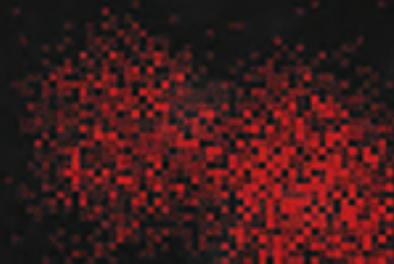
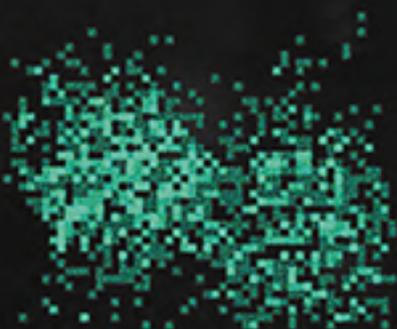


- Microscopía y nanomateriales
- Filosofía de las nanociencias
- Catalizadores, nanoemulsiones y nanoencapsulados



Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología

Vol. 12, No. 23, julio–diciembre 2019

www.mundonano.unam.mx

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Enrique Graue Wiechers
Rector
Leonardo Lomelí Vanegas
Secretario General

Guadalupe Valencia García
Coordinadora de Humanidades
William Henry Lee Alardín
Coordinador de la Investigación Científica
Juan Manuel Romero Ortega
Coordinador de Innovación y Desarrollo

Rodolfo Zanella Specia
Director ICAT
Mauricio Sánchez Menchero
Director CEIICH
Fernando Rojas Iñiguez
Director CNYN

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

Editor en jefe

Rodolfo Zanella Specia • <https://orcid.org/0000-0002-2118-5898> • rodolfo.zanella@icat.unam.mx

Editores

Gian Carlo Delgado Ramos • <https://orcid.org/0000-0001-6851-9309> • giandelgado@unam.mx

Leonel Cota Araiza • leonel@cnyun.unam.mx

Editor asociado

Mario Rogelio López Torres • mrlt@unam.mx

COMITÉ CIENTÍFICO

María Elena Álvarez-Buyllá
<https://orcid.org/0000-0002-7938-6473>
• eabuylla@gmail.com
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Rodolfo Omar Arellano Aguilar
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Simone Arnaldi
• simonearnaldi@gmail.com
Universidad de Padova, Italia

Sergio Fuentes Moyado
• fuentes@cnyun.unam.mx
<https://orcid.org/0000-0002-9843-408X>
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Jesús González Hernández
• jesus.gonzalez@cidesi.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0002-6906-5465>
Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, México

Emmanuel Haro Poniatowski
• haro@xanum.uam.mx
Universidad Autónoma Metropolitana, México

Isaac Hernández Calderón
<https://orcid.org/0000-0002-7606-4807>
• Isaac.Hernandez@fis.cinvestav.mx
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, México

Catherine Louis
Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, Francia

Eugenio R. Méndez Méndez
<https://orcid.org/0000-0002-7042-8622>
• emendez@cicese.mx

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, México
Luis Mochán Backal

<https://orcid.org/0000-0003-0418-5375>
• mochan@em.fis.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México, México

José Saniger Blesa
<https://orcid.org/0000-0001-8024-2541>
• jose.saniger@ccadet.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Pedro Serena Domingo
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España
Roger Strand
<https://orcid.org/0000-0001-6159-1586>

• roger.strand@svt.uib.no
Universidad de Bergen, Noruega

Julia Tagüeña Parga
• jtp@ier.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Sergio Ulloa
<https://orcid.org/0000-0002-3091-4984>
• ulloa@ohio.edu

Universidad de Ohio, Estados Unidos
Fern Wickson
<https://orcid.org/0000-0002-2841-4155>

Genøk Center for Biosafety, Noruega
Miguel José Yacamán
<https://orcid.org/0000-0001-5124-7116>
• miguel.yacamán@utsa.edu
Universidad de Texas en Austin, Estados Unidos

COMITÉ EDITORIAL

Norma Blazquez Graf
• blazquez@unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Ricardo Castaño
Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Colombia

Gabriela Alicia Díaz Guerrero
<https://orcid.org/0000-0003-2160-2732>
• diaz@fisica.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México, México

Roberto Escudero Derat
• escu@unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Ruben J. Lazos Martínez
• rlazos@cenam.mx
Centro Nacional de Metrología, México

Louis Lemkow
• Louis.Lemkow@uab.es
Universidad Autónoma de Barcelona, España

Sofía Liberman Shkolnikoff
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Paulo Martins
• marpaulo@ipt.br
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil

Aquiles Negrete Yankelevich
• aqny@unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Gerko Oskam
Instituto Politécnico Nacional, México
Fernando Rojas Iñiguez
• frojas@cnyun.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México, México

Noboru Takeuchi Tan
• takeuchi@cnyun.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Joaquín Tutor Sánchez
Universidad Pontificia Comillas, España

Isauro Uribe Pineda • isauribe@unam.mx
Editor técnico

Concepción Alida Casale Núñez
Cuidado de la edición



Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, Vol. 12, Núm. 23, julio-diciembre 2019, es una publicación semestral, en versión electrónica, editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México, a través del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) y el Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades (CEIICH), Torre II de Humanidades 4º piso, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México. <http://www.mundonano.unam.mx>, mundonanounam@gmail.com. Editores responsables: Gian Carlo Delgado

Ramos y Mario Rogelio López Torres. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo Núm. 04-2015-06251222500-203, otorgado por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISSN 2448-5691. Responsable de la última actualización de este número: Isauro Uribe Pineda, CEIICH-UNAM. Fecha de la última actualización: 4 de junio de 2019.

Servicios que indexan a Mundo Nano: DOAJ, Latindex, REDIB, Conacyt, SciELO-México.

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.



Atribución-NoComercial (CC BY-NC 4.0 Internacional)

CONTENIDO / CONTENTS

Vol. 12, Núm. 23, julio–diciembre 2019 / doi: <http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2019.23>

1e-2e EDITORIAL / EDITORIAL

ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN

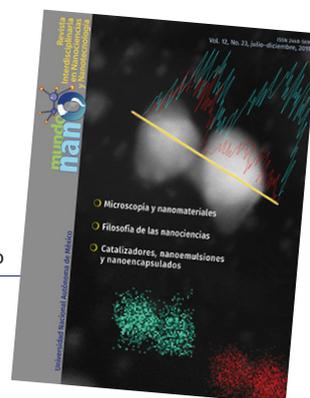
- 1e-9e **¿Nanomateriales o nanopartículas? Desafíos de la ontología del dominio nano**
Alfio Zambon, Mariana Córdoba, Olimpia Lombardi
- 1e-15e **Estudios de las condiciones óptimas para maximizar estabilidad física y oxidativa de un ingrediente vitamínico nanoencapsulado**
Laura Saldivar Tanaka
- 1e-12e **Obtención de nanoemulsiones utilizando saponinas de quillay como sustituto de un surfactante sintético**
Natalia Andrea Riquelme Hinojosa, Carla Andrea Arancibia Aguilar
- 1e-21e **Síntesis de catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO₂ y su aplicación en la reacción de oxidación de CO**
Eduardo Camarillo Abad, Rafael Blome Fernández, Pablo Iván Castellanos Andrade, Jessica Campos Campos Delgado

ARTÍCULOS DE REVISIÓN

- 1e-25e **De los micrómetros a los picómetros: evolución de las técnicas de microscopía para el estudio de nanomateriales**
Margarita Rivera Hernandez, Jesús Arenas-Alatorre
- 1e-21e **La nanotecnología y su aplicación en alimentos**
Gonzalo Adrian Ojeda, Adriana Maria Arias Gorman, Sonia Cecilia Sgroppo
- 1e-6e **POLÍTICA EDITORIAL**

Diseño de portada: Angeles Alegre Schettino

Correspondencia: Revista *Mundo Nano*,
Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades,
Torre II de Humanidades 5º piso, Ciudad Universitaria,
Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México.
Correo-e: mundonano@unam.mx



Editorial

Editorial

Con el presente número, compuesto por seis trabajos, cerramos 2019. Los dos números del año suman 10 artículos de investigación y 2 de revisión. Para dichos números se recibieron un total de 15 trabajos de los cuales, dos fueron rechazados y uno retirado por los autores. La revista contó con cinco aportes internacionales, cuatro de los cuales corresponden al presente número. La internacionalización de la revista se observa con la participación de autores de Argentina, Chile, España y Uruguay. Mundo Nano también ha avanzado en el proceso de indexación, consolidando su presencia en DOAJ, Latindex y REDIB.

Los temas tratados en 2019 son variados y han sido abordados desde diferentes aproximaciones, desde aspectos relacionados a la microscopía, la síntesis de nanopartículas y nanomateriales, el nanocapsulamiento, y las aplicaciones nanotecnológicas en la odontología y la industria de alimentos, hasta cuestiones sobre la filosofía y la educación de las nanociencias, así como la regulación de las nanotecnologías.

En este número Zambon, Córdoba y Lombardi plantean algunos problemas filosóficos que surgen en las nanociencias a partir de retomar ciertas discusiones provenientes de la filosofía de la química. En particular sugieren que más allá de enfocarse en el tamaño, también es relevante dar cuenta de la naturaleza ontológica de los objetos a tal dimensión. Por su parte Mujica, Matiacevich y Bustos evalúan el efecto de distintos materiales de pared, caseinato de sodio y un almidón modificado, sobre la estabilidad física y oxidativa de nanoemulsiones con vitamina E, demostrando que el proceso de liofilización empleado mejora la estabilidad oxidativa.

Riquelme y Arancibia exploran la obtención de nanoemulsiones usando saponinas del quillay como sustituto de un surfactante sintético, ello con el fin de apoyar el desarrollo de alimentos más saludables que puedan mejorar la biodisponibilidad de compuestos bioactivos. El trabajo de las autoras revela que las saponinas del quillay muestran estabilidad física y oxidativa pero son menos eficiente en la obtención de tamaños de partícula a escala nanométrica.

Maturano-Rojas y Zanella presentan avances en la síntesis de catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO₂ mediante depósito precipitación con urea a través de dos procedimientos, el depósito secuencial y el co-depósito. El trabajo hace aportes en términos del estudio de la influencia de la metodología empleada en la síntesis, selección de precursores y condiciones de activación en su comportamiento catalítico.

Rivera y Arenas-Alatorre, ofrecen una revisión de las técnicas de microscopía para el estudio de nanomateriales, dando cuenta no sólo del avance de

los valores alcanzados hasta las decenas de picómetros, sino también de los avances en el entendimiento de los fenómenos de interacción y las propiedades fisicoquímicas a escalas atómicas y moleculares. Los autores se enfocan en las técnicas de microscopía electrónica y de sonda de barrido, haciendo mención de su potencial en la modificación de superficies a ultra alta resolución, dígame nanolitografía o nanomanipulación.

Finalmente, Ojeda, Arias y Sgroppo ofrecen una revisión del potencial de la nanotecnología en el sector alimentario, haciendo hincapié en los nanoobjetos de uso potencial y ofreciendo una revisión panorámica de distintos estudios llevados a cabo y sus aplicaciones en la mencionada industria.

En números futuros dedicaremos espacio para develar el estado del arte de la nanofotónica y la microscopía, pero también en el avance de las nanociencias y la nanotecnología en Brasil y otras latitudes de Iberoamérica. Hacemos un llamado para el envío de artículos científicos y de revisión en esos temas, ello, desde luego, sin dejar de estar abiertos a otros, incluyendo los aspectos económicos, sociales, éticos, legales y ambientales de las nanociencias y la nanotecnología.

¿Nanomateriales o nanopartículas? Desafíos de la ontología del dominio nano*

Nanomaterials or nanoparticles? Challenges of the nano domain ontology

Alfio Zambon,** Mariana Córdoba*** y Olimpia Lombardi***, 1

ABSTRACT: The aim of this article is to formulate some philosophical problems resulting from the analysis of the field of nanosciences, taking certain discussions coming from the philosophy of chemistry as the departing point. Many problems, usually approached to in their epistemological dimension in the philosophy of science, are endowed with a relevant ontological dimension that should not be disregarded. On the basis of this belief, we are particularly interested in the problems related to the ontology of nanosciences, specifically: Of what kind of entities is the nanoworld populated? Which is the nature of those entities? How can this domain be characterized and understood? With this purpose, we will analyze how nanomaterials or nanoparticles can be characterized and what place these entities occupy in the chemical world. In particular, we will argue that, in the level of nano-chemistry, the ontological categories of individual and stuff are not adequate, and a new category is required, whose intermediate nature is manifested in language: we use the term 'nanoparticles' when we think in individuals, whereas we talk of 'nanomaterials' when we think in stuff.

KEYWORDS: nanoparticles, nanomaterials, individuals, stuff, ontology.

RESUMEN: En este artículo nos proponemos dejar planteados algunos problemas filosóficos que surgen del análisis del campo de las nanociencias, partiendo de ciertas discusiones provenientes de la filosofía de la química. Muchos problemas, que suelen abordarse solo en su dimensión epistemológica en la filosofía de las ciencias, presentan una importante dimensión ontológica que no debe desatenderse. Sobre la base de esta convicción, nos interesa especialmente abordar problemas relativos a la ontología de las nanociencias, en particular: ¿de qué tipo de entidades está poblado el nanomundo?, ¿cuál es la naturaleza de dichas entidades?, ¿cómo puede caracterizarse y comprenderse este dominio? Con este propósito, analizaremos de qué modo pueden caracterizarse los nanomateriales o nanopartículas y cuál es el lugar que estas entidades ocupan en el mundo químico. En particular, se argumentará que al nivel de la nanoquímica las categorías ontológicas de individuo y de materia no son adecuadas, y se requiere una nueva categoría, cuya naturaleza intermedia se manifiesta en el lenguaje: usamos el término 'nanopartículas' cuando pensamos en individuos, mientras que hablamos de 'nanomateriales' cuando pensamos en materia.

Recibido: 13 de octubre de 2018.

Aceptado: 5 de diciembre de 2018.

* Deseamos agradecer la invitación a participar en el encuentro Segunda Jornada Nacional y Primera Regional de Bio-Nanotecnología, realizado en la Universidad Nacional de Quilmes, los días 4 y 5 de octubre de 2018. El presente trabajo se basa en la ponencia presentada en dicho encuentro.

** Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.

*** CONICET, Universidad de Buenos Aires; Argentina.

Correos electrónicos: alfiozambon@gmail.com; mariana.cordoba.revah@gmail.com

¹ Autora de correspondencia: olimpiafilo@gmail.com



PALABRAS CLAVE: nanopartículas, nanomateriales, individuos, materia, ontología.

Introducción

La filosofía de la química es una disciplina joven, que ha sabido reformular y reinterpretar muchos problemas filosóficos tradicionales y muchos debates clásicos. Especialmente, esta disciplina se ha preguntado cuál es el estatuto epistemológico de la química en relación con la física, rediscutiendo argumentos clásicos y proponiendo nuevas miradas respecto de la posibilidad de la reducción de la química a la física, la emergencia y la superveniencia.

En este trabajo nos proponemos dejar planteados algunos problemas filosóficos surgidos del análisis del campo de las nanociencias, partiendo de ciertas discusiones provenientes de la filosofía de la química. Muchos problemas que suelen abordarse solo en su dimensión epistemológica en la filosofía de las ciencias presentan una importante dimensión ontológica que no debe desatenderse. Sobre la base de esta convicción, nos interesa especialmente abordar problemas relativos a la ontología de las nanociencias, en particular: ¿de qué tipo de entidades está poblado el “nanomundo”, ¿cuál es la naturaleza de dichas entidades?, ¿cómo puede caracterizarse y comprenderse este dominio? Con este propósito, analizaremos de qué modo pueden caracterizarse los nanomateriales o nanopartículas y cuál es el lugar que estas entidades ocupan en el mundo químico.

¿Qué se entiende por categoría ontológica?

En la filosofía de la química se ha debatido recientemente acerca del estatus ontológico de los ítems propios de la disciplina química (Ruthenberg y van Brakel, 2008; Lewowicz y Lombardi, 2013). En este marco, se ha discutido acerca de qué *categoría ontológica* puede resultar más apropiada para comprender las entidades químicas. Antes de ingresar en este debate, es necesario aclarar qué se entiende, en este contexto, por ‘categoría ontológica’.

Adoptaremos la tradicional idea filosófica de que las categorías ontológicas son responsables de estructurar la realidad en tanto la configuran y constituyen imponiéndole determinada forma. También de las categorías ontológicas depende cómo usamos el lenguaje, cómo percibimos y conocemos los ítems que habitan el mundo (Lewowicz y Lombardi, 2013). Las categorías ontológicas no son propiedades, no deben confundirse con *taxa*, ni son conceptos de clase. Las categorías ontológicas son anteriores a las *taxa* y a los conceptos de clase, tanto en un sentido lógico como en un sentido ontológico. El rol de las *taxa* y conceptos de clases es clasificar individuos, de manera que su utilización presupone la adopción de una ontología habitada por individuos. Pero las categorías ontológicas son las responsables de determinar qué tipos de cosas habitan el mundo, es decir, por qué tipo de ítems está constituida la realidad, por ejemplo, si la realidad consta de individuos

con propiedades, si solo hay propiedades, eventos, procesos, por citar algunos.

Las categorías ontológicas determinan cuál es la estructura de cada dominio científico, en tanto imponen una determinada forma a lo real. De este modo, los items de un dominio dado pueden ser capturados por las categorías formales de un lenguaje, en tanto el lenguaje está, asimismo, organizado, estructurado por aquellas mismas categorías. Por ejemplo, una ontología estructurada con las categorías aristotélicas de sustancia y atributos (esenciales y accidentales) es recogida por enunciados en los que es posible distinguir el sujeto de predicación de las predicaciones. Si prestamos atención al rol determinante de las categorías ontológicas, podemos comprender la posibilidad de que exista un discurso significativo sobre un determinado dominio científico y, en consecuencia, la posibilidad de realizar inferencias exitosas respecto de lo que ocurre en él.

Individuos versus *stuff*

Joachim Schummer establece una interesante distinción entre lo que denomina la *perspectiva de la forma* y lo que llama la *perspectiva de la materia* (Schummer, 2008). De acuerdo con la perspectiva de la forma, el mundo es comprensible según una metafísica matematizable; se apela a las propiedades geométricas espaciales para describir los cuerpos. Por el contrario, la perspectiva de la materia se interesa por la composición de los cuerpos, por los materiales particulares de los cuales los cuerpos están compuestos. Ahora bien, el problema de la ontología de la química puede ser pensado no solo a partir de la distinción entre *perspectivas epistémicas* contrapuestas, sino entre categorías ontológicas diferentes (Lewowicz y Lombardi, 2013). De acuerdo con esta última mirada, la ontología de la física es una ontología de individuos y propiedades, mientras la ontología de la química es una ontología de *stuff*.² Para comprender esta distinción entre dos ontologías, es necesario tener en cuenta que aquí asumimos que dos ontologías son diferentes en tanto son resultado de —en tanto están constituidas por— diferentes categorías ontológicas.

Nos referimos, entonces, por un lado, a una ontología de individuos con propiedades y, por otro, a una ontología de *stuff*, en tanto individuo y materia (*stuff*) son dos categorías ontológicas distintas.

Individuos

¿Cómo ha caracterizado la filosofía contemporánea la categoría ontológica de individuo? Para que existan individuos debe existir un principio de individuación que permita distinguir cualquier individuo de cualquier otro indi-

² El término *stuff* en el presente trabajo será utilizado en inglés o en ocasiones será traducido por 'materia'. Qué entendemos por *stuff* será elucidado en lo que sigue.

viduo (French y Krause, 2006). En general, el principio de individuación se identifica con (o implica) la posición espacio-temporal. Las propiedades espacio-temporales juegan un papel fundamental en la individualidad, porque dos individuos no pueden ocupar al mismo tiempo la misma ubicación espacial (impenetrabilidad).

El compromiso con la existencia de individuos implica la aceptación de una ontología de individuos y propiedades. En la filosofía occidental, los individuos se conciben como el sustrato en el que las propiedades inhiere y como aquello que confiere unidad a la multiplicidad de las propiedades. A su vez, las propiedades son o bien esenciales (las propiedades responsables de que el individuo pueda ser re-identificado a través del tiempo a pesar de los cambios de propiedades que sufre), y accidentales (aquellas que pueden cambiar en el transcurso del tiempo).

