “yema y cáscara” podría mejorar de modo notable la durabilidad y otras prestaciones de las baterías de ión-litio.

Fuente:

Véase *Nature Communications*, 6, artículo 7872, en: <http://www.nature.com/ncomms/2015/150805/ncomms8872/full/ncomms8872.html>.

Concreto que reduce el cambio climático

19 DE OCTUBRE, 2015 ► Concreto Poliamídico LuminaKret, una empresa mexicana, ha desarrollado un concreto hidráulico premezclado de agregados pétreos, cemento Portland, agua y materiales nanoestructurados (sílice nanoestructurado) los cuales al entrar en contacto con la luz solar provocan una reacción química que reduce el nivel de contaminación ya que desintegra el CO₂, logra desvincular elementos biológicos básicos, como el carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, azufre y gases de efecto invernadero en un radio de 500 metros, detalló Jesús Cervantes Herrera, director de la compañía mexicana localizada en Baja California.

Al implementar la degradación permanente de los óxidos de nitrógeno, azufre y carbono se desvinculan de manera natural los componentes de la contaminación mediante un semiconductor metálico que se activa únicamente por humedad, luz del sol o rayos ultravioleta.

Además, el proceso logrado incrementa la vida de las estructuras de concreto, ya que



son hasta 200 por ciento más resistentes a la compresión y a la flexión, lo que mejora exponencialmente las características mecano-dinámicas, tribológicas, reológicas, físicas, químicas y biológicas del concreto.

La empresa actualmente trabaja en estructuras verticales o muros con el concreto poliamídico, a las que incorporó pantallas bidimensionales donde remplazó el cableado de cobre a fin de utilizar la conductividad del nanomaterial, que es un semiconductor, para así transmitir y recibir datos, voz e imágenes. Las primeras pruebas tuvieron éxito y constataron de 24 horas donde se evaluó la capacidad para atrapar y reproducir la señal del internet en los muros”, detalló Cervantes Herrera.

Nuevo proceso de sinterizado fotónico podría impactar la industria de las celdas fotovoltaicas y los electrónicos flexibles

► *Nature Scientific Report*

7 DE OCTUBRE, 2015 ► La Universidad de Oregón ha logrado progresos importantes en torno al entendimiento de la física del sinterizado fotónico que podrían significar avances en la tecnología de celdas fotovoltaicas, los electrónicos flexibles y varios tipos de sensores, entre otros productos de alta tecnología.

El sinterizado alude a la fusión de nanopartículas para formar una película delgada funcional y sólida, es decir, es un modo de depositar nanopartículas de manera controlada y juntarlas para conformar un trazado sólido. El sinterizado fotónico ofrece la ventaja de hacer tal proceso de manera más rápida y a un bajo costo comparado con otras tecnologías para el sinterizado de nanopartículas. Los avances de los investigadores de la Universidad de Oregón parten de dar cuenta de que las aproximaciones previas han sobrestimado la calidad del producto y el proceso de eficiencia. Basados en una nueva

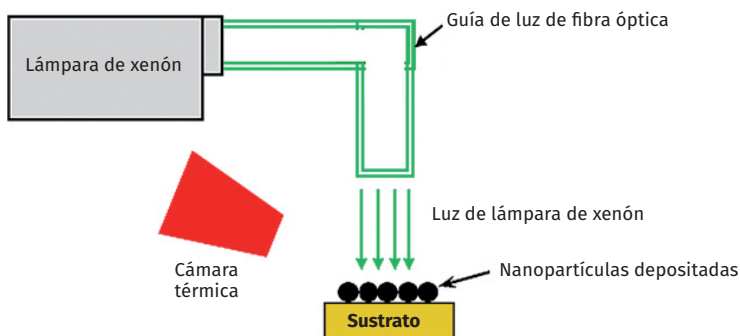
perspectiva que es descrita en *Nature Scientific Reports*, los investigadores creen haber creado, al menos al doble de velocidad, productos de alta calidad a menores temperaturas, cuestión que mejora la eficiencia energética unas diez veces.

De la investigación se concluye que el cambio de temperatura y el grado de fusión importan mucho en la optimización del proceso. La baja temperatura es clave puesto que permite su impresión en materiales como papel y plástico impactando así tecnologías que van desde las celdas fotovoltaicas y los electrónicos flexibles, hasta los sensores de gas, radiofrecuencia y el etiquetado inteligente.

Los investigadores ahora trabajan en escalar la tecnología con dos empresas manufactureras.

Fuente:

Véase *Nature Scientific Reports*, vol. 5., artículo: 14845, en: <<http://www.nature.com/articles/srep14845>>.