Se afirma que un individuo es una entidad ‘completa’ porque es indivisible. Esto significa que o bien no puede ser dividida o bien, si puede serlo, de la división resultan individuos diferentes del individuo original. A su vez, el individuo obedece a la categoría kantiana de cantidad (unidad-pluralidad), de modo que los individuos o bien son uno (cada individuo), o bien son muchos, es decir, una pluralidad de individuos. Dado un grupo de individuos, estos pueden ser contados, porque tienen su propia individualidad y se los puede volver a identificar dentro del grupo. Cuando los individuos son agrupados de acuerdo con sus propiedades —cuando son clasificados— las agrupaciones resultantes son clases, algunas de las cuales se consideran naturales.

Dado que las categorías son responsables de la estructura tanto de la realidad como del lenguaje, la categoría de individuo tiene un correlato lingüístico en los términos singulares y en los sujetos lógicos de las proposiciones (Strawson, 1959; Tugendhat, 1982). La ontología de individuos y propiedades es la que subyace a la mayoría de los lenguajes cotidianos, y también a la mayor parte de los sistemas lógicos. La perspectiva de un mundo de individuos y propiedades es la visión dominante en el pensamiento filosófico tradicional de occidente.

Stuff

La ontología de la macro-química, en cambio, se entiende mejor como una ontología de *stuff* (materia). Como señalan Klaus Ruthenberg y Jaap van Brakel (2008), las sustancias químicas son *stuff*. Pero la categoría de *stuff* no resulta tan clara pues, como sostiene Schummer, no existe una fuerte tradición científica para ayudarnos a comprenderla. Para caracterizarla, resulta claro compararla con la categoría de individuo. Al igual que en el caso de los individuos, debe existir un principio que distinga un *stuff* de otros, pero dicho principio nada tiene que ver con el espacio y el tiempo. Sin embargo, porciones de *stuff* existen en el espacio y en el tiempo (una porción de agua puede ubicarse espacio-temporalmente, por ejemplo, ahora, en mi vaso). A diferencia de los individuos, una porción de *stuff* puede dividirse en porciones del mismo *stuff*,

pero una materia en particular no es una mera adición de sus porciones. Un *stuff* es uno y múltiple; por ejemplo, una única sustancia química constituye una unidad, pero a la vez es múltiple en la medida en que posee múltiples manifestaciones bajo la forma de porciones del mismo *stuff*.

Sin embargo, los agregados de porciones de *stuff* no se comportan como lo hacen las agrupaciones o clases de individuos. Por un lado, dado un agregado de porciones de *stuff*, tales porciones no pueden ser reidentificadas en el agregado: una vez que el agregado se ha formado, no puede decirse que esta es una de las porciones y aquella, la otra; por ejemplo, una vez que se han mezclado dos porciones de agua en un recipiente, no se las puede reidentificar en la mezcla. Por otro lado, y como consecuencia de lo anterior, dado un agregado de porciones de *stuff*, estas no pueden ser contadas en el agregado: el agregado de dos porciones de un cierto *stuff* *X* no equivale a “dos *X*”, sino a “más *X*”; si agrego una porción de agua a otra porción de agua, no tengo “dos aguas” ni puedo contar las dos porciones de agua en el agregado.

Esta perspectiva, que parte de la distinción entre individuos y *stuff*, desde un punto de vista ontológico, es muy útil para abordar ciertos problemas filosóficos que surgen de la consideración de las disciplinas científicas. Insistimos en que debe tenerse en cuenta que esta perspectiva no refiere a dos enfoques epistémicos diferentes, sino a dos categorías ontológicas distintas. Individuos y *stuff* son dos categorías ontológicas básicas, responsables de la estructura fundamental del mundo físico y del mundo macroquímico, respectivamente.

La posición intermedia del dominio nano

Lucía Lewowicz y Olimpia Lombardi (2013) sostienen que, así como la física se ocupa de individuos con propiedades, la química se ocupa de *stuff*. Ahora bien, el análisis de la ontología de la química como una ontología de materia o *stuff* es sumamente apropiado; sin embargo, en esta caracterización no hay lugar para los nanomateriales. La categoría ontológica de *stuff* es adecuada para comprender las sustancias químicas macroscópicas tradicionales, pero no resulta igualmente satisfactoria si pretendemos utilizarla para comprender el dominio nano. ¿Por qué? Los nanomateriales manifiestan propiedades químicas y físicas peculiares. Esas propiedades son muy interesantes no solo desde un punto de vista teórico, sino también en la aplicación a campos tan diferentes como el diseño de nuevos materiales, la electrónica, la síntesis de nuevos catalizadores o la creación de dispositivos de liberación de fármacos.

¿Qué categoría ontológica resulta adecuada para pensar la naturaleza de los nanomateriales? ¿Qué tipo de entidades son los nanomateriales? Cuando tenemos en cuenta los nanomateriales, las categorías de individuos y *stuff* se muestran problemáticas. Estas resultan insuficientes para concebir la naturaleza del nanomundo, pues los ítems que pueblan el nanomundo tienen

ciertas características propias de los individuos, pero también algunas propias de la materia.

Como los individuos, las nanopartículas pueden ser contadas; si se dividen, se obtienen nanopartículas de un tipo diferente al original, con diferentes propiedades ópticas, magnéticas y químicas, entre otras. Los ítems en el nivel nano pueden formar un agregado en el cual pueden ser re-identificados. Pero, al igual que ocurre con los materiales (o *stuff*), los ítems nano tienen una propiedad química específica, la reactividad. Los nanomateriales participan en reacciones químicas, como sustancias químicas, y en esas reacciones pierden su individualidad. A pesar de esto, no son *stuff* en el sentido tradicional de la macro-química, dado que las propiedades de los nanomateriales cambian con el tamaño de las nanopartículas, porque dependen de las características de su superficie externa. Además, las propiedades de los nanomateriales pueden ser muy diferentes de las de la sustancia macroscópica correspondiente (Córdoba y Zambon, 2017).

Por estos motivos, se ha postulado una tercera categoría para pensar en el mundo nanoquímico: la categoría de *nano-individuo* (Córdoba y Zambon, 2017). Esta categoría ontológica no surge de una síntesis conceptual entre el concepto de individuo físico y el concepto de materia química; no es un artificio matemático o químico creado exclusivamente para tratar algunos problemas. Se trata de un nuevo tipo de “individuos”, diferentes de las partículas individuales de la física, pero que tampoco pueden asimilarse a las sustancias químicas. De esta manera, podemos entender las peculiaridades del comportamiento químico de los nanomateriales, y concebir la nano-química como una genuina rama de la química, no como la combinación metodológica de la química macroscópica y molecular.

Los dominios de la química

Si prestamos atención a los nanomateriales, encontramos que no es posible concebir el dominio de la química como un único dominio (Córdoba, Labarca y Zambon, 2013; Zambon y Córdoba, 2017). De hecho, una sustancia química puede ser identificada por medio de sus propiedades macroscópicas o por medio de sus propiedades microscópicas. En este sentido, la macro-química y la micro-química son dos dominios diferentes. Pero si consideramos los nanomateriales, debemos añadir a esta imagen un tercer nivel, el de la *nano-química*, que constituye un estrato diferente en el dominio micro-químico (Zambon y Córdoba, 2017).

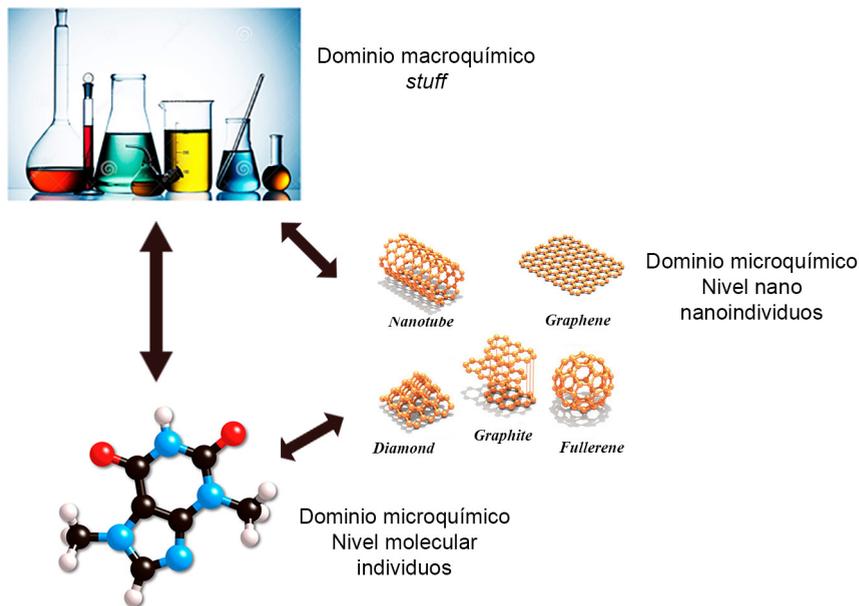
Caracterizaremos brevemente estos dominios y niveles. En el *macro-dominio* encontramos las sustancias que el químico manipula en el laboratorio y donde aparecen todas las propiedades físicas y químicas que se determinan experimentalmente (densidad, índice de difracción, características organolépticas, entre otras). Es el dominio de los materiales o *stuff*. En el *micro-dominio*, encontramos el nivel molecular, poblado por las estructuras químicas

utilizadas para describir los cambios que tienen lugar en las reacciones, y para explicar muchas características y propiedades de las sustancias químicas. En este nivel, las entidades poseen una entropía mínima: las estructuras más estables son las de mínima energía.

Tradicionalmente, este micro-dominio corresponde al estudio de los grupos funcionales, los isómeros conformacionales, las características de los enlaces, los efectos de resonancia e inductivos, etc., y está habitado por individuos en el sentido físico clásico: las moléculas, con sus propiedades estructurales definidas. Ahora bien, al *nivel molecular* en el micro-dominio es necesario agregar el *nano-nivel*, constituido por ítems con características únicas, muy diferentes de las propiedades físicas y químicas que la sustancia correspondiente presentaba en los otros niveles. Los nanomateriales resultan de la reducción de partículas de una sustancia química a la escala nanométrica: mientras que las sustancias en el dominio macro son continuas y homogéneas, en la nano-escala, los átomos y sus relaciones estructurales adquieren una importancia central.

Como señalamos, desde una perspectiva ontológica los nano-ítems no pueden ser caracterizados ni como *stuff* ni como individuos, sino como nano-individuos. Por lo tanto, en lugar de una imagen de química donde conviven solo dos niveles, surge una imagen con dos dominios (véase la figura 1).

FIGURA 1. El macro-dominio y el micro-dominio, pero con tres niveles, pues en el micro-dominio conviven el nivel molecular y el nivel nano, constituidos por categorías ontológicas diferentes.



Fuente: Elaboración de los autores.

En síntesis, las entidades del dominio de la macro-química se caracterizan ontológicamente como *stuff*; el dominio micro-químico se subdivide en el nivel molecular, poblado por moléculas individuales (individuos), y el nano nivel, habitado por nano-individuos, que son ítems con sus propias peculiaridades. De esta manera, si consideramos que la macro-química, la química molecular y la nano-química constituyen tres niveles diferentes, el nivel de la nano-química se puede caracterizar como un nivel de naturaleza “intermedia” dadas las características ontológicas de los ítems que lo habitan. Cabe destacar que esta suerte de naturaleza intermedia de los nanomateriales —entre individuos y *stuff*—, se manifiesta de manera clara en el lenguaje: usamos el término “nanopartículas” cuando pensamos en individuos, mientras que hablamos de “nanomateriales” cuando pensamos en *stuff*.

Consideraciones finales

El reduccionismo científico, que propugna la reducción de la química a la física —en particular, a la mecánica cuántica— supone que las leyes y conceptos del campo a ser reducido pueden ser completamente reemplazados por (deducidos y definidos a partir de) las leyes y conceptos del campo reductor. Pero debe advertirse que este supuesto de reducción suele adoptar implícitamente la convicción de que o bien los dominios reducido y reductor constituyen la misma ontología, o bien el dominio reducido no está poblado por entidades reales, sino por ítems aparentes o meramente fenoménicos. Este supuesto de carácter ontológico suele operar como fundamento y justificación de aquél, de carácter epistémico, acerca de la posibilidad de deducción de las leyes del dominio reducido a partir de las del dominio reductor.

Si aceptamos que la física se ocupa de individuos, mientras que la química se ocupa de *stuff*, ya no resulta tan sencillo asumir dichos compromisos reduccionistas. Si además consideramos que el dominio de la química es, a su vez, más complejo, dado que el nivel de la química molecular da lugar nuevamente a los individuos y el nano-nivel a entidades que hemos caracterizado como nano-individuos, la situación es todavía más desafiante.

La nanociencia generalmente se define en términos de una escala de longitud: se considera que es la ciencia que estudia las partículas entre 1 y 1000 nanómetros (Cao, 2004; Gago, 2010), que es el estudio de aquellas cosas que se encuentran a medio camino entre las escalas molecular y microscópica. Aquí nos hemos propuesto pensar la nanociencia de una manera diferente, no simplemente en términos del tamaño de los ítems estudiados, sino teniendo en cuenta la naturaleza ontológica de esos objetos.

Nuevos problemas surgen si comenzamos a analizar las nanociencias desde una perspectiva filosófica, y viejos problemas adquieren nuevas dimensiones y exigen una reformulación ¿Es posible hablar de reducción dentro de la química, entre dominios estructurados de acuerdo con diferentes categorías ontológicas? ¿Cuál es la relación que puede establecerse

entre la macro-química y la micro-química, si consideramos que esta última contiene dos niveles diferenciados?

Una perspectiva ontológica sobre aquello a lo que refieren las disciplinas científicas, especialmente la nanociencia, puede dar lugar a una nueva dimensión de los debates filosóficos tradicionales y abrir un nuevo panorama para analizar problemas estrictamente científicos, en general anclados en supuestos tradicionales. Nuestro trabajo se propone plantear las nuevas preguntas que se imponen para una filosofía de las nanociencias.

Referencias

- Cao, G. (2004). *Nanostructure and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Londres: Imperial College Press.
- Córdoba, M., Labarca, M. y Zambon, A. (2013). Acerca de la unicidad de la sustancia en química. *Revista Colombiana de Filosofía de la Ciencia*, 26: 167-180.
- Córdoba M. y Zambon, A. (2017). How to handle nanomaterials? The re-entry of individuals into the philosophy of chemistry. *Foundations of Chemistry*, 19: 185-196. <http://dx.doi.org/10.1007/s10698-017-9283-6>
- French, S. y Krause, D. (2006). *Identity in Physics: A Historical, Philosophical and Formal Analysis*. Oxford: Oxford University Press, Oxford.
- Gago, J. (2010). *Nanociencia y nanotecnología. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro*. Madrid: Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología.
- Lewowicz, L. y Lombardi, O. (2013). *Stuff versus individuals*. *Foundations of Chemistry*, 15: 65-77. <http://dx.doi.org/10.1007/s10698-012-9152-2>
- Ruthenberg, K. y van Brakel, J. (eds.) (2008). *Stuff. The Nature of Chemical Substances*. Würzburg: Königshauen & Neumann.
- Schummer, J. (2008). *Matter versus form, and beyond*. En K. Ruthenberg y J. van Brakel (eds.), *Stuff. The Nature of Chemical Substances*. Würzburg: Königshauen & Neumann, 3-18.
- Strawson, P. (1959). *Individuals. An Essay in Descriptive Metaphysics*. Londres: Methuen.
- Tugendhat, E. (1982). *Traditional and Analytical Philosophy: Lectures on the Philosophy of Language*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Zambon, A. y Córdoba, M. (2017). Nanomaterials and intertheoretical relations: macro and nanochemistry as emergent levels. *2017-Annual Meeting of the International Society for the Philosophy of Chemistry (ISPC)*, París.

Estudios de las condiciones óptimas para maximizar estabilidad física y oxidativa de un ingrediente vitamínico nanoencapsulado*

Studies of optimal conditions to maximize physical and oxidative stability of nanoencapsulated vitamin ingredient

Mujica-Álvarez, J.,** Matiacevich, S.,*** y Bustos, R.**

ABSTRACT: The aim of this work was to evaluate the effect of different wall materials, sodium caseinate (CS) and a modified starch Capsul® (CAP), on the physical and oxidative stability of nanoemulsions with vitamin E, to obtain a nanoencapsulated vitamin ingredient. An experimental Box-Behnken design was established, where three factors were analyzed: type of encapsulating agent (4% w/w CS/CAP/CAP+CS), surfactant concentration Tween 80 (1-2% w/w), and ultrasound time (1-3 min). The response variables were the size of nanocapsules, polydispersity index (PDI) and oxidative stability at 80, 110 and 140 °C, expressed as the induction period (PI). From the optimal conditions, the model was validated and the concentration of the encapsulating agent was increased to improve the physical stability of the nanoemulsion during storage (4 °C-72 h). These nanoemulsions were lyophilized and the PI was evaluated in comparison with free vitamin E and as a nanoemulsion. A particle size between 20-100 nm was obtained with a PDI<0.5 under all experimental conditions, confirming the obtaining of nanoemulsions with a monomodal size distribution. The lyophilization process improved the oxidative stability of the vitamin compared to the vitamin E nanoemulsion and the free vitamin E.

KEYWORDS: encapsulation, α -tocopherol, nanoemulsion, oxidative stability, physical stability, lyophilization.

RESUMEN: El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar el efecto de distintos materiales de pared, caseinato de sodio (CS) y un almidón modificado Capsul® (CAP), sobre la estabilidad física y oxidativa de nanoemulsiones con vitamina E, para obtener un ingrediente vitamínico nanoencapsulado. Se estableció un diseño experimental Box-Behnken, en donde se analizaron tres factores: tipo de agente encapsulante (4% p/p CS/CAP/CAP+CS), concentración de surfactante

Recibido: 4 de noviembre de 2018.

Aceptado: 18 de diciembre de 2018.

* Este trabajo de investigación fue financiado por el proyecto CEN-LEITAT-USACH, CORFO 13CEI2-21839. Se agradece, además, la participación y colaboración del Proyecto Fortalecimiento USA1799_MS172228 del Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Universidad de Santiago de Chile.

** Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química. Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Estación Central, Región Metropolitana, Chile.

*** Universidad de Santiago de Chile, Facultad Tecnológica, Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos.

Autora de correspondencia: silvia.matiacevich@usach.cl



Tween 80 (1-2% p/p), y tiempo de ultrasonido (1-3 min). Las variables de respuesta fueron el tamaño de nanocápsulas, índice de polidispersidad (PDI) y estabilidad oxidativa a 80, 110 y 140 °C, expresados como periodo de inducción (PI). A partir de las condiciones óptimas, se validó el modelo y se aumentó la concentración del agente encapsulante para mejorar la estabilidad física de las nanoemulsiones durante su almacenamiento (4 °C-72 h). Estas nanoemulsiones fueron liofilizadas y se les evaluó el PI en comparación con la vitamina E libre y en nanoemulsión. Se obtuvo un tamaño de partícula entre 20-100 nm con un PDI<0.5 en todas las condiciones experimentales, confirmando la obtención de nanoemulsiones con una distribución de tamaño monomodal. El proceso de liofilización mejoró la estabilidad oxidativa de la vitamina en comparación con la nanoemulsión de vitamina E y la vitamina E libre.

PALABRAS CLAVE: encapsulación, α -tocoferol, nanoemulsión, estabilidad oxidativa, estabilidad física, liofilización.

Introducción

La encapsulación es una tecnología ampliamente utilizada en la industria alimentaria para la protección de compuestos bioactivos que son sensibles a la luz, oxígeno, humedad, calor y otros agentes ambientales (Katouzian y Jafari, 2016). La emulsificación (aceite en agua) es una metodología de encapsulación donde un compuesto lipofílico de interés es protegido por interacción con un surfactante y/o agente encapsulante o material de pared, permitiendo preservarlo en el tiempo, especialmente cuando debe incorporarse en una matriz alimentaria (McClements, 2016; Ghani *et al.*, 2017). Particularmente, dentro de los compuestos de interés se encuentran las vitaminas lipofílicas como la vitamina E, pues posee propiedades antioxidantes que tienen un papel clave en el sistema inmune y procesos metabólicos (NIH, 2018). La encapsulación de vitaminas lipofílicas presenta ventajas tales como proteger el compuesto de factores ambientales, reducir su interacción con otras vitaminas y/o moléculas presentes en un alimento, mejorar su estabilidad y biodisponibilidad (por ejemplo, mediante la disminución del tamaño de gota), y liberación (Dasgupta y Ranjan, 2018; Katouzian y Jafari, 2016). Para ello, una de las técnicas de encapsulación más utilizada es la nano-emulsificación (tamaños de gotas <100 nm), donde los parámetros críticos en su estabilidad física son el tipo de agente encapsulante/surfactante utilizado, así como las condiciones de proceso para su formación mediante técnicas de alta energía, como la homogenización por ultrasonido. Este último genera la formación y el colapso de las gotas presentes en una emulsión mediante el fenómeno de cavitación acústica, dando origen a las nanoemulsiones (Leong *et al.*, 2016).

Dentro de los agentes encapsulantes más utilizados para compuestos lipofílicos están las proteínas y algunos almidones modificados. Esto por sus propiedades anfipáticas y/o emulsificantes. De estos compuestos destacan el caseinato de sodio, debido a su alta solubilidad y capacidad de homogenizarse en presencia de grasas o aceites (Rubio-Anaya y Guerrero-Beltrán, 2012), y el almidón modificado Capsul[®], el cual presenta excelentes propie-

dades emulsificantes, baja viscosidad y peso molecular, y actúa como barrera frente al oxígeno (Quirós-Sauceda *et al.*, 2014).

Si bien algunos materiales de pared poseen zonas tanto hidrofílicas e hidrofóbicas, es común la adición de agentes surfactantes para mejorar la formación y estabilidad de la emulsión. Estos corresponden a sustancias tensoactivas anfipáticas que normalmente se posicionan en la interfase compuesto activo-material de pared. También pueden actuar como emulsificantes. Sin embargo, su uso debe ser controlado ya que puede alterar las propiedades de la emulsión mediante la interacción con el material de pared o formación de micelas del mismo (McClements, 2016).

Para almacenar emulsiones y mejorar sus propiedades, se utiliza comúnmente la técnica de secado, obteniéndose así sólidos encapsulados y estables tanto física como microbiológicamente (Vidya *et al.*, 2015). Uno de los métodos para secado de emulsiones que en los últimos años ha ido ganando terreno es el proceso de liofilización, el cual se basa en la sublimación del disolvente y se divide en tres etapas: congelación, secado primario (etapa de sublimación) y secado secundario (etapa de desorción), obteniéndose así un producto final en formato polvo (Gómez-Cruz y Jiménez-Munguía, 2014).

La técnica de liofilización presenta un costo mayor en comparación con otros procesos, como, por ejemplo, el secado por atomización, pues demanda un alto consumo de energía y largo tiempo de procesamiento. Sin embargo, se ha probado que la liofilización permite eliminar el agua de nanoemulsiones y formar nanocápsulas manteniendo íntegra tanto su forma como su estructura (Gómez-Cruz y Jiménez-Munguía, 2014). Una gran ventaja de esta técnica es que sustancias que son susceptibles a oxidarse, como las vitaminas, quedan protegidas bajo condiciones de vacío durante el secado y pueden conservarse por largos periodos al removerse entre el 95 y el 99% del agua. Adicionalmente, existe baja o nula pérdida de sustancias químicas volátiles y los nutrientes sensibles al calor no se ven afectados por el proceso de secado (Nireesha *et al.*, 2013).

A partir de los antecedentes mencionados, el trabajo que se presenta a continuación tuvo como objetivo evaluar el efecto del uso de distintos materiales de pared (una proteína: caseinato de sodio, y un almidón modificado: Capsul®) sobre el tamaño de partícula, y la estabilidad física y oxidativa de nanoemulsiones con vitamina E (VE), para así obtener un ingrediente vitamínico en formato polvo que pueda ser incorporado en una matriz alimentaria.

Procedimiento experimental

Materiales

La vitamina E (DL- α -Tocopherol) y el surfactante no iónico *Tween* 80 fueron comprados en Sigma Aldrich (EEUU). Los agentes encapsulantes, caseinato de sodio (CS) y el almidón modificado Capsul® (CAP), fueron donados por Blumos (Chile) y Quimatic (Chile), respectivamente.



Preparación de nanoemulsiones

La fase acuosa (88% p/p) se preparó mediante la suspensión de los agentes encapsulantes (CS o CAP) en agua destilada según diseño experimental. Esta fase se agitó magnéticamente a 650 rpm a 65 °C durante 2 h. Luego, la fase oleosa (12% p/p), compuesta por la vitamina E (11% p/p) y Tween 80 (1% p/p), se incorporó gota a gota dentro de la fase acuosa, agitándose en un homogeneizador Ultra-Turrax (TR50, Trhistor, Germany) operado a 12,400 rpm durante 5 min. Finalmente, se obtuvieron nanoemulsiones a través de un tratamiento de homogenización por ultrasonido (QSonica, USA) a 80% de amplitud con un poder de densidad de 400 W/L a diferentes tiempos. La nanoemulsión final se secó en un equipo liofilizador Ilshin FD550B (Ilshin, Corea) a -50 °C y 5 mTorr durante 48 h.

Diseño experimental

Se estableció un diseño Box-Behnken para optimizar los parámetros de formulación de las nanoemulsiones, utilizando el programa Statgraphics Centurion XVI.I. Se evaluaron tres variables independientes: tipo de encapsulante (AE): caseinato de sodio 4% p/p, Capsul® 4% p/p y una mezcla 50/50 de ambos; concentración de Tween 80 (1;1,5;2% p/p) y tiempo de ultrasonido (1-3 min). Las variables dependientes fueron: tamaño de partícula, índice de polidispersidad (PDI) y estabilidad oxidativa. Se realizó una optimización de múltiple respuesta utilizando la función de deseabilidad, minimizando el tamaño de partícula y PDI, y maximizando los periodos de inducción de la estabilidad oxidativa.

Caracterización de nanoemulsiones

Tamaño promedio de partícula e índice de polidispersidad

Se determinaron por dispersión de luz dinámica en un equipo Zetasizer Nano S (Malvern Instruments, GB) a 25 °C. Todas las mediciones se realizaron por duplicado de 12 lecturas cada una.

Análisis de estabilidad oxidativa

Se realizó en un equipo RapidOxy (Anton Paar, Alemania) a 80, 110 y 140 °C en atmósfera oxidante. La muestra se introduce en una cámara y una vez sellada esta se carga con oxígeno, hasta una presión fija de 700 kPa, y se calienta hasta la temperatura de análisis. El consumo de oxígeno es marcado por una disminución de la presión dentro de la cámara. La medición es continua hasta el punto de ruptura, el cual corresponde a una caída de presión definida equivalente al 10%. El resultado se reporta como el periodo de inducción (PI), el cual corresponde al tiempo transcurrido entre el inicio de la prueba y el punto de ruptura (ΔP_{O_2} 10%), indicando la estabilidad de la muestra frente a la oxidación. De esta manera, si el PI aumenta, la estabilidad oxidativa de la muestra es mayor y tardará más tiempo en oxidarse.

Las temperaturas seleccionadas para el análisis se eligieron con base en las utilizadas en procesos industriales durante la producción y procesamiento de alimentos (por caso, extrusión).

Análisis de estabilidad física

El grado de estabilidad física de las nanoemulsiones se determinó utilizando un equipo Turbiscan (Formulation, Francia) a una temperatura de almacenamiento de las muestras a 4 °C.

Análisis estadístico

Las mediciones se realizaron por triplicado y los resultados se reportaron como valores promedio con su respectiva desviación estándar. El análisis estadístico de los resultados obtenidos se evaluó mediante ANOVA con un nivel de significancia del 0.05 ($p < 0.05$) y un intervalo de confianza del 95%. Al existir una diferencia estadísticamente significativa entre las medias se realizó el test de Tukey HSD para la comparación de las muestras. Todos los análisis estadísticos se realizaron en el *software* GraphPad Prism v7 (GraphPad Software, CA., EEUU).

Resultados y discusión

Tamaño y distribución de partícula de las nanoemulsiones con vitamina E

La tabla 1 muestra los resultados de tamaño promedio de nanopartícula de las 15 corridas experimentales del diseño experimental Box-Behnken. Este diseño corresponde a un tipo de diseño de superficie de respuesta. Particularmente, en este estudio se evaluaron 3 factores de 2 niveles cada uno, correspondientes a 12 corridas experimentales más 3 puntos centrales, dando así un total de 15 corridas. Se obtuvo un tamaño de partícula entre los 20 y 100 nm en todas las condiciones experimentales, confirmando la obtención de nanoemulsiones. Las nanoemulsiones que presentaron menor tamaño fueron aquellas cuyo tipo de agente encapsulante fue el caseinato de sodio y *Tween* 80 a una alta concentración (1.5% p/p). Por otro lado, se determinó el índice de polidispersidad, el cual corresponde a un valor que va desde 0 a 1 e indica heterogeneidad en la distribución de tamaño de nanopartícula de las muestras, los valores más cercanos a 0 indican mayor monodispersidad en las muestras, mientras que los valores cercanos a 1 indican mayor variabilidad en los tamaños (Lancheros *et al.*, 2014). De acuerdo con los resultados obtenidos de PDI, todos los valores fueron inferiores a 0.5, indicando que las nanoemulsiones resultantes se caracterizaban por tener una distribución de tamaño monomodal. De manera similar, Guttrof *et al.* (2015) obtuvieron que al utilizar *Tween* 80 a una alta concentración (10% p/p) es posible obtener un menor tamaño de partícula (<200 nm) y PDI (<0.3) en nanoemulsiones con vitamina D. Destacando que el tipo y concentración de

TABLA 1. Tamaño promedio y distribución, y periodo de inducción (PI) para cada corrida experimental del diseño Box-Behnken.

Corrida	Tipo encapsulante	Tween 80 (%p/p)	Tiempo (min)	Tamaño (nm)	PDI	PI 80 °C (h)	PI 110 °C (h)	PI 140 °C (h)
1	CAP/CS	1.5	2	23.7±0.8 ^{bc}	0.22±0.02	10.2	3.2	2.1
2	CS	1.5	1	42.4±0.1 ^s	0.32±0.02	10	4.2	2.8
3	CS	2	2	19.6±0.2 ^a	0.230±0.001	8.7	2.8	2.1
4	CS	1	2	33.0±2.0 ^e	0.15±0.08	12.2	4.5	3.7
5	CAP	1.5	3	53.2±0.7 ⁱ	0.13±0.08	8.3	3.2	2
6	CAP/CS	2	1	35.9±1.3 ^f	0.28±0.07	15.1	3.5	3.6
7	CAP	1	2	53.6±0.8 ⁱ	0.21±0.04	9.8	3	1.9
8	CAP/CS	2	3	18.2±0.4 ^a	0.231±0.002	9.8	3.2	2.3
9	CAP/CS	1.5	2	26.8±0.1 ^{cd}	0.25±0.01	9.8	2.9	2.1
10	CS	1.5	3	23.1±0.5 ^b	0.228±0.004	12.2	2.6	3.3
11	CAP	2	2	35.7±0.3 ^f	0.25±0.02	12	3.4	2.9
12	CAP	1.5	1	49.1±0.7 ^h	0.30±0.07	28.6	3.9	2.8
13	CAP/CS	1	3	71.8±1.7 ^j	0.11±0.11	14.9	6.5	4.5
14	CAP/CS	1.5	2	29.1±0.1 ^{de}	0.27±0.01	11.1	2.5	2.9
15	CAP/CS	1	1	99.2±2.0 ^k	0.16±0.16	12.1	4.2	4.3

Nota: a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k Letras diferentes dentro de columna indican diferencias significativas a P<0.05.
 Fuente: Elaboración de los autores.

surfactante es importante en la obtención de un menor tamaño de partícula y PDI. Por otra parte, Cheong y Nyam (2016) realizaron nanoemulsiones de aceite de semillas de kenaf con caseinato de sodio y Tween 20, y señalaron que el aumento de la concentración de surfactante (5-10% p/p) disminuyó la uniformidad de la distribución de tamaño de partícula. Sin embargo, sus valores de PDI fluctuaron entre 0.107 y 0.140, indicando que estos valores correspondían de igual manera a una distribución de tamaño monodispersa a pesar del efecto observado.

De acuerdo con el diseño experimental, el Tween 80 tuvo un efecto estadísticamente significativo sobre el tamaño de nanopartícula, en donde a una mayor concentración de Tween 80 menor es el tamaño. Este efecto se atribuye a la presencia del tensioactivo en la interfase, lo cual facilita la formación de pequeñas gotas, reduciendo así el tamaño de las partículas finales (Martins *et al.*, 2016; McClements, 2016). El Tween 80, al ser una molécula pequeña, es más eficaz que los polímeros en disminuir el diámetro de gota debido a su rápida adsorción en la superficie de la partícula (McClements, 2016).

Con respecto al índice de polidispersidad, se observó que el tiempo de ultrasonido tuvo un efecto negativo ($p < 0.005$) sobre el PDI, es decir, a mayor tiempo de ultrasonido se incrementó este valor, siendo el objetivo tener un

índice bajo para garantizar así una distribución homogénea de tamaño de nanopartículas. De manera contraria, la concentración de *Tween* 80 tuvo un efecto positivo ($p < 0.005$) sobre esta respuesta, es decir, a mayor concentración del tensoactivo se logró disminuir el PDI. El tipo y la concentración de tensoactivo no solo son importantes en la estabilización de emulsiones durante el proceso de nanoemulsificación, sino que también ayudan a prevenir la agregación de las gotas, manteniendo así un valor de PDI bajo. Sin embargo, la concentración de *Tween* 80 como efecto individual, tiene un comportamiento cuadrático ya que al utilizar concentraciones por sobre el 2% p/p, el valor de PDI aumenta. Esto debido a la formación de micelas que genera un exceso de *Tween* 80.

Por otra parte, el tiempo de ultrasonido tuvo un efecto significativo sobre el tamaño promedio de partícula y PDI: a medida que el tiempo aumentó, tanto el tamaño como el PDI disminuyeron. Esto se debe a que existe un aumento en las fuerzas de corte aplicadas sobre las gotas formadas, causándoles deformación y fragmentación y, en consecuencia, un menor tamaño (Shahavi *et al.*, 2015).

Análisis de estabilidad oxidativa de nanoemulsiones con vitamina E

Siendo el ultrasonido una metodología que puede afectar la estructura y funcionalidad de compuestos naturales como las vitaminas (Hosseini y Hosseini, 2017), es importante considerar que la vitamina E no se afecta por este tratamiento mientras sean utilizadas, como en este trabajo, bajas frecuencias (20 MHz) y baja densidad de potencia < 1000 W/L (Fernandes *et al.*, 2016; Hosseini y Hosseini, 2017). Por otro lado, la utilización de ultrasonido ha sido previamente utilizado tanto para la extracción de vitamina E de fuentes naturales como el aceite de oliva (Nunes *et al.*, 2018), así como para la caracterización de nanoemulsiones con base en vitamina E sin afectar sus propiedades (Cheong *et al.*, 2008; Hosseini y Hosseini, 2017) o funcionalidad (Meghani *et al.*, 2018). Es por ello que, en primer lugar, se evalúa su capacidad de oxidación tanto libre como en la nanoemulsión. La tabla 1 muestra el periodo de inducción (PI) medido a 80, 110 y 140 °C de cada corrida experimental de nanoemulsión con vitamina E.

Se observó que a medida que aumenta la temperatura los valores de periodo de inducción disminuyen tanto de la vitamina libre como de la emulsionada. Esto se debe a la degradación que sufre la matriz encapsulante a una alta temperatura, quedando expuesta la vitamina, la cual es sensible a factores como la temperatura y el oxígeno, lo cual se demuestra por el bajo PI de la vitamina libre. De la misma forma, las vitaminas son susceptibles a degradarse durante el procesamiento y almacenamiento, y a reaccionar con otros componentes del sistema alimentario (Sanguansri y Augustin, 2010).

Por otra parte, la interacción entre el tipo de agente encapsulante y el tiempo de ultrasonido tienen un efecto significativamente negativo para el periodo de inducción a 80 °C. El tipo de encapsulante para maximizar el pe-

riodo de inducción es el Capsul[®], aunque el caseinato de sodio permite obtener un menor tamaño de nanocápsulas y proporciona un mayor contenido proteico en la elaboración final del ingrediente vitamínico encapsulado.

Para las temperaturas de 110 y 140 °C no hubo factores significativos. Esto se debe a que a altas temperaturas las matrices estudiadas pierden su capacidad encapsulante y/o protectora y se degradan causando que la vitamina quede expuesta a procesos oxidativos (Kiokias *et al.*, 2017).

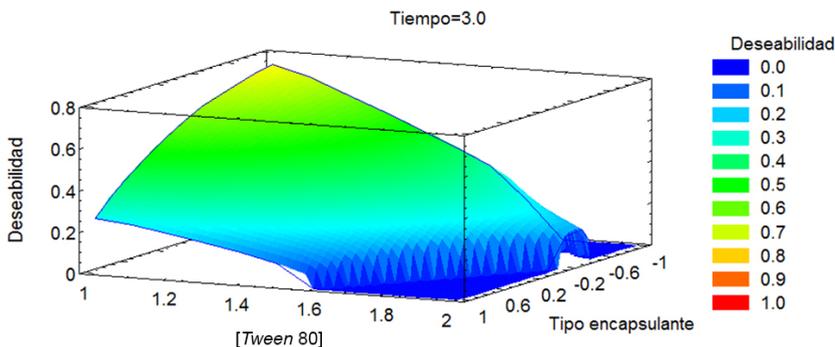
Optimización de múltiples respuestas del diseño experimental Box-Behnken

La optimización de múltiples respuestas permite determinar las configuraciones de los factores experimentales que cubren las características deseadas para una o más respuestas simultáneamente. Esto se hace mediante la construcción de la función de deseabilidad, basada sobre los valores de las variables de respuesta. La función se define dentro de un valor entre 0 y 1. En la figura 1 se expresa gráficamente la superficie de respuesta, en donde para el modelo establecido el índice de deseabilidad fue de 0.72 con un error asociado del 28%. Este modelo optimiza tres variables de respuesta diferentes, donde se minimiza el tamaño y PDI, y se maximizan los periodos de inducción a 80, 110 y 140 °C.

A partir del diseño experimental se determinó que las condiciones óptimas fueron: caseinato de sodio como agente encapsulante, 1% p/p de Tween 80 y 3 min de ultrasonido. En la tabla 2, se señalan los valores teóricos (o esperados) de las variables de respuestas a partir de los parámetros óptimos obtenidos y los valores reales correspondientes a la validación del modelo.

De acuerdo con estos resultados, el modelo fue validado a pesar de existir una diferencia entre el tamaño de partícula teórico y real, pues este último valor cumplía con lo definido como nanoemulsión, y, por otra parte,

FIGURA 1. Superficie de respuesta estimada para el efecto de la concentración de Tween 80, tipo de agente encapsulante y tiempo de ultrasonido sobre la optimización de múltiple respuesta.



Fuente: Elaboración de los autores.

TABLA 2. Valores teóricos y reales de las variables de respuesta a partir de las condiciones óptimas obtenidas según diseño experimental Box-Behnken.

Factor	Valor teórico	Valor real
Tamaño (nm)	PI 140 °C	80±3 ^b
PDI	0.14±0.03 ^c	0.18±0.06 ^c
PI 80 °C	12±4 ^d	8.7±0.4 ^d
PI 110 °C	5±1 ^e	4.1±0.8 ^e
PI 140 °C	5±1 ^f	2.6±0.1 ^f

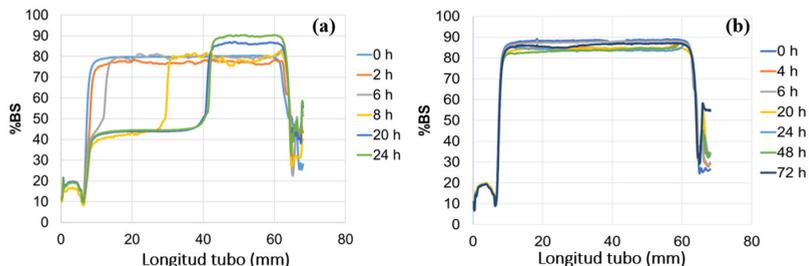
Nota: ^{a, b, c, d, e, f} Letras diferentes entre filas indican diferencias significativas a P<0.05.
 Fuente: Elaboración de los autores.

no existió una diferencia significativa entre las respuestas teóricas y reales de PDI y PI a 80 y 110 °C.