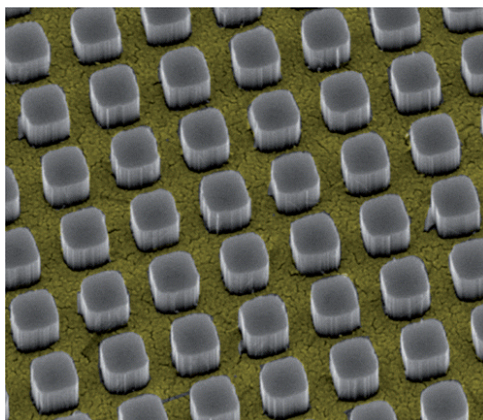
Esquema del arreglo experimental para el sinterizado fotónico empleado (*Nature Scientific Reports*, 5, 14845).

Contactos de metal nanoestructurados para mejorar la eficiencia de celdas fotovoltaicas

► ACS Nano

8 DE OCTUBRE, 2015 ► Científicos de la Universidad de Stanford han descubierto cómo hacer que los contactos de metal en una superficie de celdas solares sean casi invisibles para la luz entrante. Se trata de una nueva técnica que podría aumentar significativamente la eficiencia de los paneles fotovoltaicos pues los contactos tradicionales reflejan parte de la luz antes de que pueda entrar en contacto con el material semiconductor y poder entonces ser transformada en electricidad. Y es que mientras más metal se tenga en la superficie, más luz se bloquea, sostiene Yi Cui a cargo de la investigación. El contacto desarrollado consiste en una película de oro de unos 16 nanómetros de grosor sobre una hoja de silicio. La película de oro está perforada con agujeros cuadrados de tamaño nanométrico pero para el ojo se trata de una película de oro. Los análisis ópticos revelan que la película perforada cubre 65% de la superficie del silicio, reflejando en promedio el 50% de la luz solar entrante.

Los científicos creen que si de alguna manera se puede ocultar la película de oro, más luz podría alcanzar al semiconductor. Para ello han desarrollado pilares de silicio que elevan la película de oro y redirigen la luz antes de que toque la superficie metálica. Estos nanopilares son resultado de un proceso químico de un solo paso pues se sumerge el silicio con la película perforada de oro en una solución de ácido hidrofúorhídrico y peróxido de hidrógeno e inmediatamente los nanopilares de silicio comienzan



Nanopilares de silicio a través de una película perforada de oro en contacto con una hoja de silicio localizada debajo.

a formarse a través de los agujeros de la película metálica.

Los mejores diseños logrados por el equipo, el prototipo puede estar cubierto de metal en dos terceras partes con una pérdida por reflexión de sólo 3%. Poder tener toda esa superficie metálica permite aumentar la conductividad y hacer a la celda mucho más eficiente. Esta tecnología puede aumentar la eficiencia de una celda fotovoltaica convencional en alrededor de 10 por ciento.

Las películas pueden ser de otros metales como níquel, plata, platino, entre otros.

Fuente:

Los resultados fueron publicados en ACS Nano, 2015, 9/11: 10590-10597: <<http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/acsnano.5b04034>>.

Industria de la nanotecnología en México

22 DE OCTUBRE, 2015 ► La industria de la nanotecnología en México tiene un potencial valor de mercado por más de 1,500 millones de dólares (mdd) según precisó Jesús González Hernández, presidente del Clúster de Nanotecnología de Nuevo León quien, además, indicó que a nivel mundial el mercado de productos nanotecnológicos ya alcanzó un valor de aproximadamente 350,000 mdd en 2013.

Destacó la importancia de impulsar a nivel global las empresas mexicanas con un mayor nivel de especialización, pues el número de empleos, las investigaciones científicas y en particular el valor de mercado de los productos nanotecnológicos ya verificaron un incremento en los últimos años de alrededor del 30 por ciento.

Por su parte, el delegado de la Secretaría de Economía (SE), en Nuevo León, Enrique Martínez, anunció que este año se destinaron recursos por más de 150 millones de pesos (mdp) para apoyar a empresas de nanotecnología en la entidad.

Nuevo León genera el 40% de la producción de la industria nanotecnológica en el país, además de contar con una incubadora y plataformas innovadoras en dicho frente tecnológico en el Clúster de Nanotecnología del Parque de Investigación e Innovación Tecnológica. Dicho parque cuenta con 110 hectáreas en las que se localizan centros públicos de investigación, academia y empresas, dedicadas a la innovación y el desarrollo. Entre las que se localizan ahí y que realizan investigación nano, destacan Viakable y Copamex.



Parque de Investigación e Innovación Tecnológica. Monterrey, Nuevo León.

Transistor de una sola molécula

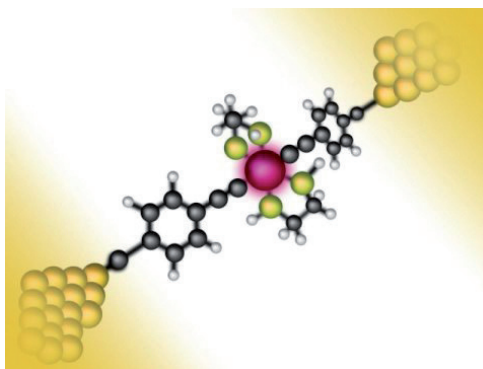
► Nature Nanotechnology

16 DE NOVIEMBRE, 2015 ► Un equipo de investigadores suizos y austriacos (TU Wien, Universidad de Viena, Universidad de Zurich e IBM Zurich) han tenido éxito en lograr que una sola molécula orgánica con un átomo de molibdeno como su centro pueda funcionar como switch entre dos estados cuánticos dis-

tintos con muy diferente conducción eléctrica; de esta manera, el átomo puede ser utilizado en circuitos lógicos como un transistor. A diferencia de los transistores de tres electrodos, este nanoswitch utiliza sólo dos, lo cual es una ventaja pues permite acomodar más transistores en menos espacio (lo cual ya es todo un reto para la tecnología del silicio).

El avance, presentado en *Nature Nano-*

technology, es resultado de la existencia de un espacio directamente después del átomo de molibdeno que puede ser ocupado por un electrón. La cantidad de corriente que puede fluir a través de la molécula a un cierto voltaje depende de si un electrón está o no ocupando dicho espacio; esto último puede ser controlado. A un voltaje más alto el electrón puede, sin embargo, ser desalojado de su lugar especial en el átomo de molibdeno. Como resultado, el sistema cambia a un nuevo estado con conductividad mejorada hasta de un factor de alrededor de mil veces, provocando un fuerte aumento en el flujo de corriente. Ambos, el proceso de conmutación (o switch) y el de selección del proceso pueden llevarse a cabo vía los dos contactos de oro entre los cuales es fijada la molécula. Un tercer electrodo, tal y como se requiere generalmente para un transistor convencional, ya



Transistor de una sola molécula con un átomo de molibdeno como switch.

no es necesario, lo que simplifica el proceso de cableado de manera significativa.

Fuente:

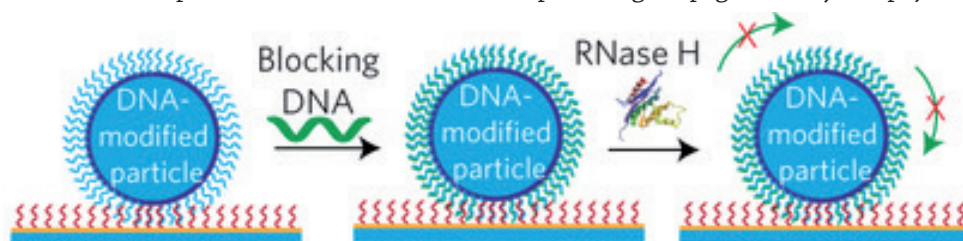
Véase *Nature Nanotechnology*, publicado en línea:
<<http://www.nature.com/nnano/journal/vaop/ncurrent/full/nnano.2015.255.html>>.

Motor de ADN más rápido para el posible diagnóstico de enfermedades

► *Nature Nanotechnology*

1 DE DICIEMBRE, 2015 ► Un motor rodante de ADN, mil veces más rápido que otros motores de ADN sintético, ha sido desarrollado por investigadores de la Universidad Emory. En lugar de usar nanopatas para caminar (mecanismo fuertemente afectado por altos niveles de movimiento browniano), el motor desarrollado es rodante lo que lo hace más robusto. Mientras que a las versiones de motores de cuatro patas les toma unos 20 años

moverse un centímetro, el motor rodante lo hace en siete días ya que tiene cientos de estambres de ADN adheridos a una esfera de cristal recubierta de ARN; esto es tan sólo 10 veces más lento que los motores de miosina que ha desarrollado la naturaleza. Las patas de ADN son jaladas al ARN pero en cuanto lo tocan se destruyen debido a la actividad de una enzima denominada RNasa H. Conforme las patas se pegan y se desprenden del sustrato se empuja la esfera permitiendo que nuevas patas sigan pegándose y empujando. El



mecanismo se conoce como *burnt-bridge* (puente-quemado).

Los investigadores han demostrado que el motor rodante desarrollado puede ser usado para detectar hasta una sola mutación de ADN a través de medir el desplazamiento

de partículas. Los resultados de la investigación ha sido publicada en *Nature Nanotechnology*.

Fuente:

<http://www.nature.com/nnano/journal/vaop/ncurrent/fig_tab/nnano.2015.259_F3.html>.

Uso de microondas para un mejor desempeño de materiales que limpian aguas residuales

► *Applied Materials Today*

3 DE DICIEMBRE, 2015 ► Investigadores de la Universidad Chiang Mai, China, de la Universidad de Wollongong, Australia, y del Centro Nacional de Nanotecnología de Tailandia han logrado en un solo paso usar microondas para hacer que la fabricación de nanopartículas de bismuto-vanadio (BiVO_4) no requieran altas temperaturas y presiones (usualmente se obtienen a partir del método hidrotérmal) lo que las hace mucho más sustentables dada la reducción de energía necesaria. En este sentido, su uso en la limpieza de aguas residuales se torna mucho menos costoso, sustentable y 20 veces más rápido.