Estabilidad física de las nanoemulsiones obtenidas a partir de las condiciones experimentales óptimas

Una vez validado el modelo, se midió la estabilidad física en el tiempo de la nanoemulsión obtenida analizando los perfiles de retrodispersión o *backscattering* (%BS). La emulsión se almacenó a 4 °C durante 24 h. Sin embargo, esta concentración solo se mantuvo estable durante 2 horas. Considerando que la nanoemulsión pasaría a una etapa de secado por liofilización, era necesario que la emulsión se mantuviese estable por un rango más amplio de tiempo. Para ello es importante considerar que la actividad emulsificante del caseinato de sodio puede modificarse por el proceso de ultrasonido, donde cambios en la conformación proteica aumentan la hidrofobicidad superficial, generando mayor actividad emulsificante de la proteína (de Figueiredo Furtado *et al.*, 2017). Sin embargo, esto no necesariamente indica mayor estabilidad, ya que un exceso de la proteína genera inestabilidad por floculación debido a proteína no adsorbida (Dickinson y Golding, 1997a; Álvarez Cerimedo *et al.*, 2010). Huck-Iriart *et al.* (2011a) reportaron también la importancia del ratio aceite:caseinato, donde un ratio de 2 mostró una larga estabilidad en emulsiones procesadas por ultrasonido. Este aumento en la estabilidad de las emulsiones se atribuyó al aumento tanto en la viscosidad de la fase continua como en la estabilidad de la interfase (Dickinson y Golding, 1997b). Por lo tanto, para obtener emulsiones estables, se debe considerar dicho parámetro, pero la estabilidad de la emulsión también depende de los componentes y de las condiciones de proceso (Álvarez Cerimedo *et al.*, 2010; Huck-Iriart *et al.*, 2011b). Por esta razón, considerando lo anteriormente expuesto, es que se realizaron pruebas aumentando la concentración del caseinato de sodio de 4% p/p a 8% p/p, obteniendo de esta forma un ratio aceite:caseinato de 1.5. La figura 2 muestra la estabilidad física de una nanoemulsión con 4% p/p y 8% p/p de caseinato de sodio, siendo esta última estable hasta 72 h almacenada a 4 °C, sin observarse separación de fases.

FIGURA 2. Perfil de retrodispersión o *backscattering* (%BS) en función de la longitud del tubo: estabilidad física de nanoemulsión con vitamina E con 4% p/p (a) y 8% p/p (b) de caseinato de sodio.



Fuente: Elaboración de los autores.

La desestabilización de la nanoemulsión con 4% p/p de CS se asocia principalmente con los fenómenos de coalescencia y/o cremado, provocando un aumento del tamaño de gotas, finalmente culmina con la separación completa de la fase acuosa y oleosa (Katouzian y Jafari, 2016; Mayer *et al.*, 2013; Tadros, 2009). También, alrededor de 20 h de almacenamiento existe un aumento del porcentaje de retrodispersión, atribuido al fenómeno de cremado, en donde las gotas migran a la parte superior del tubo formando una capa de crema. La formación de cremado en las suspensiones se puede dar por diferentes razones, dependiendo de la concentración de las nanocápsulas, polidispersidad e interacción entre partículas (Robins, 2000).

Los nuevos valores de respuesta al aumentar a 8% p/p de CS se muestran en la tabla 3. Estos variaron con respecto a los obtenidos utilizando un 4% p/p de CS, sin embargo, los valores obtenidos fueron aceptables con base en el modelo estudiado.

Por último, la concentración se cambió de CS (4 a 8% p/p) y el resto de las variables, concentración de *Tween* 80 y tiempo de ultrasonido, no se modificaron. De esta forma se dio paso a la etapa de secado de las nanoemulsiones.

TABLA 3. Valores de respuestas de nanoemulsión con vitamina E con una concentración 8% p/p de caseinato de sodio.

Respuesta	Valor óptimo
Tamaño (nm)	63±1
PDI	0.20±0.05
PI 80 °C	10.2±0.4 ^a
PI 110 °C	4.4±0.4 ^b
PI 140 °C	3±1 ^c

Nota: ^{a, b, c} Letras diferentes dentro de columna indican diferencias significativas a P<0.05.
 Fuente: Elaboración de los autores.

Secado por liofilización de nanoemulsiones con vitamina E

La liofilización se utiliza ampliamente para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de diversos productos, entre ellos las nanoemulsiones (Khayata, 2012). En este caso, se midió la estabilidad oxidativa también de los polvos conteniendo vitamina E nanoencapsulada a temperaturas de 80, 110 y 140 °C.

La tabla 4 detalla los valores de periodo de inducción en horas obtenidos para las distintas temperaturas. Se observó que la estabilidad oxidativa de los polvos liofilizados fue mayor que el de las nanoemulsiones y la vitamina E no encapsulada. Estos resultados están dentro de lo esperado ya que en el caso de la vitamina E no encapsulada, esta no contaba con la protección de un agente encapsulante. A partir de esto se observó que el PI del polvo liofilizado a 80 °C es 7 veces mayor en comparación con la vitamina E libre y 2.5 veces más que la vitamina E encapsulada por nano-emulsificación. Esto se atribuye a que durante el proceso de liofilización se elimina el agua que eventualmente podría participar en procesos oxidativos.

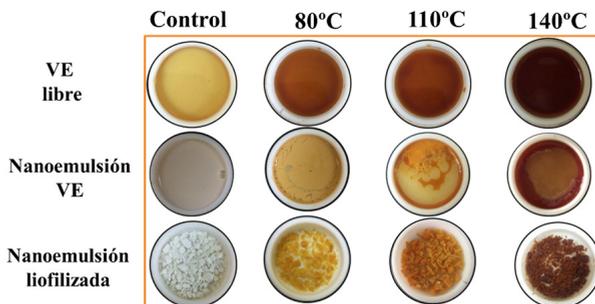
Por otra parte, en la figura 3 se muestra el cambio de color de la nanoemulsión de vitamina E, polvo liofilizado y vitamina E libre. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, existe una coloración marrón más intensa, lo cual implica un grado de oxidación mayor de la muestra.

TABLA 4. Valores de periodo de inducción en horas (h) de vitamina E libre, nanoemulsión con vitamina E y nanoemulsión liofilizada.

Muestra	80 °C	110 °C	140 °C
Vitamina E libre	3.6±0.5 ^a	1.8±0.4 ^d	1.0±0.3 ^f
Nanoemulsión	10.2±0.4 ^b	4.4±0.4 ^e	3.0±1.0 ^g
Liofilizado	26.3±0.3 ^c	4.2±0.5 ^e	4.1±0.1 ^g

Nota: ^{a, b, c, d, e, f, g} Letras diferentes dentro de columna indican diferencias significativas a P<0.05.
 Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 3. Vitamina E libre, nanoemulsión de vitamina E y nanoemulsión liofilizada posterior al análisis de estabilidad oxidativa. Se incluye muestra control antes del análisis.



Fuente: Elaboración de los autores.

De acuerdo con estos resultados, la tecnología de encapsulación permitió proteger una vitamina sensible a condiciones ambientales desfavorables, sin embargo, a temperaturas sobre los 110 °C no existe una protección significativa del compuesto bioactivo, pues fue posible observar una mayor coloración marrón a rangos altos de temperatura, incluso en el producto liofilizado. Esto se refuerza con los valores de periodo de inducción obtenidos tanto para 110 y 140 °C, en los cuales no existe una diferencia considerable para las tres muestras evaluadas.

Conclusión

La utilización de la nanoencapsulación en la industria alimentaria permite proteger e incorporar de mejor manera un compuesto bioactivo a un alimento ya que a escala nano mejora la estabilidad del compuesto encapsulado. De esta manera es posible obtener una liberación controlada y prolongada del mismo en un sitio específico porque se reduce la posibilidad de que el compuesto pueda interactuar con otras moléculas presentes en el medio, mejorando así su bioaccesibilidad y biodisponibilidad dentro del organismo. Es así como en este trabajo se logró exitosamente encapsular vitamina E utilizando como agente encapsulante caseinato de sodio mediante la técnica de emulsificación asistida con ultrasonido.

A partir de la optimización se logró encontrar las condiciones que permiten disminuir el tamaño de las nanopartículas e índice de polidispersidad, donde la concentración de *Tween* 80 y tiempo de ultrasonido tienen una importante función en la determinación de estos parámetros. Además, se mejoró la estabilidad física de la nanoemulsión con vitamina E aumentando la concentración del agente encapsulante a un 8% p/p.

Por otra parte, los resultados de estabilidad oxidativa indicaron que el proceso de liofilización mejora significativamente la estabilidad de la vitamina E encapsulada en comparación con la nanoemulsión y la vitamina E libre, en donde el periodo de inducción del polvo a 80 °C fue 7 veces mayor que la vitamina E libre y 2.5 veces mayor que la vitamina E encapsulada.

Proteger los compuestos bioactivos de altas temperaturas es muy importante, pues durante los procesos que comúnmente se realizan en la industria alimentaria podría verse afectada su actividad y, en consecuencia, inactivar sus propiedades funcionales tanto dentro del alimento como en el organismo.

Concluimos, de esta forma, que es posible obtener un ingrediente vitamínico nanoencapsulado, con buena estabilidad física y oxidativa, para ser incorporado en alimentos.

Referencias

Álvarez Cerimedo, M. S., Huck-Iriart, C., Candal, R. J., Herrera, M. L. (2010). Stability of emulsions formulated with high concentrations of sodium caseinate and

- trehalose. *Food Research International*, 43: 1482-1493.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.04.008>
- Cheong, A. M., Nyam, K. L. (2016). Improvement of physical stability of kenaf seed oil-in-water nanoemulsions by addition of β -cyclodextrin to primary emulsion containing sodium caseinate and Tween 20. *Journal of Food Engineering*, 183: 24-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.03.012>
- Cheong, J. N., Tan, C. P., Che Man, Y. B., Misran, M. (2008). α -Tocopherol nanodispersions: Preparation, characterization and stability evaluation. *Journal of Food Engineering*, 89(2): 204-209.
- Dasgupta, N., Ranjan, S. (2018). *An introduction to food grade nanoemulsions*. Singapore: Springer.
- Dickinson, E., Golding, M. (1997a). Depletion flocculation of emulsions containing unadsorbed sodium caseinate. *Food Hydrocolloids*, 11: 13-18.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0268-005X\(97\)80005-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0268-005X(97)80005-7)
- Dickinson, E., Golding, M. (1997b). Rheology of sodium caseinate stabilized oil-in-water emulsions. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 191: 166-176.
<http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1997.4939>
- De Figueiredo Furtado, G., Araújo Mantovani, R., Consoli, L., Dupas Hubinger, M., Lopesda Cunha, R. (2017). Structural and emulsifying properties of sodium caseinate and lactoferrin influenced by ultrasound process. *Food Hydrocolloids*, 63: 178-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.038>
- Fernandes, F. A. N., Oliveira, V. S., Gomes, W. F., Rodrigues, S. (2016). Degradation kinetics of vitamin E during ultrasound application and the adjustment in avocado purée by tocopherol acetate addition. *LWT-Food Science and Technology*, 69: 342-347.
- Ghani, A. A., Adachi, S., Shiga, H., Neoh, T. L., Adachi, S., Yoshii, H. (2017). Effect of different dextrose equivalents of maltodextrin on oxidation stability in encapsulated fish oil by spray drying. *Bioscience Biotechnology & Biochemistry*, 81: 705-711. <http://dx.doi.org/10.1080/09168451.2017.1281721>
- Gómez-Cruz, N. I., Jiménez-Munguía, M. T. (2014). Métodos de secado de emulsiones alimentarias. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 8(2): 23-33.
- Guttrof, M., Saberi, A. H., McClements, D. J. (2015). Formation of vitamin D nanoemulsion-based delivery systems by spontaneous emulsification: factors affecting particle size and stability. *Food Chemistry*, 171: 117-122.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.087>
- Hosseini, S., Hosseini, S. (2017). Impact of process parameters in the generation of nanoemulsions containing omega 3 fatty acids and α -tocopherol. *International Journal of Nano Dimension*, 8: 351-360.
- Huck-Iriart, C., Candal, R. J., Herrera, M. L. (2011a). Effect of processing conditions and composition on sodium caseinate emulsions stability. *Procedia Food Science*, 1: 116-122.
- Huck-Iriart, C., Álvarez-Cerimedo, M. S., Candal, R. J., Herrera, M. L. (2011b). Structures and stability of lipid emulsions formulated with sodium caseinate. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16: 412-420.

- Katouzian, I., Jafari, S. M. (2016). Nano-encapsulation as a promising approach for targeted delivery and controlled release of vitamins. *Trends in Food Science & Technology*, 53: 34-48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2016.05.002>
- Khayata, N. (2012). Stability study and lyophilization of vitamin E-loaded nanocapsules prepared by membrane contactor. *International Journal of Pharmaceutics*, 439 (1-2): 254-59. <https://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.09.032>
- Kiokias, S., Gordon M. H., Oreopoulou, V. (2017). Effects of composition and processing variables on the oxidative stability of protein-based and oil-in-water food emulsions. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(3): 549-558. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2014.893503>
- Lancheros, R. J., Beleño, J. A., Guerrero, C. A., Godoy-Silva, R. D. (2014). Producción de nanopartículas de PLGA por el método de emulsión y evaporación para encapsular N-Acetilcisteína (NAC). *Universitas Scientiarum* 19(C2): 161-168. <http://dx.doi.org/10.11144/Javeriana.SC19-2.pnmp>
- Leong, T., Martin, G., Ashokkumar, M. (2016). Ultrasonic encapsulation – A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, Part B: 605-614. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.017>
- Martins, M., Loureiro, A., Azoia, N., Silva, C., Cavaco-Paulo, A. (2016). Protein formulations for emulsions and solid-in-oil dispersions. *Trends in Biotechnology*, 34(6): 496-505. <http://dx.doi.org/1016/j.tibtech.2016.03.001>
- Mayer, S., Weiss, J., McClements, D. J., (2013). Vitamin E-enriched nanoemulsions formed by emulsion phase inversion: Factors influencing droplet size and stability. *Journal of Colloid Interface Science*, 402: 122-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.016>
- McClements, D. (2016). *Food emulsions: Principles, practice and techniques*. Estados Unidos: Editorial CRC Press.
- Meghani, N., Patel, P., Kansara, K., Ranjan, S., Dasgupta, N., Ramalingam, C., Kumar, A. (2018). Formulation of vitamin D encapsulated cinnamon oil nanoemulsion: its potential anti-cancerous activity in human alveolar carcinoma cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 166: 349-357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.03.041>
- NIH (National Institute of Health) – US National Library of Medicine. (2018). *Medline Plus*. <https://medlineplus.gov/ency/article/002400.htm>
- Nireesha, G. R., Divya, L., Sowmya, C., Venkateshan, N., Niranjana Babu, M., Lavakumar, V. (2013). Lyophilization/Freeze Drying – A Review. *International Journal of Novel Trends in Pharmaceutical Sciences*, 3(4): 87-98.
- Nunes, A. M., Costa, A. S. G., Bessada, S., Santos, J., Puga, H., Alves, R. C., Freitas, V., Oliveira, M. B. P. P. (2018). Olive pomace as a valuable source of bioactive compounds: a study regarding its lipid- and water-soluble components. *Science of the Total Environment*, 644: 229-236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.350>
- Quirós-Sauceda, P., Ayala-Zavala, J. F., Olivas, G., González-Aguilar, G. (2014). Edible coatings as encapsulating matrices for bioactive compounds: a review. *Journal of Food Science and Technology* 51(9): 1674-1685. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-013-1246-x>

- Robins, M. (2000). Emulsions – creaming phenomena. *Current opinion in Colloid and Interface Science*, 5(5-6): 265-272.
- Rubio-Anaya, M., Guerrero-Beltrán, J. (2012). Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos* 6-2: 173-181.
- Sanguansri, L, Augustin, M. A. (2010). *Functional food product development*. Canadá: Wiley-Blackwell.
- Shahavi, M. H., Hosseini, M., Jahanshahi, M., Meyer, R. L., Darzi, G. N. (2015). Evaluation of critical parameters for preparation of stable clove oil nanoemulsion. *Arabian Journal of Chemistry*, 122:313-320.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.024>
- Tadros, T. (2009). *Emulsion science and technology: a general introduction*. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.
- Vidya, D., Shubhangi, S., Magdum, C., Mohite, S., Nitalikar, M. (2015). A review: dry emulsion. *Asian Journal of Pharmaceutical Research*, 5(4): 208-210.

Obtención de nanoemulsiones utilizando saponinas de quillay como sustituto de un surfactante sintético*

Obtaining nanoemulsions using quillay saponins as a substitute for a syntethic surfactant

Riquelme, N.**, *** y Arancibia, C.**,¹

ABSTRACT: The objective of this work was to study synthetic surfactant substitution for natural origin one and to evaluate its effect on physical and oxidative stability of healthy nanoemulsions containing avocado oil. Healthy nanoemulsions were prepared using avocado oil as a lipid phase (5% wt/wt) and an aqueous phase consisting of water (89% wt/wt) and different surfactants (6% wt/wt): soy lecithin, Tween 80 and quillaja saponins, replacing Tween 80 by quillaja saponins from 0% to 100%. Physical characteristics (particle size, polydispersity index and zeta potential), and physical and oxidative stability of nanoemulsions were determined. Results showed that Tween 80 substitution by saponins affected significantly ($p < 0.05$) physical characteristics of nanoemulsions, since saponins were less efficient on particle size reduction; however, it was obtained a slight effect on polydispersity index (0.17-0.22) and zeta potential (-38.6 – -49.9 mV). In conclusion, quillaja saponins can be used as a substitute for a synthetic surfactant for development of healthy nanoemulsions with good physical and oxidative stability, however this natural surfactant is less efficient in obtaining particle sizes in nanometric scale (< 100 nm).

KEYWORDS: nanoemulsions, quillaja saponaria, physical stability, oxidative stability, avocado oil.

RESUMEN: El objetivo de este trabajo fue estudiar la sustitución de un surfactante sintético (Tween 80) por uno de origen natural (saponinas de quillay) y evaluar su efecto sobre la estabilidad física y oxidativa de nanoemulsiones saludables con aceite de palta (aguacate). Se prepararon nanoemulsiones con aceite de palta como fase lipídica saludable (5% p/p) y una fase acuosa constituida por agua (89% p/p) y distintos surfactantes (6% p/p): lecitina de soya, Tween 80 y saponinas de quillay, sustituyendo el Tween 80 por saponinas de quillay de 0% a 100%. Se determinaron las propiedades físicas (tamaño de partícula, índice de polidispersidad y potencial zeta) y la estabilidad física y oxidativa de las nanoemulsiones. Los resultados mostraron que la sustitución con saponinas afectó significativamente ($p < 0.05$) las características físicas de las

Recibido: 4 de noviembre de 2018.

Aceptado: 18 de diciembre de 2018.

* Los autores agradecen el apoyo económico de Conicyt por el Proyecto PAI N° 79160091 de la Dra. Carla Arancibia y por la beca de doctorado nacional de la Mg. Natalia Riquelme. A las empresas Blumos S. A. y Naturex S. A. por proporcionar muestras gratuitas de lecitina de soya y saponinas de quillay, respectivamente.

** Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Facultad Tecnológica.

*** Universidad de Chile, Santiago, Chile. Instituto Nutrición y Tecnología de Alimentos.

¹ Autora de correspondencia: carla.arancibia@usach.cl



nanoemulsiones, las saponinas presentaron una menor efectividad en la reducción del tamaño de partícula; sin embargo, mostraron un leve efecto sobre el índice de polidispersión (0.17-0.22) y potencial zeta (-38.6 – -49.9 mV). En conclusión, las saponinas de quillay pueden ser utilizadas como sustituto de un surfactante sintético para el desarrollo de nanoemulsiones saludables con buena estabilidad física y oxidativa; no obstante, este surfactante natural es menos eficiente en la obtención de tamaños de partícula en escala nanométrica (< 100 nm).

PALABRAS CLAVE: nanopartículas, nanomateriales, individuos, materia, ontología.