El método tradicional (hidrotérmal) requiere de seis horas de fabricación y las fases no pueden ser controladas por lo que un proceso adicional debe sumarse al final de la producción el cual demanda temperaturas de alrededor de 500 grados centígrados. Aunque las microondas se han utilizado para mejorar el método tradicional de fabricación de BiVO_4 con el propósito de mejorar la pureza y estructura del material final, el nuevo método, de un solo paso, sólo usa directamente microondas por lo que no requiere de altas temperaturas y presiones. La temperatura del proceso se ubica entre 60 y 90 grados celsius y el tiempo de fabricación es de a penas 16 minutos, resultando en nanopartículas uniformes en forma y tamaño. Al controlar la

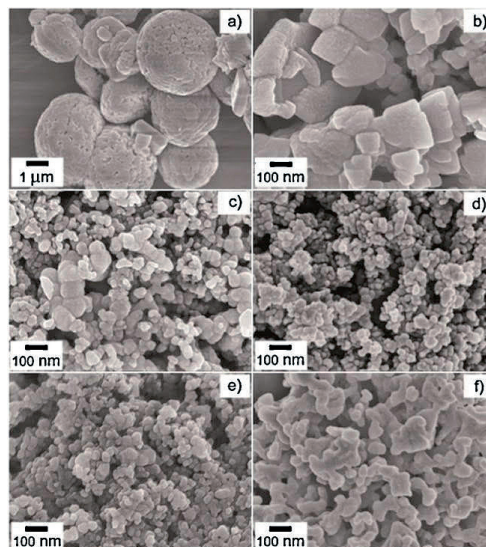


Imagen de microscopio de barrido (SEM) de polvos sintetizados de BiVO_4 mediante el método de microondas como función de los valores de pH: (a) MW-60-90-1, (b) MW-60-90-3, (c) MW-60-90-5, (d) MW-60 (e) MW-60-90-9 y (f) MW-60-90-12 a 90 °C (>300 W) por 60 min.

Fuente: *Applied Materials Today* 1(2015): 67-73.

temperatura y el tiempo de reacción, los investigadores pueden controlar la fase de cristalización.

El material fue probado para tratar un colorante llamado Rodamina B (RhB).

Fuente:

Véase *Applied Materials Today*, 1(2): 67-73, en: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940715300081>>.

Implante para tratar el Parkinson

► Patricia López

13 DE AGOSTO DE 2015 ► En el Instituto de Física (IF), Jorge García Macedo y su equipo desarrollaron un implante líquido, viscoso y con estructura atómica semicristalina, visible sólo a nivel nanométrico. El material está hecho de dióxido de titanio capaz de almacenar y liberar dopamina, neurotransmisor fundamental para el control del movimiento del cuerpo, entre otras funciones. Con la innovación se busca constituir una opción para tratar el Parkinson, enfermedad neurodegenerativa que se caracteriza, en etapas intermedias, por un decremento en la disponibilidad de dopamina en el sistema nigroestriatal del cerebro. Además, funciona como un protector, vehículo y sistema de liberación de la sustancia de interés dentro del cerebro. Pruebas *in vivo* aplicadas en ratas confirman la biocompatibilidad del implante, al menos en el corto y mediano plazos, y que disminuyen notablemente los síntomas de la lesión, hasta el momento, por un periodo de dos meses. El siguiente será elaborar un protocolo para ensayos preclínicos en humanos, que usualmente tarda cuatro años en ser aprobado y desarrollado.

Nanosistema para proteger alimentos

► Laura Romero

7 DE SEPTIEMBRE DE 2015 ► En la Facultad de Estudios Superiores, sede Cuautitlán, se desarrolló un sistema nanoestructurado para proteger térmicamente los componentes funcionales de los alimentos. Se trata de nanocápsulas con un núcleo oleoso, donde va contenida la sustancia activa, envuelto por la membrana polimérica que protege ingredientes nutraceuticos. La estructura no sólo da resistencia, sino que también es de liberación lenta, lo cual le permite estar disponible durante el tiempo de vida útil del alimento. Con esta innovación, los alimentos pueden ser sometidos a procesos de pasteurización sin mermar sus propiedades y componentes nutrimentales, pues el ataque térmico puede degradar a la mitad o más a los activos termolábiles, según informó la titular del proyecto, María de la Luz Zambrano Zaragoza. El trabajo fue ganador del segundo lugar del programa de fomento al patentamiento y la innovación de la Coordinación de Innovación y Desarrollo. Fue financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la UNAM y publicado en *Food, Science and Technology* (60(1): 124-130).

Materiales avanza en tareas de ciencia y tecnología

► *Leticia Olvera*

8 DE OCTUBRE DE 2015 ► En el último año, el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) ha continuado sus tareas de indagación científica y tecnológica sobre estructuras, propiedades, procesos de transformación y desempeño de los materiales. La entidad trabaja, de manera multidisciplinaria, catorce líneas de investigación tales como superconductividad y propiedades a bajas temperaturas; síntesis y procesamientos de polímeros; aleaciones metálicas y superplasticidad; teoría y simulación; materiales magnéticos y ferroeléctricos; películas delgadas y membranas; biomateriales, nanomateriales y nanoestructuras. Entre las diversas actividades realizadas, denota en materia nano la *X Escuela de ciencia de materiales y nanotecnología* organizada por la unidad.

Experiencia académica excepcional en nanociencias

► *Leticia Olvera*

22 DE OCTUBRE DE 2015 ► En 2014, el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) reportó una experiencia académica excepcional con aumento de resultados científicos, formación de recursos humanos, divulgación, organización de eventos y vinculación con el sector empresarial regional. Destaca la reciente aprobación del Laboratorio Nacional de Nanofabricación, el cual cuenta con apoyo del CONACYT y la instalación del Laboratorio de Combustibles de Ultra Bajo Azufre con apoyo de SENER-CONACYT. Ha generado un polo de ciencia con grupos que han ganado liderazgo nacional y reconocimiento internacional en áreas como materiales multiferróicos, óptica de materiales y plasma, sulfuros de metales pesados como catalizadores de hidrotratamientos, nanopartículas de metales soportados en matrices nanoestructuradas para el desarrollo de materiales nanocatalíticos y estabilización de cúmulos en el interior de zeolitas, entre otros.

Biosensores ópticos con nanomateriales

► *Fernando Guzmán*

16 DE NOVIEMBRE DE 2015 ► Beatriz de la Mora Mojica, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), investiga el potencial de nanomateriales que sintetiza y caracteriza para localizar moléculas orgánicas de interés biomédico (proteínas, insulina, silimarina, entre otras). Su aplicación en biosensores ópticos de alta precisión y especificidad permitirían la detección de compuestos biológicos para dar un diagnóstico temprano de padecimientos como cáncer y diabetes.

Desarrollo de sistemas para construir microlaboratorio

► Por Fernando Guzmán

23 DE NOVIEMBRE DE 2015 ► Integrantes de la Facultad de Ingeniería, encabezados por Laura Oropeza, desarrollan sistemas BIOMEMS para construir, a largo plazo, microlaboratorios en los que se puedan efectuar análisis, tan comunes como de sangre y orina, descomponer ADN o identificar virus o células cancerígenas. Los BIOMEMS son sistemas similares a los MEMS (*micro electro mechanical systems*) pero para aplicaciones biológicas, bioquímicas o biomédicas. A diferencia de éstos, hechos con silicio y aislantes, los primeros se elaboran con materiales biocompatibles y ópticamente transparentes. Su desarrollo permite el desarrollo de los *lab-on-a-chip*, sistemas en cuya fabricación confluyen igualmente las micro y nanotecnologías con las ciencias biológicas y biomédicas para miniaturizar procesos de ensayos y análisis bio. Con el objetivo de crear BIOMEMS que en el futuro lleven a la integración de diferentes módulos de análisis en un microlaboratorio, desde febrero de 2014 opera el laboratorio de microsistemas BIOMEMS y *lab-on-a-chip* en la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

Compuesto metálico de aluminio más resistente

► Laura Romero

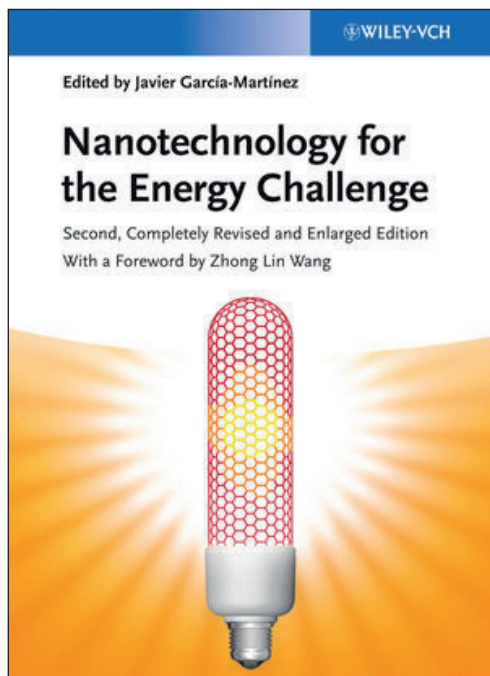
7 DE DICIEMBRE DE 2015 ► En el Instituto de Ciencias Físicas se desarrolló un material compuesto de matriz metálica con base en aluminio, 65% más resistente a la indentación y a la degradación ambiental. La innovación está asociada con la síntesis de una aleación cuaternaria o combinación de cuatro elementos químicos distintos que en proporción variable. En la síntesis del material se han utilizado partículas de itrio.