Introducción

El desarrollo de nanoemulsiones como sistemas de liberación de compuestos bioactivos lipídicos se ha investigado debido a su potencial uso en la industria de alimentos (Bai *et al.*, 2016), pues presentan diversas ventajas como: buena dispersibilidad en agua, claridad óptica, mejor estabilidad física en términos de separación gravitacional y mayor biodisponibilidad lipídica (Salvia-Trujillo *et al.*, 2017) debido a su reducido tamaño promedio de partícula (< 200 nm) (Gupta *et al.*, 2016; Montes de Oca-Ávalos *et al.*, 2017). Desde el punto de vista termodinámico, las nanoemulsiones tienden a desestabilizarse durante el almacenamiento, siendo necesario un agente surfactante para mejorar su estabilidad física (McClements y Jafari, 2017), por su rol en la reducción de la tensión interfacial que facilita la formación de gotas pequeñas durante el proceso de homogeneización (Gupta *et al.*, 2016) y en la generación de interacciones repulsivas (como estéricas o electrostáticas) entre las gotas de aceite que evitan su agregación (Bai *et al.*, 2016). De las cualidades que debe tener un surfactante para estabilizar emulsiones, se encuentran: a) rápida absorción en la superficie de las gotas de aceite durante el proceso de homogeneización con el fin de reducir la tensión interfacial y facilitar la disrupción de las gotas; b) formación de una capa protectora estable alrededor de las gotas de aceite para evitar su agregación durante la elaboración, el transporte y el almacenamiento; c) fácil uso, amplia disponibilidad y calidad confiable, y, d) ser económicamente viable (Chung *et al.*, 2017). Además, en la formulación y desarrollo de alimentos la selección del tipo de surfactante se debe también considerar el perfil de sabores que puede impartir en el producto junto con su compatibilidad con los otros ingredientes e incluso el estatus legal (Luo *et al.*, 2017).

Entre los surfactantes sintéticos más utilizados en la elaboración de emulsiones se encuentran los ésteres de polioxietilen sorbitano, conocidos como *Tween* debido a sus buenas propiedades emulsionantes y su bajo costo (Raikos *et al.*, 2016). Este surfactante no iónico tiene un HLB (*hydrophilic-lipophilic balance*) igual a 15, lo cual permite, efectivamente, estabilizar nanoemulsiones del tipo O/W (aceite en agua) y posee una baja toxicidad en comparación con otros surfactantes sintéticos (McClements, 2015). De este modo, en el último tiempo, la industria alimentaria está buscando remplazar estos surfactantes sintéticos por otros naturales o de origen botánico debido

a una mayor demanda de los consumidores por alimentos más saludables, naturales y “amigables” con el medio ambiente (McClements *et al.*, 2017). Por ello, se han investigado nuevas fuentes de surfactantes naturales, tales como: polisacáridos, proteínas, fosfolípidos y pequeñas moléculas surfactantes como las saponinas (McClements, 2015; Luo *et al.*, 2017).

Las saponinas han despertado gran interés en la industria alimentaria por sus buenas propiedades emulsionantes y espumantes (Zhang *et al.*, 2015). Son moléculas relativamente pequeñas formadas por una aglicona (hidrofóbica) y una o más cadenas de azúcar (hidrofilicas) que les otorga su naturaleza anfífilica y un gran número de propiedades funcionales-tecnológicas. El uso de las saponinas como surfactante tiene diversas ventajas: son naturales, biodegradables, sustentables y presentan baja toxicidad (Uzoigwe *et al.*, 2015; McClements *et al.*, 2017) al presentar un IDA (ingesta diaria admisible) igual a 5 mg/Kg de peso corporal (WHO, 2006). Diversos estudios han investigado las propiedades interfaciales de las saponinas de quillay (extraída de la corteza del árbol *Quillaja saponaria* Molina, normalmente encontrado en Chile), tanto su utilización en emulsiones (Yang *et al.*, 2013; Bai *et al.*, 2016) y espumas (Böttcher y Drusch, 2016), y/o en modelos de alimentos como la crema para café (Chung *et al.*, 2017). No obstante, existe poca información de su utilización en la elaboración de nanoemulsiones alimentarias (Zhu *et al.*, 2019). Por ello, el objetivo de este trabajo de investigación fue estudiar la sustitución de un surfactante sintético (*Tween* 80) por uno de origen natural (saponinas de quillay) en la elaboración de nanoemulsiones con aceite de palta evaluando su efecto sobre la estabilidad física y oxidativa durante su almacenamiento.

Materiales y métodos

Materiales

Los ingredientes utilizados en la elaboración de las nanoemulsiones del tipo aceite en agua (O/W) fueron: (1) fase acuosa: agua purificada obtenida mediante un sistema de ósmosis inversa (Vigaflow S.A., Chile), (2) fase lipídica: aceite de palta (Casta de Peteroa – Terramater S.A., Chile), y, (3) agentes surfactantes: lecitina de soya (Metarin P – Blumos S.A., Chile), *Tween* 80 (Sigma-Aldrich S.A., Estados Unidos) y el extracto con saponinas de quillay (*Quillaja saponaria* Molina) (Sapnov L – Naturex S.A., Chile). Para el estudio de la estabilidad física de las nanoemulsiones frente al pH se utilizó ácido clorhídrico (J.T. Baker Inc., Estados Unidos) e hidróxido de sodio (Winkler Ltda., Chile), y en los ensayos de oxidación lipídica se utilizaron ácido tricloroacético, ácido tiobarbitúrico y malonaldehído (Merck S.A., Chile).

Preparación de las nanoemulsiones

Para la preparación de las nanoemulsiones, en primer lugar, se realizó una pre-emulsión con el fin de dispersar la fase lipídica (5% p/p) en la fase acuo-

sa (95% p/p) que consistió en un 89% p/p de agua purificada y un 6% p/p de una mezcla de surfactantes: 5% p/p de lecitina de soya y 1% p/p de la proporción *Tween* 80/saponinas de quillay, donde la concentración de *Tween* 80 se sustituyó por saponinas de quillay a distintos porcentajes: 0, 25, 50, 75 y 100%. La formación de la pre-emulsión se llevó a cabo con un dispersor de alta velocidad (*Ultraturrax*, IKA T25, Alemania) a 10,000 rpm durante 5 min, en un baño de hielo para evitar el sobrecalentamiento de la muestra. En una segunda etapa, la pre-emulsión se sometió a un tratamiento por ultrasonido (*VCX500*, *Sonics*, Estados Unidos) utilizando: 20 KHz de frecuencia, un 90% de amplitud de onda y 20 min de homogeneización. Una vez obtenidas las nanoemulsiones se almacenaron en frascos de vidrio a 4 °C para su posterior caracterización.

Caracterización de las nanoemulsiones

Tamaño de partícula e índice de polidispersidad

El tamaño de partícula (PS) y el índice de polidispersidad (PDI) de las diferentes nanoemulsiones se determinaron mediante dispersión de luz dinámica (DLS) utilizando un Zetasizer (NanoS90, Malvern *Instruments*, Reino Unido). Para realizar las mediciones, las nanoemulsiones se diluyeron al 6% v/v en agua mili-Q con el fin de obtener una solución casi transparente. Se utilizó un índice de refracción de la fase dispersa lipídica igual a 1.47 y una temperatura de 25 °C. Los valores informados corresponden a un promedio de 10 mediciones por duplicado y cada muestra se midió por triplicado.

Potencial Zeta

La carga eléctrica (potencial zeta) de las nanoemulsiones se caracterizó mediante un Zetasizer (Nano-ZS, Malvern *Instruments*, Reino Unido). Las nanoemulsiones se diluyeron en agua mili-Q en un 20% v/v y se depositaron en celdas capilares equipadas con dos electrodos (celdas capilares desechables, Malvern *Instruments*, Reino Unido). Se utilizó un índice de refracción de la fase dispersa lipídica igual a 1.47 y una temperatura igual a 25 °C. Los valores de ZPot se recolectaron con base en 30 lecturas continuas donde cada muestra se midió por triplicado.

Estabilidad física de las nanoemulsiones

Estabilidad física durante el almacenamiento

Se estudió la estabilidad física de las nanoemulsiones saludables durante su almacenamiento a 5 y 25 °C. Para ello, 8 ml de cada muestra se colocaron en un tubo de vidrio de 12 cm de altura, y se almacenaron por 30 días midiendo la formación de crema (índice de cremado) en función del tiempo de almacenamiento (0, 5, 10, 15, 20 y 30 días). El índice de cremado se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de cremado (\%)} = \frac{AC}{AT} \times 100$$

en donde, *AC* es la altura de la capa de crema (mm) y *AT* es la altura total de la nanoemulsión (mm).

Efecto del pH

Se analizó el efecto del pH sobre el tamaño de partícula (PS) de las nanoemulsiones y en su estabilidad, luego de un proceso de centrifugación a 4,539 rpm por 15 min (Universal 32R, Hettich, Reino Unido), de acuerdo con la metodología de Bortnowska *et al.* (2014). El pH de las diferentes muestras se ajustó con un medidor de pH (HI 111, Hanna Instruments, Rumania) utilizando HCl o NaOH 1 M para obtener un pH final en un rango entre 3 y 8.

Estabilidad oxidativa de las nanoemulsiones

La estabilidad oxidativa se determinó a través de la cuantificación de las sustancias reactivas al ácido tiobarbitúrico (TBARs) siguiendo la metodología de Arancibia *et al.* (2017). Para cuantificar los productos de la oxidación lipídica se mezclaron 0.3 ml de cada nanoemulsión con 2 ml de una solución de ácido tiobarbitúrico (15% p/v de ácido tricloroacético y 0.375% p/v de ácido tiobarbitúrico en ácido clorhídrico 0.25 M) y 1 ml de agua mili-Q. La mezcla se calentó a 90 °C por 15 min en un baño termoregulado (B-100, Buchi, Suiza), luego se enfrió y se centrifugó a 3,400 rpm durante 15 min (MiniSpin Plus, Eppendorf, Alemania). Finalmente, se midió la absorbancia de las muestras a 532 y 580 nm en un lector de microplacas (Multiskan Go, Thermo Scientific, Estados Unidos), donde la absorbancia final correspondió a la diferencia de la absorbancia a 532-580 nm. Las concentraciones de TBARs se calcularon a partir de una curva patrón preparada con una solución de malonaldehído 12 mM.

Análisis estadísticos

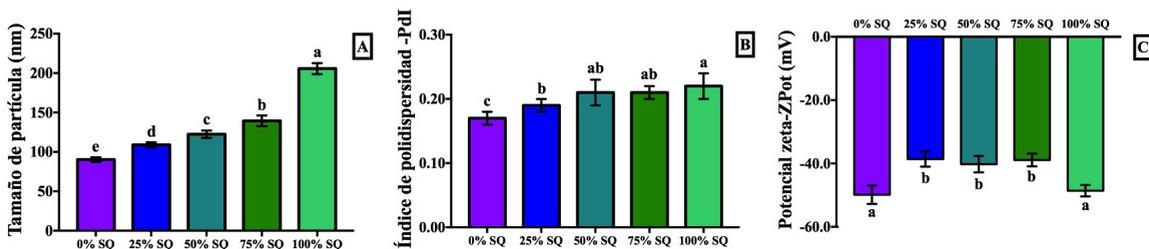
Todos los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados fueron informados mediante su promedio y desviación estándar. El análisis estadístico se realizó mediante ANOVA (análisis de varianza) y el post-test de Tukey con un nivel de significancia del 95% utilizando el software XLSTAT© 2018.2 50198 (Addinsoft, Francia).

Resultados y discusión

Caracterización de las nanoemulsiones

El tamaño de partícula (PS) de las diferentes nanoemulsiones se muestra en la figura 1A, donde se observa que al aumentar el porcentaje de saponinas de quillay (SQ) los valores de PS se incrementan significativamente ($p < 0.05$) desde 90 a 206 nm para 0 y 100% SQ, respectivamente. No obstante, todas

FIGURA 1. Valores promedio y diferencias significativas para A) tamaño de partícula; B) índice de polidispersidad, y, C) potencial zeta de las nanoemulsiones elaboradas con diferentes porcentajes de saponinas de quillay (SQ) (0-100% p/p).



Fuente: Elaboración de los autores.

las nanoemulsiones elaboradas con la mezcla *Tween* 80 – SQ presentaron tamaños de partícula <150 nm. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Yang *et al.* (2013), quienes reportaron que la mezcla de surfactantes *Tween* 80 y saponinas de quillay es efectiva para generar pequeñas gotas dispersas en sistemas con triglicéridos de cadena media (MCT), aunque el *Tween* 80 por sí mismo resultó ser más eficiente que las saponinas de quillay en la reducción del PS. Esto se puede deber a una diferencia en la velocidad de adsorción en la interfase aceite-agua y de la capacidad de reducir la tensión interfacial que tiene cada surfactante (Luo *et al.*, 2017), lo que afecta la reducción del PS durante el proceso de homogeneización. En el caso del índice de polidispersidad (PDI), se observó una variación leve al aumentar el porcentaje de saponinas de quillay, observándose diferencias significativas ($p < 0.05$) solo entre los niveles 0.25 y 100% SQ (figura 1B). Además, cabe destacar que todos los valores de PDI estuvieron en el rango de 0.17 a 0.22, representando una distribución monomodal de los tamaños de partícula, que podría indicar una buena estabilidad física de las nanoemulsiones durante su almacenamiento (Silva *et al.*, 2015).

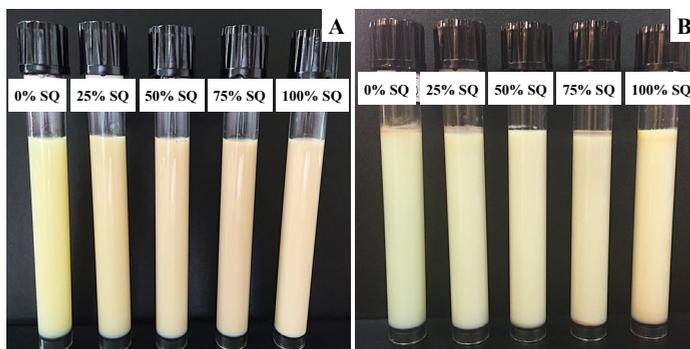
En la figura 1C se observan los valores de potencial zeta (ZPot) de las distintas nanoemulsiones, los cuales muestran una carga eléctrica negativa (≈ -40 mV) debido principalmente a la carga eléctrica de dos de los surfactantes utilizados en su elaboración: lecitina de soya y saponinas de quillay (Öztürk y McClements, 2016), puesto que *Tween* 80 es un surfactante no iónico que tiene carga eléctrica neutra (Arancibia *et al.*, 2017). La lecitina de soya tiene carga negativa debido a la presencia de fosfolípidos aniónicos en su cabeza polar que está constituida por un grupo fosfato y un aminoalcohol (McClements y Gumus, 2016), como fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina y fosfatidilinositol en concentraciones iguales a 24, 17 y 14%, respectivamente (según lo reportado por el proveedor). Mientras que las saponinas de quillay presentan una carga negativa por el grupo ácido carboxílico presente en su estructura (Zhu *et al.*, 2019). Por otro lado, la utilización de la mezcla del *Tween* 80-SQ disminuyó significativamente ($p < 0.05$) la electronegati-

vidad de las nanoemulsiones en comparación con los controles 0% SQ (solo *Tween* 80) y 100% SQ (solo saponinas de quillay) (figura 1C), independientemente del porcentaje de saponinas de quillay utilizado, lo que se puede atribuir a la forma en que se posicionan los distintos surfactantes en la interfase aceite-agua ya que probablemente se intercalan en la interfase formando un sistema miscible con distribución aleatoria, lo cual puede disminuir la electronegatividad de la partícula coloidal (McClements y Jafari, 2017).

Estabilidad física de las nanoemulsiones

Todas las nanoemulsiones se mantuvieron estables durante su almacenamiento a 5 y 25 °C ya que no se observó formación de cremado (figura 2). Este comportamiento se puede atribuir a los resultados obtenidos de los parámetros físicos de PS, Pdl y ZPot (figura 1). En el caso del tamaño de partícula, si bien se observaron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los distintos porcentajes de saponinas de quillay (figura 1A), la obtención de PS < 200 nm provocó una mayor estabilidad física durante el almacenamiento, pues en estos valores de PS predominan las fuerzas brownianas y disminuyen las fuerzas atractivas entre las gotas lo que evita su agregación y, por lo tanto, mejora su estabilidad física (McClements, 2015). El índice de polidispersidad también tiene un papel fundamental en la estabilidad física de las nanoemulsiones donde valores de Pdl < 0.2 , como los obtenidos en las nanoemulsiones con distintos porcentajes de saponinas de quillay (figura 1B), indican una alta estabilidad física debido a la homogeneidad en la distribución de los tamaños de partícula. En adición, considerando que los valores absolutos de ZPot de todas las nanoemulsiones fueron > 30 mV (figura 1C) se puede decir que existió una mayor repulsión eléctrica de las gotas de aceite, lo que ayudó a mantener su estabilidad física (McClements y Jafari, 2017). Por lo tanto, las saponinas de quillay fueron tan efectivas como el *Tween* 80 en mantener la estabilidad física de las nanoemulsiones durante su almacenamiento.

FIGURA 2. Fotografías de la estabilidad física de las nanoemulsiones con diferentes porcentajes de saponinas de quillay (SQ) (0-100% p/p) durante su almacenamiento a 25 °C, para el día 0 (A) y día 30 (B).



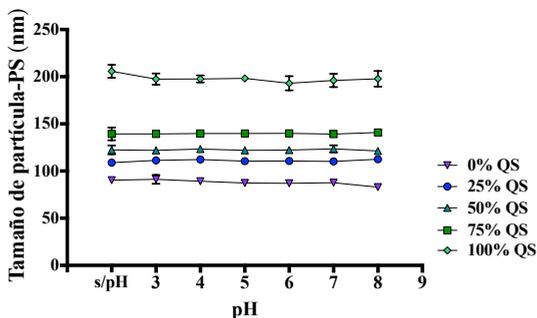
Fuente: Fotografías tomadas por los autores.

Cabe destacar que se observó (figura 2) un cambio en el color de las distintas nanoemulsiones al aumentar la concentración del extracto de saponinas (0 a 100% SQ), desde un color amarillo-pálido a un amarillo-marrón, lo que se pudo deber al color intrínseco del extracto con saponinas de quillay (marrón oscuro) (Chung *et al.*, 2017). Sin embargo, estas diferencias disminuyeron durante el almacenamiento sugiriendo que la pigmentación del extracto con saponinas de quillay no fue estable durante el almacenamiento.

Respecto al efecto del pH sobre el tamaño de partícula se puede decir que no se observaron cambios en los valores de tamaño de partícula bajo los distintos tratamientos de pH (figura 3), manteniéndose las diferencias observadas en el PS debido a la composición de las nanoemulsiones (diferente porcentaje de *Tween* 80 y saponinas de quillay).

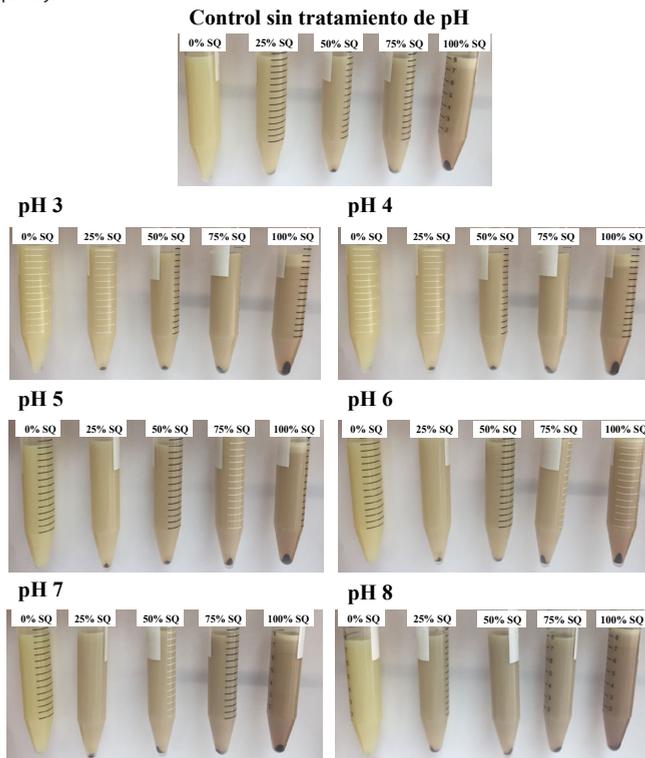
Además, se observó que las nanoemulsiones elaboradas con distintos porcentajes de saponinas de quillay (0-100% SQ) se mantuvieron visiblemente estables luego de ser sometidas a un proceso acelerado de desestabilización por centrifugación a todos los pH estudiados (figura 4). La buena estabilidad que presentaron las nanoemulsiones con saponinas de quillay (25-100% SQ) se pudo deber a que las saponinas de quillay presentan una alta estabilidad en un amplio rango de pH de 3 a 8 (Öztürk *et al.*, 2014), ya que a valores de pH más altos las saponinas se encuentran cargadas más negativamente, lo cual previene la agregación de las gotas de aceite y con ello la desestabilización de las nanoemulsiones (McClements y Gumus, 2016). La nanoemulsión control (0% SQ) elaborada sin saponinas de quillay también presentó una buena estabilidad física a los distintos pH, lo cual puede deberse a la buena capacidad emulsificante del *Tween* 80 que previene la agregación de las gotas de aceite bajo estas condiciones de pH (Uluata *et al.*, 2015). Cabe destacar, que en la figura 4 se observa un precipitado en las distintas nanoemulsiones que corresponde a sedimentos propios del extracto de quillay, el cual aumentó a medida que se incrementaba la concentración de saponinas (0-100% de saponinas de quillay – SQ).