Nanotechnology for the energy challenge

Javier García-Martínez (editor)

Wiley-VCH

2013



De cara a los retos que enfrenta la humanidad en el siglo XXI, las nuevas tecnologías son clave para un futuro energético limpio, seguro y sustentable.

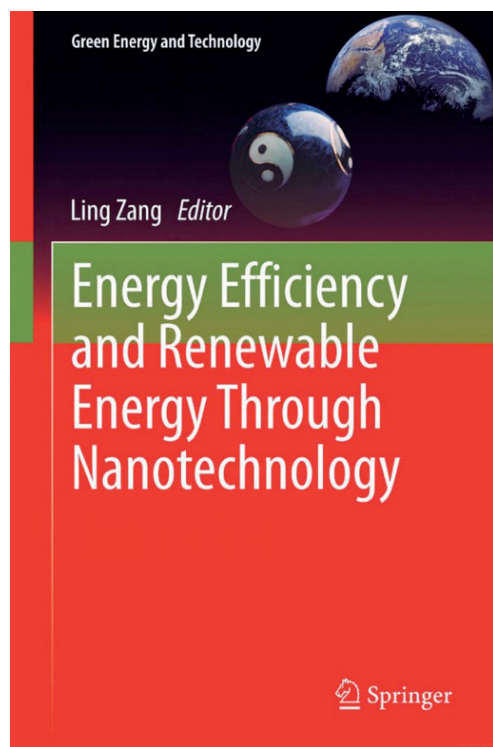
Debido a las características y capacidades únicas de las nanoestructuras, en las últimas décadas se viene abriendo camino a nuevas metodologías para casi todo tipo de industria. El presente libro ofrece una visión panorámica del uso de la nanotecnología en el ámbito de la energía, mostrando el estado actual de innovación en la producción, alma-

cenamiento y el uso eficiente de la energía.

La obra consta de 18 capítulos agrupados en tres partes. La primera sobre la producción sustentable de energía presenta una discusión general sobre el rol actual y el potencial futuro de la nanotecnología en la producción de energía, sobre la nanotecnología en el desarrollo de dispositivos fotoelectroquímicos y en la conversión termoeléctrica de energía; también revisa los efectos piezoeléctricos y piezotrónicos en la conversión y cosecha de energía, las aplicaciones base grafeno para la producción y almacenamiento de energía, los nanomateriales para celdas de combustible, la nanocatálisis para la síntesis Fischer-Tropsch de hierro; y la contribución de la nanotecnología en la producción de hidrógeno. La segunda parte se avoca al almacenamiento eficiente de energía, en especial en el potencial de materiales nanoestructurados para el almacenamiento de hidrógeno, los beneficios de los nanomateriales en el almacenamiento electroquímico de energía, incluyendo los nanomateriales base carbono, y las nanotecnologías como facilitadoras de superconductores de alto rendimiento para aplicaciones en energía. La parte tres sobre energía sustentable, revisa la nanofabricación verde como una aproximación no convencional para el uso eficiente de energía, la nanocatálisis para la producción de combustibles, incluyendo los fósiles, la catálisis a partir de la funcionalización de superficies nanoporosas para aplicaciones en biocombustibles, el uso de nanotecnología para la captura de dióxido de carbono, los dispositivos orgánicos nanoestructurados emisores de luz y los electrocrómicos para edificios eficientes en el uso de energía.

Energy efficiency and renewable energy through nanotechnology

Ling Zang
Springer
2011



Como reflejo del rápido crecimiento de la investigación en nanotecnología y el posible impacto de la creciente crisis energética, el presente libro ofrece una cobertura completa de la investigación de vanguardia en nanociencia y nanotecnología en el campo de la energía, en especial de aquellas aplicaciones que tienen como objetivo mejorar la eficiencia energética y la generación de energía renovable. Consta de cinco secciones: generación de electricidad vía celdas solares orgánicas e inorgánicas; generación de electricidad vía celdas de combustible y materiales piezoeléctricos; generación de combustibles limpios y la remediación ambiental con luz solar; almacenamiento de energía; y eficiencia y ahorro de energía.

La obra correlaciona la nanotecnología con temas de energía de una manera general e integral, lo cual permite que ésta no sólo sea adecuada como referencia para la investigación, sino también como para el público en general no-experto. Es útil para la política energética, para el desarrollo de la investigación en energía, y para la educación en nanotecnología y su aplicación a los problemas relacionados con la energía. También puede ser utilizado como libro de texto para cursos de pregrado y posgrado.

El oficio científico

Sofía Liberman y Kurt Bernardo Wolf
ADN Editores / Academia Mexicana de Ciencias de Morelos
2015

La obra invita al lector a conocer el trabajo de los científicos, a cómo se genera conocimiento. Se abre planteando la estructura y el método científico donde se da cuenta de los ciclos de la comunicación científica. Desde ahí se hace una revisión de lo que los autores

denominan como “viajes de la ciencia”, pasando de la revisión del cero y el infinito a las propiedades de la luz. A continuación se analizan los denominados “idiomas de la ciencia”, en particular la escritura matemática, para luego plantear cuestiones relativas a la comunicación, el debate, la colaboración y la coautoría. También se describe y critica los excesos de la denominada “cienciometría” avocada a medir la “importancia” de un científico y su producción (usualmente con base en citas). Se cierra con una reflexión

sobre la relación entre las creencias y la ciencia, y en torno a la personalidad científica y los estereotipos creados.

Para los autores, el científico está sujeto a reglas institucionales, a interactuar organizadamente con colegas y a exponerse a la evaluación constante de su trabajo, fruto del conocimiento e intuición. Además, agregan, debe adquirir las habilidades tácitas que sólo trabajando se aprenden. Como ser humano, el oficiente de la ciencia se maravilla con la simetría y la parsimonia de las leyes que abstraen del Cosmos, puede enorgullecerse con la historia de su quehacer y puede formular preguntas que tal vez sabe que no podrá contestar. La ciencia, para los autores, está enfocada en buscar el porqué de las cosas y el para qué.

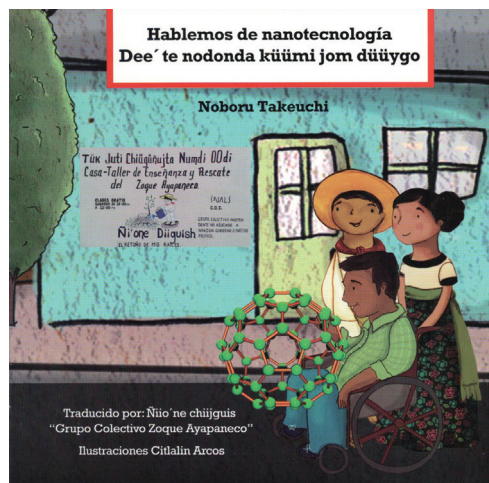
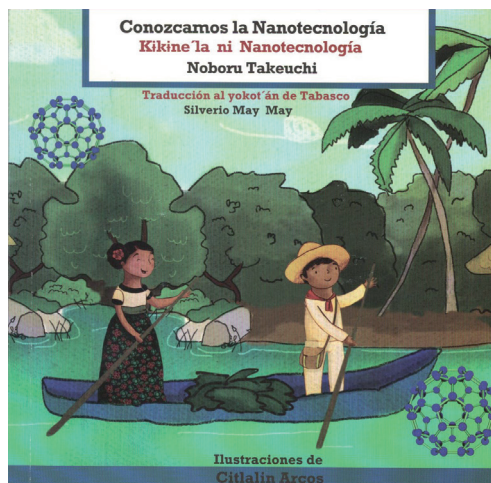
Liberman es experta en psicología de la ciencia y Wolf en ciencias físicas por lo que el libro es ciertamente un ejercicio, en sí mismo, de multi e interdisciplina.



Libros de divulgación de la nanociencia y la nanotecnología para niños en lenguas indígenas publicados en 2015

Noboru Takeuchi

Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM



- 24 al 29 de enero de 2016

2nd Sustainable Nanotechnology School

University Ca'Foscari. Venecia, Italia

<<http://www.sun-fp7.eu/events/upcoming-events/2nd-nanoschool/>>



Sustainable Nanotechnologies Project

- 7 al 11 de febrero de 2016

International Conference on Nanoscience and Nanotechnology

National Convention Centre. Canberra, Australia

<<http://www.ausnano.net/iconn2016/>>



- 5 al 8 de marzo de 2016

Functional Oxide Thin Films for Advanced Energy and Information Technology Conference

Fiesta Americana Condesa. Cancún, Q.R., México

<<http://www.fusion-conferences.com/conference42.php>>



- ▶ 6 al 8 de abril de 2016
7th Internacional Congress. Nanotechnology in Biology & Medicine
Danube University Krem, Krems, Austria
<<http://www.bionanomed.at>>



- ▶ 27 al 29 de junio de 2016
Functional Integrated nanoSystems
University of Graz. Graz, Austria
<<http://www.nanodis.net>>



- ▶ 27 al 29 de julio de 2016
NANO ENERGY – 2016
**International Conference on Nanotechnology,
Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications**
Universidad de Liverpool. Liverpool, Inglaterra
<<http://www.nanoenergy.co.uk>>

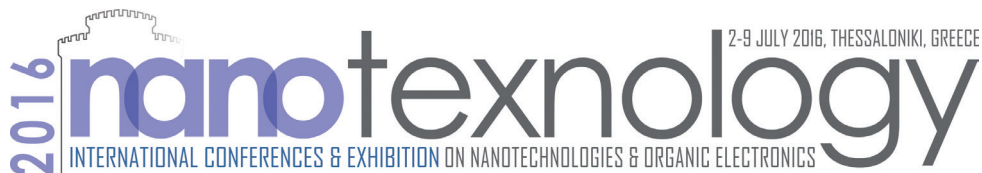


- ▶ 2 al 9 de julio de 2016

**Nanotexnology 2016 – International Conferences & Exhibition
on Nanotechnologies & Organic Electronics**

Thessaloniki, Grecia

<<http://www.nanotexnology.com>>



- ▶ 25 al 27 de julio de 2016

**7th International Conference on Advanced Nanomaterials
2nd International Conference on Graphene Technology
1st International Conference on Spintronics Materials**