FIGURA 3. Efecto del pH en el tamaño de partícula (PS) de las nanoemulsiones con diferente porcentaje de saponinas de quillay (SQ) (0-100% p/p). Los valores se expresan como promedio y desvío estándar.



Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 4. Fotografías de las nanoemulsiones con diferente porcentaje de saponinas de quillay (SQ) (0-100% p/p) y diferentes tratamientos de pH (3-8) después de un proceso de centrifugación a 4,539 rpm por 15 min. El precipitado de color marrón corresponde a la sedimentación del extracto de saponinas de quillay.

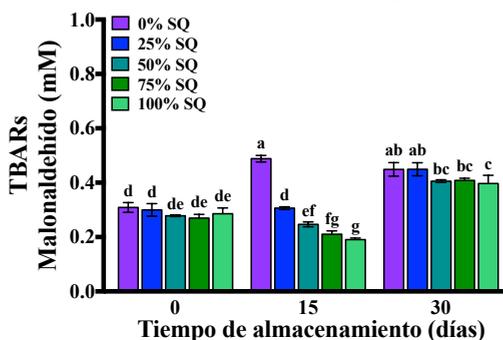


Fuente: Fotografías tomadas por los autores.

Estabilidad oxidativa de las nanoemulsiones

La estabilidad oxidativa de las nanoemulsiones se determinó mediante la prueba de las sustancias reactivas al ácido tiobarbitúrico (TBARs) bajo condiciones aceleradas de almacenamiento (50 °C), tal como se observa en la figura 5. Al día cero de almacenamiento, todas las nanoemulsiones presentaron la misma concentración de TBARs independiente del porcentaje de saponinas de quillay (0-100% SQ); sin embargo, al día 15 de almacenamiento se observó que la adición de saponinas de quillay (25-100% SQ) retardó la formación TBARs en relación con la nanoemulsión control (0% SQ) que no contenía saponinas. Al día 30 de almacenamiento todas las nanoemulsiones presentaron un aumento de la concentración de TBARs observándose valores similares entre ellas (figura 5). Si bien es sabido que el uso de surfactantes aniónicos en la elaboración de nanoemulsiones puede aumentar su oxidación lipídica debido a que atraen electrostáticamente a los iones metálicos de transición (McClements y Decker, 2018), el estudio de Uluata *et al.* (2015)

FIGURA 5. Concentración de sustancias reactivas al ácido tiobarbitúrico (TBARS) de las nanoemulsiones con diferentes porcentajes de saponinas de quillay (SQ) (0-100% p/p) durante el almacenamiento a 50 °C. Los valores se expresan como promedio y diferencias significativas.



Fuente: Elaboración de los autores.

demonstró que las nanoemulsiones estabilizadas con saponinas (surfactante aniónico) muestran una mejor estabilidad frente a la oxidación de los lípidos en relación con aquellas estabilizadas con surfactantes sintéticos (*Tween 80* – no iónico), lo cual atribuyeron a su capacidad para frenar la acción de los radicales libres. Lo cual también se pudo observar en nuestro estudio durante los primeros días de almacenamiento en condiciones aceleradas. Por lo tanto, las saponinas de quillay podrían retardar el inicio de la oxidación lipídica lo que representa una ventaja tecnológica frente al surfactante sintético.

Conclusiones

El remplazo de un surfactante sintético (*Tween 80*) por otro natural (saponinas de quillay) afecta las propiedades físicas de las nanoemulsiones. El uso de saponinas de quillay es menos eficiente en la obtención de nanoemulsiones con tamaños de partícula <100 nm, sin embargo, tiene un efecto menor sobre el índice de polidispersidad. La mezcla *Tween 80*-saponinas de quillay modifica los valores de potencial zeta de las nanoemulsiones debido a la competitividad entre los distintos surfactantes por su adsorción en la interfase aceite-agua. Todas las nanoemulsiones presentan una buena estabilidad física durante su almacenamiento al no observarse indicios de formación de cremado durante 30 días. La variación del pH (3-8) no modifica el tamaño de partícula de las nanoemulsiones ni la formación de crema luego de un proceso de centrifugación. Por otro lado, el remplazo por saponinas de quillay mejora la protección frente a la oxidación lipídica durante el almacenamiento en condiciones aceleradas en comparación con el uso del surfactante sintético (*Tween 80*). Por lo tanto, se puede concluir que las saponinas de quillay son un surfactante natural eficaz que puede ser utilizado en la elaboración de nanoemulsiones estables físicamente y frente la oxidación lipídica lo cual permite su incorporación en una gran variedad de alimentos.

Referencias

- Arancibia, C., Riquelme, N., Zúñiga, R., Matiacevich, S. (2017). Comparing the effectiveness of natural and synthetic emulsifiers on oxidative and physical stability of avocado oil-based nanoemulsions. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 44(1): 159-166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2017.06.009>
- Bai, L., Huan, S., Gu, J., McClements, D. J. (2016). Fabrication of oil-in-water nanoemulsions by dual-channel microfluidization using natural emulsifier: saponins, phospholipids, proteins, and polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 61(1): 703-711. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.06.035>
- Bortnowska, G., Balejko, J., Tokarczyk, G., Romanowska-Osuch, A., Krzemińska, N. (2014). Effects of pregelatinized waxy maize starch on the physicochemical properties and stability of model low-fat oil-in-water food emulsions. *Food Hydrocolloids*, 36(1): 229-237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.09.012>
- Böttcher, S., Drusch, S. (2016). Interfacial properties of saponin extracts and their impact on foam characteristics. *Food Biophysics*, 11(1): 91-100. <http://dx.doi.org/10.1007/s11483-015-9420-5>
- Chung, C., Sher, A., Rousset, P., Decker, E. A., McClements, D. J. (2017). Formulation of food emulsions using natural emulsifiers: utilization of quillaja saponin and soy lecithin to fabricate liquid coffee whiteners. *Journal of Food Engineering*, 209(1): 1-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.011>
- Gupta, A., Burak-Eral, H., Alan-Hatton, T., Doyle, P. S. (2016). Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter*, 12(1): 2826-2841. <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM02958A>
- Luo, X., Zhou, Y., Bai, L., Liu, F., Zhang, R., Zhang, Z., Zheng, B., Deng, Y., McClements, D. J. (2017). Production of highly concentrated oil-in-water emulsions using dual-channel microfluidization: use of individual and mixed natural emulsifiers (saponin and lecithin). *Food Research International*, 96(1): 103-112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2017.03.013>
- McClements, D. J. (2015). *Food emulsions: Principles, practices, and techniques*, 3a ed. CRC press and Taylor & Francis Group.
- McClements, D. J., Gumus, C. E. (2016). Natural emulsifiers: biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 234(1): 3-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.002>
- McClements, D. J., Jafari, S. M. (2017). Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 251(1): 55-79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.001>
- McClements, D. J., Bai, L., Chung, C. (2017). Recent advances in the utilization of natural emulsifiers to form and stabilize emulsions. *Annual Review of Food Science and Technology*, 8(1): 205-236. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-food-030216-030154>
- McClements, D. J., Decker, E. (2018). Interfacial antioxidants: A review of natural and synthetic emulsifiers and coemulsifiers that can inhibit lipid oxidation.

- Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(1): 20-35.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05066>
- Montes de Oca-Ávalos, J. M., Candal, R. J., Herrera, M. L. (2017). Nanoemulsions: stability and physical properties. *Current Opinion in Food Science*, 16(1): 1-6.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2017.06.003>
- Öztürk, B., Argin, S., Ozilgen, M., McClements, D. J. (2014). Formation and stabilization of nanoemulsions-based vitamin E delivery systems using natural surfactants: quillaja saponin and lecithin. *Journal of Food Engineering*, 142(1): 57-63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.06.015>
- Öztürk, B., McClements, D. J. (2016). Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. *Current Opinion in Food Science*, 7(1): 1-6.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2015.07.008>
- Raikos, V., Duthie, G., Ranawana, V. (2016). Comparing the efficiency of different food-grade emulsifiers to form and stabilize orange oil-in-water beverage emulsions: influence of emulsifier concentration and storage time. *International Journal of Food Science and Technology*, 52(2): 348-358.
<http://dx.doi.org/10.1111/ijfs.13286>
- Salvia-Trujillo, L., Soliva-Fortuny, R., Rojas-Grau, M. A., McClements, D. J., Martín-Belloso, O. (2017). Edible nanoemulsions as carriers of active ingredients: A review. *Annual Review of Food Science and Technology*, 8(1): 439-466.
<http://dx.doi.org/10.1146/annurev-food-030216-025908>
- Uluata, S., McClements, D. J., Decker, E. (2015). Physical stability, autooxidation, and photosensitized oxidation of ω -3 oils in nanoemulsions prepared with natural and synthetic surfactants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(42): 9333-9340. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03572>
- Uzoigwe, C., Burgess, J. G., Ennis, C. J., Rahman, P. K. (2015). Bioemulsifier are not biosurfactants and require different screening approaches. *Frontiers in Microbiology*, 6(1): 245-251. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2015.00245>
- WHO-World Health Organization (2006). WHO Food additives series: 56; Safety evaluation of certain food additives. World Health Organization, Ginebra Suiza.
- Yang, Y., Leser, M. E., Sher, A. A., McClements, D. J. (2013). Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: *Quillaja saponins* (Q-Naturale®). *Food Hydrocolloids*, 30(2): 589-596.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.08.008>
- Zhang, J., Bing, L., Reineccius, G. A. (2015). Formation, optical properties and stability of orange oil nanoemulsions stabilized by Quillaja saponins. *LWT-Food Science and Technology*, 64(2): 1063-1070.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.07.034>
- Zhu, Z., Wen, Y., Yi, J., Cao, Y., Liu, F., McClements, D. J. (2019). Comparison of natural and synthetic surfactant at forming and stabilizing nanoemulsions: tea saponin, quillaja saponin and tween 80. *Journal of Colloid and Interface Science*, 536(1): 80-87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.024>

Síntesis de catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO₂ y su aplicación en la reacción de oxidación de CO*

Synthesis of Au-Sn/TiO₂ bimetallic catalysts and their application in the oxidation reaction of CO

Viridiana Maturano-Rojas,** Rodolfo Zanella**,¹

ABSTRACT: This work presents a study on the synthesis of bimetallic Au-Sn/TiO₂ catalysts by deposition precipitation with urea method (DPU), through two procedures: sequential deposition and co-deposition. The catalysts were prepared using Na₂O₃Sn•3H₂O and SnCl₂ as tin precursor and HAuCl₄•3H₂O as gold precursor. For the catalysts prepared by sequential DPU, the effect of the order of deposition of the metals, and the atmosphere used during the thermal treatment after deposition of the first metal on the catalytic properties was studied. A series of four catalysts were prepared by co-deposition varying the molar ratio Au:Sn. The catalysts were evaluated in CO oxidation and characterized by different spectroscopic techniques and transmission electronic microscopy to study the influence of the synthesis methodology, the precursor and the activation conditions on their catalytic behavior.

KEYWORDS: bimetallic catalyst, CO oxidation, gold, tin, alloy.

RESUMEN: En este trabajo se presenta el estudio de la síntesis de catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO₂ mediante el método de depósito precipitación con urea (DPU), a través de dos procedimientos: el depósito secuencial y el co-depósito. Los materiales fueron preparados usando Na₂O₃Sn•3H₂O y SnCl₂ como precursores de estaño y HAuCl₄•3H₂O como precursor de oro. En el caso de los catalizadores preparados por DPU secuencial se realizaron algunas modificaciones que incluyen el orden en que se depositan los metales y un tratamiento térmico intermedio con aire o H₂. Por otra parte, una serie de cuatro catalizadores fue preparada por co-depósito variando la relación molar Au:Sn. Todos los materiales fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO y caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de transmisión (TEM) con la finalidad de estudiar la influencia de la metodología empleada en la síntesis, la selección de los precursores y las condiciones de activación en su comportamiento catalítico.

PALABRAS CLAVE: catalizador bimetalico, oxidación de CO, oro, estaño, aleación.

Introducción

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad a la que una reacción química se aproxima al equilibrio, sin aparecer en el producto final y sin desaparecer durante la reacción. Un catalizador puede también modifi-

Recibido: 24 de septiembre de 2018.

Aceptado: 17 de enero de 2019.

* Agradecemos al proyecto CONACYT-PDCPN 1216, por el apoyo financiero otorgado.

** Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, C. P. 04510, Ciudad de México, México.

¹ Autor de correspondencia: rodolfo.zanella@icat.unam.mx



car la distribución de productos (selectividad). Normalmente, los catalizadores proporcionan un mecanismo que involucra un estado de transición diferente al del proceso no catalizado y una menor energía de activación (Zanella, 2014).

El oro es un metal que, a pesar de tener propiedades químicas muy interesantes, por mucho tiempo fue considerado como un material poco activo en catálisis. No obstante, a finales de la década de los ochenta, cuando Haruta y colaboradores mostraron que nanopartículas de oro soportadas ($<10\text{nm}$) era capaces de catalizar la reacción de oxidación de CO a baja temperatura (Haruta *et al.*, 1989), se despertó un gran interés por parte de la comunidad científica por este metal en forma nanométrica. Hoy en día, los catalizadores basados en oro son objeto de una intensa investigación debido a su potencial aplicación en áreas como la catálisis (reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica) (Corti *et al.*, 2007; Ruiz *et al.*, 2011; Zanella, 2014), biología (nanopartículas de oro usadas como biosensores) (Ghazi *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2018), química (síntesis de compuestos, por ejemplo, azocompuestos aromáticos, polímeros, etc.) (Combata *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2008), ciencia de superficie (estudio de catalizadores modelo para explorar la relación estructura-propiedad de los catalizadores de polvo) (Dien *et al.*, 2019), nanotecnología (fabricación de envases resistentes a la abrasión y con propiedades antimicrobianas) (Chaudhry *et al.*, 2008), entre otras. Dentro de las reacciones de interés ambiental catalizadas por nanopartículas de oro soportadas, la oxidación de la molécula de monóxido de carbono (CO) es una de las más estudiadas, al ser uno de los contaminantes más abundantes en la atmósfera que resulta tóxico al ser respirado y puede causar múltiples afectaciones a la salud de las personas, por lo cual es muy importante transformarlo a sustancias menos tóxicas como el CO_2 . Dada su relevancia, en los últimos años diversos trabajos de investigación se han enfocado en determinar la influencia que tienen factores como el soporte, el estado de oxidación del oro, la forma y el tamaño de las partículas, pues la combinación de estos y algunos otros factores como el método de síntesis y las condiciones de activación tienen una influencia importante en la actividad presentada por los catalizadores de oro. En el caso del soporte, su naturaleza ha resultado un factor sobresaliente, al poder influir indirectamente en la forma y tamaño de las nanopartículas de oro debido a las interacciones metal-soporte (Janssens *et al.*, 2006). Además, en la reacción de oxidación de CO, los óxidos reducibles pueden suministrar oxígeno y ayudar a la activación de este (Aiqin *et al.*, 2013). Por otra parte, se ha reportado que las nanopartículas menores a 3 nm son las mayormente responsables de la actividad en reacciones catalíticas, debido a la presencia de un mayor número de sitios de baja coordinación (esquinas, bordes e imperfecciones) en la superficie de las partículas de oro (Haruta, 1997, 2003). En este aspecto, López-Acevedo y colaboradores señalaron que cúmulos de oro menores a 2 nm, también podrían adsorber O_2 y por lo tanto disminuir la barrera de activación para la

oxidación de CO, beneficiando la actividad (López-Acevedo *et al.*, 2010). En cuanto al mecanismo de reacción, se sugiere que el CO es adsorbido en la superficie de las partículas de oro, en donde se oxida a CO₂, mientras que la adsorción y activación del oxígeno molecular aún es un tema controversial. En general, se ha propuesto que el oxígeno puede adsorberse y activarse en: 1) partículas de oro atómico o molecular, 2) en la interfase entre las partículas y el soporte, o bien, 3) a través de oxígeno de la red del soporte de óxido metálico (Widmann *et al.*, 2016). A pesar de que los catalizadores soportados de oro han resultado efectivos para catalizar una gran cantidad de reacciones además de la oxidación de CO, su aplicación se ha visto limitada debido a ciertos factores, entre los cuales se destacan la sinterización de las partículas, el cambio del estado de oxidación del oro, sensibilidad a la humedad o el envenenamiento del catalizador (Konova *et al.*, 2004; Hao *et al.*, 2009; Delannoy *et al.*, 2013; Haruta, 2011). Por tal motivo, la investigación de sistemas bimetálicos basados en oro ha despertado interés en los años recientes, ya que la presencia del segundo metal elimina algunas de las restricciones ya mencionadas, gracias a la presencia de efectos estructurales (ensamble) y electrónicos (ligando), que pueden actuar individual o colectivamente para proporcionar una mayor actividad, selectividad y/o estabilidad (Aiqin *et al.*, 2013; Aguilar-Tapia, 2017). Hoy en día, un gran número de catalizadores bimetálicos son estudiados debido a su aplicación en diversas reacciones químicas, por ejemplo, el sistema bimetálico Ir-Sn ha mostrado mejorar la selectividad en la reacción de deshidrogenación de propano, el sistema Ni-Co es un catalizador efectivo para la reformación en seco del metano, mientras que el catalizador Pt-Pd es un material que ha resultado prometedor para la fotoproducción de hidrógeno (Gallo *et al.*, 2013; Horlyck *et al.*, 2018; Caudillo-Flores *et al.*, 2018). Por otra parte, los catalizadores bimetálicos basados en oro también son ampliamente investigados dada su eficiencia para catalizar diferentes reacciones, entre ellas, la oxidación de CO a baja temperatura, la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua, la hidrogenación selectiva de acetileno, etc. (Sandoval *et al.*, 2015; Darabdhara *et al.*, 2018; Pongthawornsakun *et al.*, 2018).

Por su parte, el estaño es un semimetal empleado también en el área de catálisis, ya sea como soporte (SnO₂) o como promotor en reacciones de oxidación. Los sistemas bimetálicos Pt-Sn y Pd-Sn han sido los más estudiados (Urresta *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2006; Taniya *et al.*, 2012; Freakley *et al.*, 2016). En particular, algunos estudios han mostrado que la combinación Pt-Sn muestra un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de CO a baja temperatura, el cual es resultado de la formación de sitios Snⁿ⁺-Pt, mismos que se forman *in situ* durante la reacción (Margitfalvi *et al.*, 2001; Michalak *et al.*, 2014). Por otro lado, pocos son los trabajos difundidos sobre la aplicación del sistema Au-Sn en la reacción de oxidación de CO (Wang *et al.*, 2006, Yu *et al.*, 2008). En uno de los trabajos más representativos (Sodomi *et al.*, 2009), se plantea un efecto sinérgico resultado de la presencia de nanopartículas de

óxido de estaño. Se sugiere que la reducibilidad de los óxidos de estaño modifica la densidad de carga de las partículas de oro, lo cual permite la activación del O_2 y la estabilización de *clusters* pequeños de oro. A la fecha, no hay reportes relacionados con la síntesis de catalizadores Au-Sn preparados por depósito precipitación con urea (DPU) y dado que el oro y el estaño son metales miscibles entre sí, el objetivo del presente trabajo es sintetizar catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO₂ y determinar la influencia que tienen los parámetros de la síntesis en la obtención de un catalizador bimetalico que, en comparación con los respectivos monometalicos, muestre un posible comportamiento sinérgico en la reacción de oxidación de CO.