Universidade de Aveiro, Portugal

<<http://www.anm2016.com>>



INSTRUCTIVO PARA AUTORES

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología invita a enviar colaboraciones para su siguiente número. Éstas deben tener el objetivo de diseminar los avances y resultados del quehacer científico y humanístico en las áreas de la nanociencia y la nanotecnología por medio de artículos de divulgación escritos en español. Esta publicación está dirigida tanto a profesionistas como a estudiantes interesados en aumentar sus conocimientos sobre la nanociencia y la nanotecnología. La revista está organizada en las siguientes secciones:

Cartas de los lectores

Cartas con sugerencias, comentarios o críticas sobre artículos aparecidos en números anteriores de la revista.

Noticias

Notas breves que expliquen descubrimientos científicos, actos académicos, reconocimientos importantes otorgados.

Artículos

Artículos de divulgación sobre aspectos científicos y tecnológicos, politicoeconómicos, éticos, sociales y ambientales de la nanociencia y la nanotecnología. Deben plantear aspectos actuales y brindar la información necesaria para que un lector no especializado en el tema lo pueda entender. Se deberá hacer hincapié en las contribuciones de los autores y mantener una alta calidad de contenido y análisis. (Deberán iniciar con el resumen y palabras clave en español seguidos del respectivo *abstract* y *keywords* en inglés).

Reseñas de libros

Reseñas sobre libros publicados recientemente en el área de nanociencia y nanotecnología.

Imágenes

Se publicarán las mejores fotos o ilustraciones en nanociencia y nanotecnología, las cuales serán escogidas por el comité editorial.

MECANISMO EDITORIAL

I. Toda contribución deberá ser original (no haber sido remitida para su publicación en otra revista) y será sometida a arbitraje por expertos en la materia externos a las entidades editoras. Los criterios que se aplicarán para decidir sobre la publicación del manuscrito serán la calidad científica del trabajo, la precisión de la información, el interés general del tema y el lenguaje claro y comprensible utilizado en la redacción. Los trabajos aceptados serán revisados por un editor de estilo. La versión final del artículo deberá ser aprobada por el autor, sólo en caso de haber cambios sustanciales.

Los artículos deberán ser enviados por correo electrónico a: mundonanounam@gmail.com

II. Los manuscritos cumplirán con los siguientes lineamientos:

- Estos escritos en Microsoft Word, en página tamaño carta, y tipografía Times New Roman en 12 puntos, a espacio y medio. Tamaño máximo de las contribuciones: noticias, una página; cartas de los lectores, dos páginas; reseñas de libros, tres páginas; artículos completos, quince páginas.
- En la primera página deberá aparecer el título del artículo, el cual deberá ser corto y atractivo; el nombre del autor o autores; el de sus instituciones de adscripción con las direcciones postales y electrónicas, así como los números telefónicos. Indicar el autor para dirigir correspondencia.
- Enviar un breve anexo que contenga: resumen del artículo, importancia de su divulgación y un resumen curricular de cada autor que incluya: nombre, grado académico o experiencia profesional, número de publicaciones, distinciones y proyectos más relevantes.
- Las referencias, destinadas a ampliar la información que se proporciona al lector deberán ser citadas en el texto. Las fichas bibliográficas correspondientes serán agrupadas al final del artículo, en orden alfabético. Ejemplos:
 - Artículos en revistas (no se abrevien los títulos ni de los artículos ni de las revistas):
N. Takeuchi, N. (1998). Cálculos de primeros principios: un método alternativo para el estudio de materiales. *Ciencia y Desarrollo*, vol. 26, núm. 142, 18.
 - Libros:
Delgado, G. C. (2008). *Guerra por lo invisible: negocio, implicaciones y riesgos de la nanotecnología*. CEIICH, UNAM. México.
 - Internet:
[NobelPrice.org](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html). (2007). The Nobel Prize in Physics 1986. En: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html>.
 - En el cuerpo del texto, las referencias deberán ir como en el siguiente ejemplo:
“...y a los lenguajes comunes propuestos (Amozurrutia, 2008a) como la epistemología...”
Si son varios autores, la referencia en el cuerpo del texto irá:
(García-Sánchez *et al.*, 2005; Smith, 2000).
 - Las notas serán sólo explicativas, o para ampliar cierta información.
- Se recomienda la inclusión de gráficas y figuras. Éstas deberán ser enviadas por correo electrónico, en un archivo separado al del texto, en formatos tif o jpg, con un mínimo de resolución de 300 píxeles por pulgada, y estar acompañadas por su respectiva explicación o título y fuente.