Procedimiento experimental

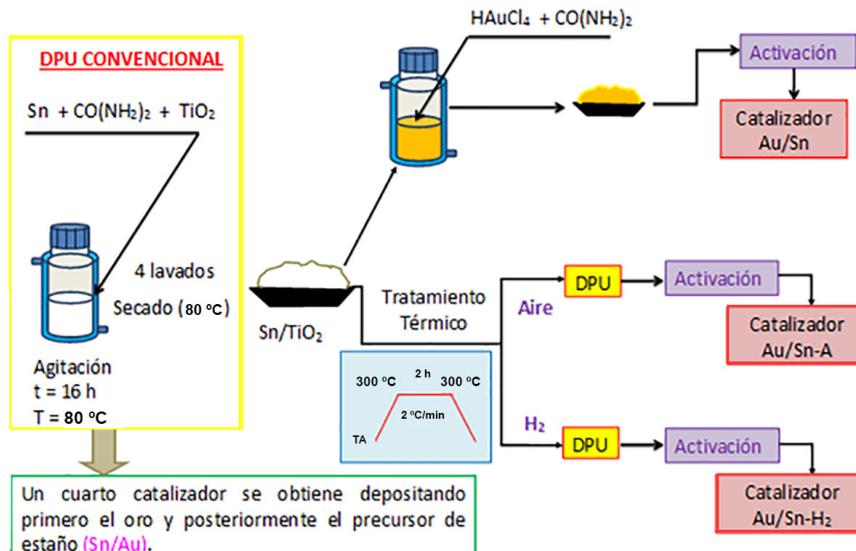
Síntesis de catalizadores

Los catalizadores monometalicos y bimetalicos Au-Sn/TiO₂ fueron preparados utilizando Na₂O₃Sn•3H₂O y SnCl₂ como precursores del estaño y HAuCl₄•3H₂O como precursor de oro (todos de la marca Sigma-Aldrich). En todos los catalizadores la carga nominal de oro fue 3% y de estaño 1.8% para mantener una relación molar 1:1 en los catalizadores bimetalicos. Los catalizadores monometalicos se prepararon por el método DPU (Zanella *et al.*, 2002 y 2004), mientras que catalizadores bimetalicos se sintetizaron siguiendo dos procedimientos, el depósito secuencial y el co-depósito. En los catalizadores bimetalicos preparados por DPU secuencial se realizaron algunas modificaciones del procedimiento: 1) el orden del metal depositado, y, 2) un tratamiento intermedio con aire o hidrógeno a 300 °C después de depositar estaño y previo al depósito del oro. Por otra parte, en los catalizadores preparados por co-depósito los precursores de los metales son colocados simultáneamente en el sistema. Una serie de 4 catalizadores preparados por este método fue preparada modificando las relaciones molares Au:Sn (1:2, 1:1, 1:0.5 y 1:0.25), en todos los casos el oro se mantuvo fijo al 3%. Las condiciones óptimas de activación se encontraron tratando térmicamente los catalizadores a diferentes temperaturas durante 2 horas bajo un flujo de aire o H₂, utilizando una rampa de 2 °C/min.

La figura 1 muestra un diagrama general del procedimiento y las modificaciones hechas a este para preparar una serie de 4 catalizadores bimetalicos preparados por DPU secuencial a partir del precursor Na₂O₃Sn•3H₂O. Otra serie de materiales fue preparada a partir de SnCl₂.

En la tabla 1, se muestra la nomenclatura utilizada para cada uno de los catalizadores preparados y se especifican las condiciones de síntesis. En el caso de los catalizadores bimetalicos preparados por depósito secuencial, su nomenclatura incluye una diagonal que separa los símbolos de cada elemento depositado y señala que el primer elemento que aparece dentro del nombre corresponde al metal que se depositó en segundo lugar. El subíndice "Cl" indica que el precursor empleado fue cloruro de estaño.

FIGURA 1. Esquema de la síntesis por DPU secuencial a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y las modificaciones hechas durante el procedimiento.



Fuente: Elaboración de los autores.

TABLA 1. Nomenclatura de los catalizadores preparados y condiciones de síntesis.

Nomenclatura	Precursor de Sn	Método de preparación	Orden de depósito de los metales	Tratamiento térmico intermedio
Au/TiO ₂	-----	DPU	-----	-----
Sn/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	DPU	-----	-----
Sn _{Cl} /TiO ₂	SnCl ₂	DPU	-----	-----
Au/Sn	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	DPU Secuencial	1) Sn 2) Au	-----
Au/Sn-A				300 °C en aire
Au/Sn-H ₂ *				300 °C en H ₂
Sn/Au	1) Au ; 2) Sn		-----	
Au/ Sn _{Cl} *	SnCl ₂		1) Sn 2) Au	-----
Au/ Sn _{Cl} -A				300 °C en aire
Au/ Sn _{Cl} -H ₂ *				300 °C en H ₂
Sn _{Cl} /Au*				1) Au ; 2) Sn
AuSn 1:1	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O		co-DPU	Simultáneamente
AuSn 1:2		-----		
AuSn 1:0.5		-----		
AuSn 1:0.25		-----		

* Se obtuvo una coloración morada previa a la activación del material.

Fuente: Elaboración de los autores.

Caracterización

Un microanálisis químico por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) fue realizado utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Jeol, modelo 5900-LV con un sistema de microanálisis EDS marca Oxford, modelo ISIS.

Un microscopio electrónico TEM JEOL 2010 FasTem equipado con detectores GIF (*Gatan image filter*), una unidad STEM y HAADF (*high angle annular dark field*) o contraste Z fue utilizado para obtener el tamaño promedio de las partículas y su distribución en el soporte.

Algunos de los materiales preparados fueron caracterizados por UV-visible haciendo uso de un equipo CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies, equipado con una celda de reflectancia difusa Praying Mantis de la marca Harrick.

La adsorción de CO en catalizadores de oro seguida por espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa mediante transformada de Fourier (DRIFTS) es una técnica en la que se emplea al CO como molécula sonda para obtener información del estado de oxidación de las especies de oro soportadas y, en este caso, la influencia del estaño en los sistemas bimetalicos. Para el desarrollo de esta técnica, el catalizador fresco fue colocado en el portamuestra de la celda DRIFT y activado *in situ* a las condiciones de estudio deseadas. Una vez concluida la activación, el sistema fue purgado con N₂ por 10 min. Por último, se hizo pasar un flujo de 5% CO con balance N₂ (40 ml/min) durante aproximadamente dos horas. Un equipo Nicolet iS50R FT-IR fue empleado para tomar espectros aproximadamente cada 2.7 min durante todo el proceso de adsorción.

Actividad catalítica

La eficiencia de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO se determinó haciendo uso del sistema de micro-reacción en fase gas (*in situ research*, RIG-150), provisto de un reactor de cuarzo. Este sistema está acoplado a un cromatógrafo de gases (agilent technologies 7820A), el cual permite identificar los compuestos a la salida del reactor y cuantificar el grado de reacción. Para llevar a cabo el análisis, se colocaron 40 mg de catalizador fresco en el reactor de cuarzo y fueron activados *in situ* mediante un flujo de aire o H₂ hasta la temperatura deseada, siguiendo una rampa de 2 °C/min. La reacción consistió en hacer pasar a través del reactor una mezcla al 1% v/v CO y 1% v/v O₂ en balance con N₂ que consiste en: 60 mL/min de un gas acarreador (N₂), 20 mL/min de 5% (v/v) CO en N₂ y 20 mL/min de 5% (v/v) O₂ en N₂. La mezcla de reacción fue inyectada al cromatógrafo cada 5 minutos, para monitorear la conversión de CO a CO₂ respecto a la temperatura. Se utilizó un recirculador para enfriar el reactor y poder monitorear la reacción a temperatura desde -5 °C.

Resultados y discusión

Síntesis y caracterización de los catalizadores

Un total de 12 catalizadores bimetálicos fueron obtenidos a partir de los dos precursores de estaño seleccionados y los diferentes procedimientos de síntesis empleados.

Los resultados por EDS permiten saber qué porcentaje de cada uno de los metales fue depositado y de esta forma deducir si el método DPU es adecuado o no para depositar ambos metales. De acuerdo con la literatura (Zanella *et al.*, 2005), en los catalizadores monometálicos de oro preparados por DPU este metal se deposita completamente y de acuerdo con los resultados obtenidos, sucede lo mismo con los catalizadores de estaño monometálico preparados a partir de ambos precursores. Por otro lado, se ha observado que cuando se sintetizan catalizadores bimetálicos, la carga real de uno o de ambos metales depositados puede verse disminuida, debido a la formación de especies solubles que se pierden durante los lavados que permiten eliminar especies que no reaccionan (Sandoval *et al.*, 2011). En el caso del procedimiento para sintetizar catalizadores bimetálicos Au-Sn por co-depósito, se observa que el estaño se deposita en aproximadamente un 80% (tabla 2).

TABLA 2. Caracterización por EDS de los materiales preparados.

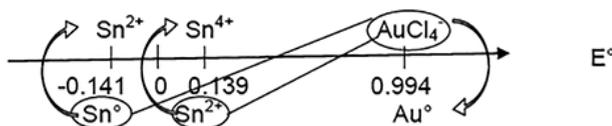
	Catalizador	Carga teórica (%peso)	Carga real (% peso)
	DPU		
	Au/TiO ₂	3	3
	Sn/TiO ₂	1.8	1.8
	SnCl/TiO ₂		2
	DPU Secuencial		
Na₂O₃Sn·3H₂	Au/Sn	Au=3.0 Sn=1.8	Au=3.1 ; Sn=1.8
	Au/Sn-A		Au=3.3 ; Sn=1.8
	Au/Sn-H ₂ *		Au=3.2 ; Sn=1.9
	Sn/Au		Au=3.0 ; Sn=1.9
SnCl₂	Au/SnCl*		Au=3.4 ; Sn=1.9
	Au/SnCl-A		Au=3.2 ; Sn=2.0
	Au/SnCl-H ₂ *		Au=2.5 ; Sn=1.8
	SnCl/Au*		Au=3.5 ; Sn=2.1
	co-DPU		
Na₂O₃Sn·3H₂	AuSn 1:1	Au=3.0 ; Sn=1.8	Au=3 ; Sn=1.4
	AuSn 1:2	Au=3 ; Sn=3.6	Au=2.8 Sn=3.7
	AuSn 1:0.5	Au=3 ; Sn=0.9	Au=3 Sn=0.7
	AuSn 1:0.25	Au=3 ; Sn=0.45	Au=3.5 Sn=0.5

* Color morado después del secado.

Fuente: Elaboración de los autores.

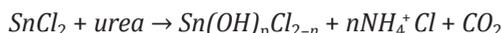
Se sabe que el catalizador monometálico Au/TiO₂ sintetizado por el método DPU se caracteriza por presentar un color crema después de la síntesis y cambiar a morado al ser activado y obtener la fase activa (siempre y cuando se obtengan partículas pequeñas, típicamente < 3 nm). No obstante, al introducir el estaño en los catalizadores bimetalicos preparados por DPU secuencial, 4 de ellos presentaron un cambio de color previo a la activación, indicando que se lleva a cabo una reacción redox durante el proceso de síntesis, lo cual puede explicarse al analizar los potenciales de reducción de las especies de estaño y oro reportados en una escala de predicción de reacciones redox (figura 2).

FIGURA 2. Escala de predicción de reacciones redox.



Fuente: Elaboración de los autores.

En los catalizadores bimetalicos preparados a partir de SnCl₂, el precursor de estaño reacciona con los productos de descomposición de la urea formando sales, mismas que pueden depositarse o bien disolverse, para formar complejos a través de las siguientes reacciones:

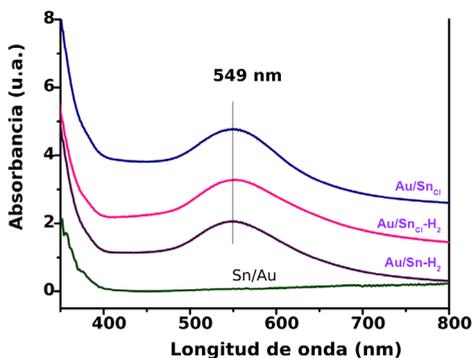


En algunas de estas sales o complejos depositados en el soporte, el Sn debe seguir manteniendo un estado de oxidación 2+, por lo cual, al reaccionar con las especies del precursor de oro, este se reduce a oro metálico. El único catalizador bimetalico sintetizado a partir de SnCl₂ que no mostró un cambio de color fue aquel cuya preparación incluyó un tratamiento intermedio con aire (Au/Sn_{Cl}-A), razón por la cual, las sales o complejos de Sn²⁺ se oxidaron obteniéndose Sn⁴⁺ incapaz de reducir las especies de oro. Por otra parte, el único catalizador bimetalico de estaño sintetizado a partir de Na₂O₃Sn que cambio de color durante la síntesis fue el sometido a un tratamiento térmico intermedio con H₂, lo cual provocó que las especies de Sn⁴⁺ presentes se redujeran a Sn²⁺ o incluso a estaño metálico y provocaran la reducción espontánea del oro.

Lo anterior logró corroborarse mediante la caracterización por UV-visible de estos materiales, ya que cuando las nanopartículas son irradiadas con energía en el rango del UV-visible (400 – 800 nm), los electrones oscilan colectivamente dando lugar a la llamada banda de resonancia plasmónica

(BRP), la cual es característica de cada material y en el caso de las nanopartículas metálicas de oro en solución, es observada cerca de los 520 nm (Villa *et al.*, 2016). En la figura 3, se presenta el espectro de absorción de una de las muestras que adquirieron un color crema después de la síntesis (Sn/Au), observándose que efectivamente en estos materiales no se detecta ninguna absorción en la zona característica del plasmón de oro (500-600 nm), mientras que el espectro UV-visible de los 3 catalizadores que presentaron un color morado durante la síntesis, mostraron también una banda de resonancia plasmónica en 549 nm, la cual es asociada con nanopartículas de oro metálico cuando están soportadas.

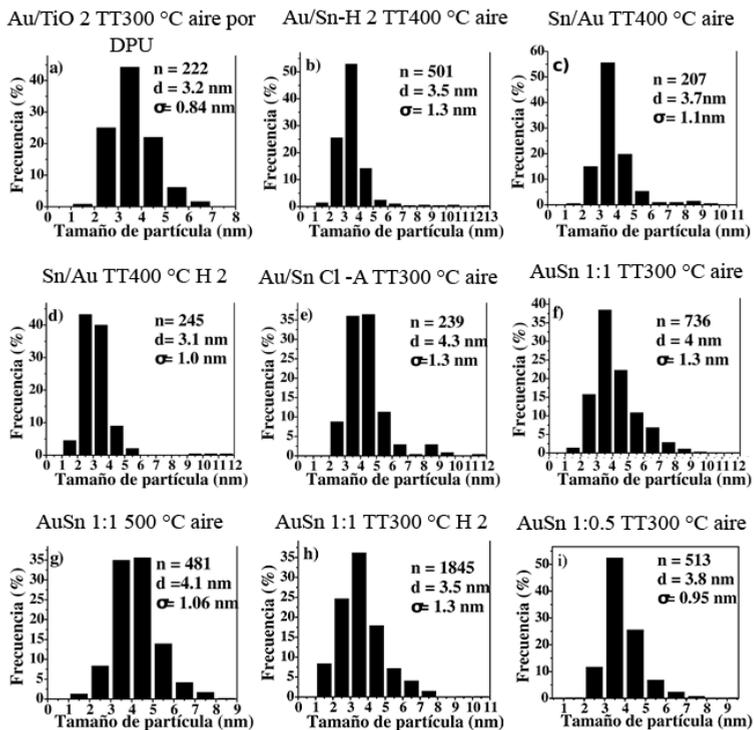
FIGURA 3. Espectros de UV-visible de los catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO₂ que presentaron una tonalidad morada durante la síntesis y del catalizador Sn/Au que se caracterizó por una tonalidad color crema.



Fuente: Elaboración de los autores.

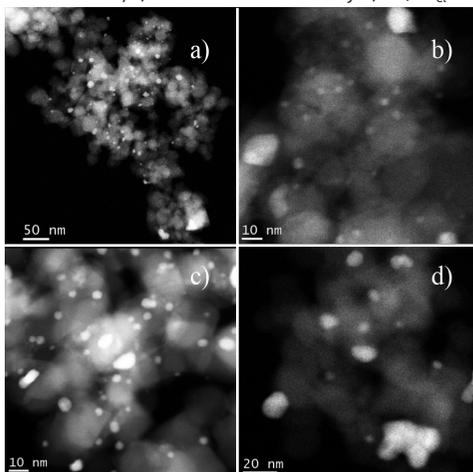
Por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron micrografías representativas de contraste Z (figura 4), a partir de las cuales se obtuvo el tamaño promedio de partícula y su distribución en los catalizadores más representativos. En general, se aprecian tamaños de partícula promedio similares, aunque también se observa que en los catalizadores preparados por co-depósito o en presencia de cloruros hay una tendencia a presentar un tamaño de partícula ligeramente mayor y una menor homogeneidad, no obstante, se puede asumir que cualquier mejora en el rendimiento catalítico podría ser atribuido a un efecto sinérgico dado por la interacción de los metales y el arreglo final de los átomos en la superficie de la partícula más que al tamaño de esta o a su interacción con el soporte. En la tabla 3, se presentan los histogramas de cada uno de los catalizadores evaluados por esta técnica y se especifica el número de partículas utilizadas para el análisis estadístico (n), el diámetro promedio de partícula (d) y la desviación estándar (σ) obtenida.

TABLA 3. Histogramas de distribución de tamaños de los catalizadores caracterizados por TEM.



Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 4. Imágenes de contraste Z de algunos de los catalizadores más representativos: a) Au/TiO₂ TT300 °C aire, b) Sn/Au TT400 °C aire, c) AuSn 1:1 TT300 °C aire y d) Au/Sn_{Cl}-A TT300 °C aire.



Fuente: Elaboración de los autores.

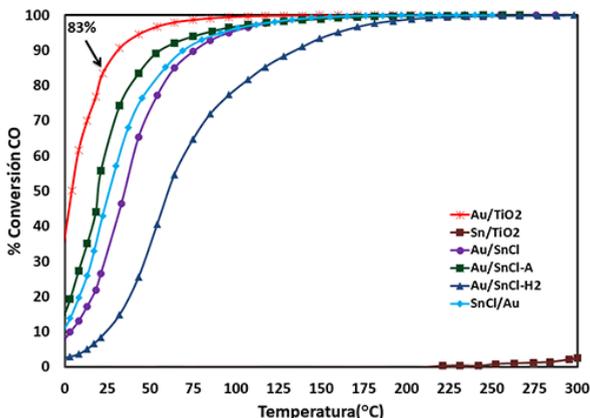
Pruebas catalíticas

Catalizadores preparados por DPU secuencial

El rendimiento catalítico de los catalizadores preparados está íntimamente relacionado con los precursores utilizados. En este sentido, la actividad catalítica de los catalizadores preparados a partir de SnCl_2 se vio seriamente afectada, como se observa en la figura 5. Este comportamiento puede atribuirse principalmente a dos factores, ambos relacionados con la selección del SnCl_2 como precursor: 1) la reducción del oro durante la síntesis (presencia de centros de nucleación previos a la activación), y, 2) la presencia de cloruros, pues si estos no son completamente eliminados durante la síntesis, pueden envenenar a los catalizadores de oro utilizados en la reacción de oxidación CO e inhibir su actividad por el envenenamiento directo del sitio activo o, como lo muestran algunos trabajos teóricos, dan lugar a una débil adsorción de O_2 y una baja estabilidad del complejo intermedio $\text{CO}\cdot\text{O}$ (Broqvist *et al.* 2004). Dentro de este grupo de catalizadores, el único que no presentó un color morado fue el catalizador Au/SnCl-A, en el cual se evitó la reducción del oro debido a la obtención del SnO_2 durante el tratamiento intermedio con aire a 300°C , sin embargo, probablemente debido a la presencia de los cloruros y un tamaño promedio de partícula de 4.3 nm se obtuvo una conversión de CO del 55% a temperatura ambiente con respecto al 83% alcanzado por el catalizador monometálico de oro.

La influencia que tiene el método de síntesis se observa claramente en los catalizadores preparados por DPU secuencial y las modificaciones realizadas en el procedimiento. A diferencia de los catalizadores preparados a partir de SnCl_2 , los sintetizados con $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presentaron un mejor rendimiento catalítico, pero solo uno de ellos mostró un efecto sinérgico en la reac-

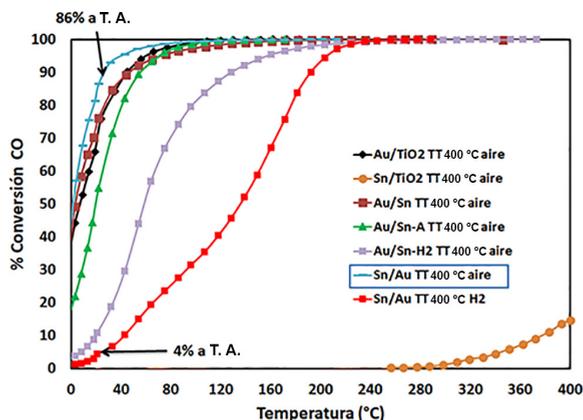
FIGURA 5. Conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Au-Sn/TiO₂ preparados por DPU secuencial a partir de SnCl_2 y activados a 300°C en flujo de aire.



Fuente: Elaboración de los autores.

ción de oxidación de CO. Es importante mencionar que los catalizadores fueron activados en flujo de aire a diferentes temperaturas, resultando 400 °C la temperatura óptima de activación. En la figura 6, se muestra la actividad alcanzada por estos materiales, observándose en primer lugar que el oro presenta aproximadamente 70% de conversión a temperatura ambiente, mientras que el Sn/TiO₂ no es activo sino hasta temperaturas por arriba de los 250 °C, de tal manera que cualquier mejora en la actividad catalítica a temperatura ambiente es resultado de un efecto de sinergia entre ambos metales más que un aporte individual. Por otro lado, se aprecia que un tratamiento intermedio no favorece la actividad catalítica e incluso se ve disminuida respecto a la referencia monometálica de oro, lo cual puede atribuirse a varios factores, entre ellos, una menor interacción Au-TiO₂. En particular, al tratar térmicamente el precursor de estaño en aire, se obtiene SnO₂ sobre el cual se podría ver favorecido el depósito de oro en lugar de hacerlo directamente sobre el TiO₂. En cambio, cuando el tratamiento intermedio se hace en hidrógeno se obtiene estaño metálico, especie que propicia la reducción espontánea del oro durante la síntesis y que se distingue por adquirir una tonalidad morada. En este caso, se obtiene un catalizador (Au/Sn-H₂) que a pesar de tener en su mayoría partículas relativamente pequeñas (3.5 nm) obtuvo apenas el 10% de conversión a temperatura ambiente, por lo cual también cabe la posibilidad de que haya migración del estaño hacia la superficie del catalizador durante el proceso de activación, propiciando en cierto grado la oclusión de las nanopartículas de oro. El catalizador que presentó sinergia en la reacción fue aquel cuya síntesis consiste en depositar en primer lugar el oro y posteriormente el estaño (Sn/Au TT 400 °C en aire), observándose un ligero incremento de la actividad a temperatura ambiente (~86%), lo cual probablemente se relaciona con la formación de óxido de estaño, el cual podría estar activando el oxígeno

FIGURA 6. Conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Au-Sn/TiO₂ preparados por DPU secuencial a partir de Na₂O₃Sn·3H₂O.



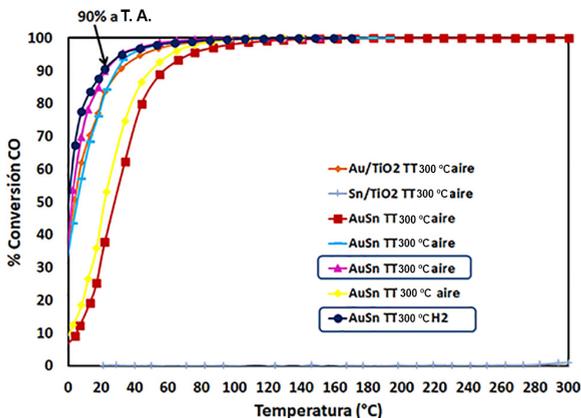
Fuente: Elaboración de los autores.

en la interfase de la nanopartícula de oro y el soporte o inclusive podría estarse comportando como una especie móvil durante la reacción de oxidación de CO. Al activar el catalizador a 400 °C en un atmósfera reductora (H₂) en lugar de aire, se nota que a pesar de tener un menor tamaño de partícula (3.1 nm) de acuerdo con los resultados de TEM, este catalizador logra solo un 4% de conversión de CO a 22 °C, apreciándose un decremento significativo en comparación al 86% alcanzado cuando la activación se realiza con aire y se obtienen partículas con un tamaño promedio ligeramente mayor (3.7 nm), por lo cual se sugiere que al realizar la activación con H₂, el estaño se está reduciendo y segregando aleatoriamente en el catalizador obstruyendo los sitios activos de oro o quizá se está formando una aleación con una mayor proporción de átomos de estaño en la superficie de la partícula.

Catalizadores preparados por co-DPU

El catalizador bimetalico preparado por co-depósito a partir de Na₂O₃Sn•3H₂O también presentó un efecto sinérgico en la oxidación de CO al ser activado a 300 °C en flujo de aire, presentando aproximadamente un 90% de conversión a temperatura ambiente (figura 7). No obstante, a diferencia del catalizador bimetalico preparado mediante depósito secuencial, en el cual la actividad se vio inhibida cuando la activación se realizó en una atmósfera reductora, y en cuyo caso sucedió lo opuesto, es decir, se obtuvo un catalizador que también presenta un efecto sinérgico y es equiparable al mostrado cuando la activación se realiza en aire, lo cual podría ser resultado de una mejor distribución de las especies activas en el soporte durante la síntesis y probablemente a la formación de partículas bimetalicas con una mejor distribución de átomos en superficie cuando la activación se realiza con H₂. Por otro lado, en algunos de los catalizadores bimetalicos sintetizados, la distri-

FIGURA 7. Conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometalicos y bimetalicos Au-Sn preparados por co-DPU a partir de Na₂O₃Sn•3H₂O.

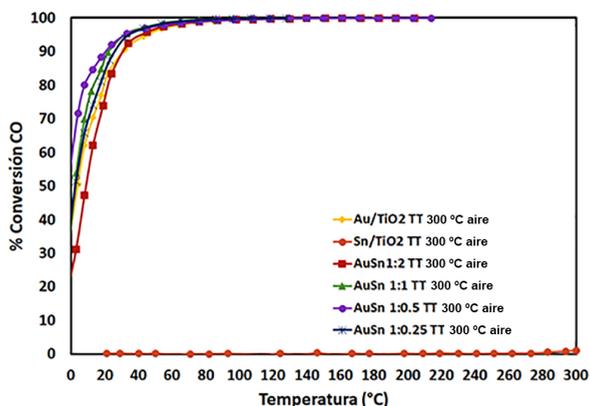


Fuente: Elaboración de los autores.

bución de tamaño de partícula también podría estar jugando un papel importante en la actividad catalítica, como es el caso de los catalizadores bimetálicos preparados por co-depósito y activados en flujo de aire a 300 y 500 °C, en los cuales se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 4 y 4.1 nm, respectivamente, con la diferencia de que, en el primero, aproximadamente el 56% de las partículas son de 3.5 nm, mientras que en el catalizador activado a 500 °C este mismo porcentaje corresponde a partículas mayores a 4-5 nm.

Al evaluar el desempeño de los catalizadores bimetálicos con diferentes relaciones molares se encontró que la actividad catalítica se ve desfavorecida cuando hay una mayor cantidad de estaño en el sistema (relación 1:2), mientras que se observa una mayor actividad a bajas temperaturas (56% de conversión a 0 °C) cuando los metales Au:Sn tienen una relación 1:0.5, es decir, hay una relación óptima de los metales que favorece la reacción de oxidación de CO (figura 8).

FIGURA 8. Conversión de CO vs temperatura de los catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO₂ con diferentes relaciones molares preparados por co-DPU a partir de Na₂O₃Sn•3H₂O.



Fuente: Elaboración de los autores.

En general, en la tabla 4, se observa de forma clara que el desempeño catalítico de los materiales no depende del tamaño de las nanopartículas y que por lo tanto la eficiencia catalítica de los materiales es resultado de otros factores como por ejemplo el arreglo estructural de los átomos de oro y estaño en cada uno de los sistemas bimetálicos.

Caracterización superficial de los materiales

Uno de los parámetros que controlan la velocidad de la reacción, objeto de varios estudios, es el estado de oxidación de los sitios activos, mismo que a la fecha sigue siendo un tema controversial. Se han realizado estudios que incluyen la síntesis de nanopartículas de oro soportadas en óxidos no reducibles (inertes), por ejemplo, SiO₂ y Al₂O₃, los cuales no son capaces de activar el oxígeno o transferir carga al soporte. Estos catalizadores han sido sometidos a

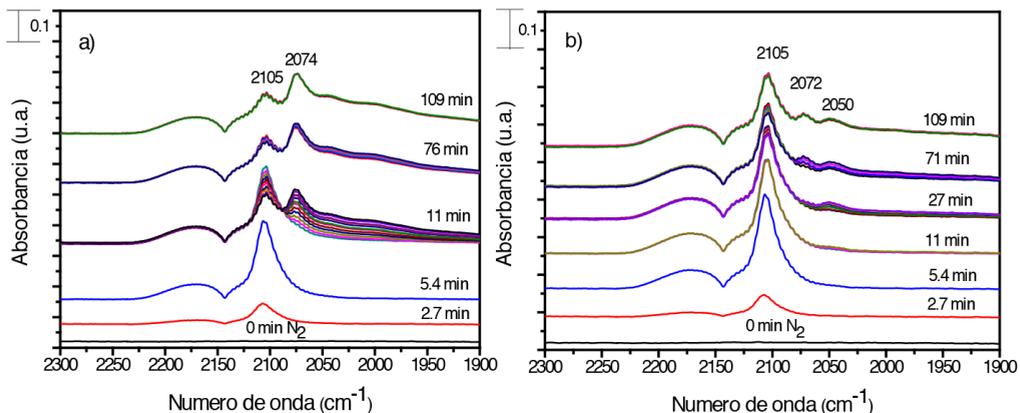
TABLA 4. Porcentaje de conversión de CO y su relación con el tamaño de partícula de oro.

Método de síntesis	Catalizador	Conversión (%)	Tamaño de partícula (nm)
DPU	Au/TiO ₂ TT400 °C aire	70	
	Au/TiO ₂ TT300 °C aire	83	3.2
DPU secuencial	Sn/Au TT400 °C aire	86	3.7
	Sn/Au TT400 °C H ₂	4	3.1
	Au/Sn-A TT400 °C aire	54	
	Au/Sn-H ₂ * TT400 °C aire	10	3.5
co-DPU	AuSn TT300 °C H ₂	89	3.5
	AuSn TT300 °C aire	90	4
	AuSn TT500 °C aire	38 %	4.1
	AuSn 1:0.5 TT300 °C aire	91	3.8
	AuSn 1:2 TT300 °C aire	83	

Fuente: Elaboración de los autores.

condiciones de presión, temperatura y presencia de atmósferas oxidantes y reductoras con la finalidad de formar especies de oro con diferentes estados de oxidación, para tratar de determinar bandas características en IR asignadas a CO adsorbido en especies específicas de oro. De manera general, se sabe que los catalizadores de oro pueden formar carbonilos con oro metálico, aniónico o catiónico, sin embargo, la asignación de algunas de estas bandas características aún es polémica (Chakarova *et al.*, 2011; Roze *et al.*, 2009). Por otro lado, al ser el DPU un método de preparación reproducible, se espera que al activar el catalizador de referencia Au/TiO₂ con aire a 300 y 400 °C, respectivamente, la principal diferencia aparente radique en el tamaño de partícula, pues de acuerdo con investigaciones previas, en las que catalizadores de Au/TiO₂ son sometidos a diferentes temperaturas de activación y gas de tratamiento, se ha encontrado que el tamaño de nanopartículas de oro soportado crece al incrementar la temperatura de activación y se reduce cuando el gas de tratamiento es hidrógeno en vez de aire (Mahmood *et al.*, 2014; Zanella y Louis, 2005). No obstante, hay una evidente diferencia en la forma como se adsorbe la molécula de CO en el catalizador monometálico activado a 300 y 400 °C, respectivamente (figura 9). Mientras que en la muestra monometálica activada a 300 °C se ve favorecida la adsorción en sitios Au^{δ-}-CO, en el oro monometálico activado a 400 °C, al inicio hay una adsorción de CO preferencialmente en sitios de oro metálico que se caracteriza por el crecimiento de la banda en 2105 cm⁻¹, misma que va disminuyendo gradualmente para dar paso a la formación de las bandas asignadas a la adsorción de CO en sitios de oro parcialmente reducido, es decir, a 400 °C, se presenta una menor transferencia de carga de molécula de CO a las partículas de oro.

FIGURA 9. Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente en el catalizador monometálico Au/TiO₂ activado *in situ* con aire: a) 300 °C, y, b) 400 °C.



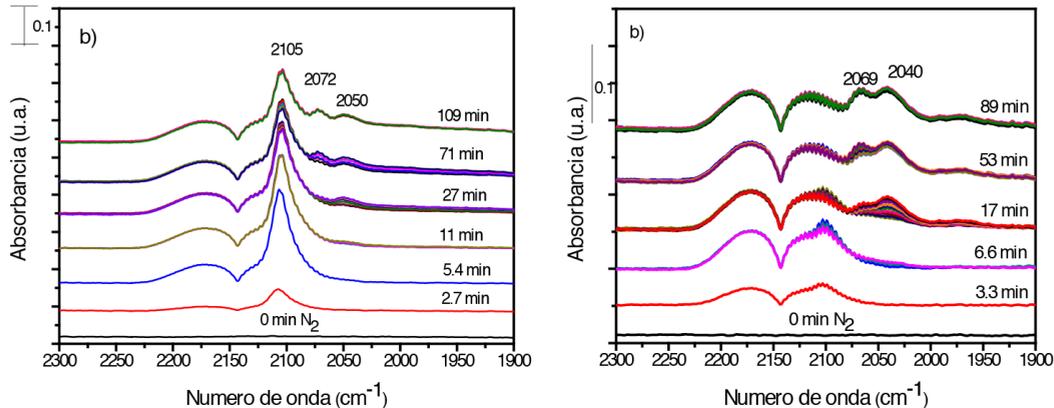
Fuente: Elaboración de los autores.

En el caso del catalizador monometálico Sn/TiO₂, se ha reportado que el Sn no absorbe el CO a temperatura ambiente (Gallo *et al.*, 2013), por lo que cualquier cambio en los espectros de adsorción de CO de los catalizadores bi-metálicos con respecto a las referencias monometálicas es indicio de la interacción que existe entre ambos metales.

El comportamiento del catalizador bimetalico Sn/Au, respecto a la referencia de oro, presenta un ligero incremento en la intensidad de la banda relacionada con la formación de sitios Au^δ, de lo cual se podría asumir que esta banda está relacionada con partículas de menor tamaño o, bien, que la presencia del estaño favorece la transferencia de carga a la partícula de oro, por lo cual el incremento en la actividad podría ser resultado de un efecto electrónico.

No obstante, cuando el catalizador es activado en una atmósfera reductora, también se presenta un efecto estructural que en vez de potenciar la reacción, la inhibe, lo cual se aprecia en los resultados de las pruebas de reacción y se comprueba al observar los espectros DRIFT obtenidos (figura 10b), en los cuales se ve que la banda en ~2100 cm⁻¹ tiene una intensidad tan baja que no sobrepasa la de las bandas características del CO gaseoso, solo después de los primeros 15 minutos comienza a formarse una pequeña banda en 2040 cm⁻¹ y, finalmente, a aproximadamente 53 minutos aparece otra banda en 2070 cm⁻¹, observándose que en ambos casos la intensidad es muy baja en comparación con la intensidad mostrada por la referencia monometálica. Este comportamiento sugiere que la activación en H₂ favorece la segregación del estaño hacia la superficie de las partículas cubriendo de esta forma los sitios activos de oro e inhibiendo la reacción de oxidación de CO.

FIGURA 10. Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente en el catalizador bimetalico Sn/Au activado *in situ* a 400 °C en a) aire, y, b) H₂.



Fuente: Elaboración de los autores.

En el caso del catalizador bimetalico preparado por co-depósito y activado tanto en aire como H₂, los espectros DRIFT no fueron muy diferentes entre sí, por lo cual resulta complicado explicar cómo participa el estaño en este sistema, sin embargo, se puede concluir que su presencia modifica la forma en que el oro adsorbe el CO y esto es resultado del método de síntesis, las condiciones de activación o incluso de una suma de ambos factores.

Conclusiones

El método DPU permite depositar estaño en TiO₂ utilizando como precursores tanto Na₂O₃Sn·3H₂O como SnCl₂. En los sistemas bimetalicos sintetizados por el método secuencial, ambos metales se depositan al 100%, mientras que por co-depósito, el estaño se deposita en aproximadamente un 80% respecto a la carga teórica. La selección del precursor es el parámetro que mayor relevancia tuvo en la actividad catalítica presentada en la reacción de oxidación de CO. En particular, el SnCl₂ no permitió la obtención de un catalizador eficiente en la reacción de oxidación de CO con ninguno de los dos métodos empleados. En cuanto a la síntesis de los catalizadores bimetalicos preparados por depósito secuencial, se aprecia que pequeñas variaciones como el orden en que son depositados los metales o un tratamiento intermedio en una atmósfera oxidante o reductora pueden influir significativamente en el desempeño catalítico de los materiales. De los cuatro catalizadores sintetizados por este método, solo el procedimiento que consistió en depositar en primer lugar el oro y posteriormente el estaño permitió obtener un catalizador que presentó un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de CO, el cual, dadas las condiciones de activación (400 °C en aire), se sugiere que es resultado de

la activación de O₂ favorecida por la presencia de especies de óxido de estaño. Por otro lado, en los catalizadores sintetizados por co-depósito se advierte la formación de partículas bimetalicas y se observa que la relación molar entre los metales también juega un papel importante; dentro de esta serie de catalizadores, la relación óptima para catalizar la reacción de oxidación CO fue Au:Sn 1:0.5, probablemente debido a que una mayor proporción de estaño en la superficie podría provocar la oclusión de los átomos de oro y por tanto inhibir la actividad catalítica. Los resultados obtenidos por DRIFTS muestran que efectivamente hay interacción entre los metales; sin embargo, no fue posible determinar con certeza su naturaleza. Finalmente, el presente trabajo muestra que el DPU es un método viable para la síntesis del sistema bimetalico Au-Sn, el cual posee propiedades interesantes que lo hacen un prospecto para ser evaluado en otras reacciones de interés ambiental.

Referencias

- Aguilar-Tapia, A., Zanella, R. (2017). Las nanopartículas bimetalicas y algunas de sus aplicaciones. *Mundo Nano*, 10(19): 72-92.
<http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2017.19.61783>
- Aiqin, W., Xiao, Y. L., Chung-Yuan, M., Tao, Z. (2013). Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*, 308: 258-271.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.023>
- Broqvist, P., Molina, L. M., Gronbecka, H., Hammer, B. (2004). Promoting and poisoning effects of Na and Cl co-adsorption on CO oxidation over MgO-supported Au nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 227: 217-226.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.07.009>
- Caudillo-Flores, U., Muñoz-Bautista, M. J., Fernández-García, M., Kubacka, A. (2018). Bimetallic Pt-Pd co-catalyst Nb-doped TiO₂ materials for H₂ photo-production under UV and visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238: 533-545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.047>
- Chakarova, K., Mihaylov, M., Ivanova, S., Centeno, M. A., Hadjiivanov, K. (2011). Well-defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 21273-21282. <http://dx.doi.org/10.1021/jp2070562>
- Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L. (2008). Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 25(3): 241-258.
<http://dx.doi.org/10.1080/02652030701744538>
- Chen, Z., Della, C., Falletta, E., Lo M., Pasta, M., Rossi, M., Santo, N. (2008). Facile synthesis of polyaniline using gold catalyst. *Journal of Catalysis*, 259(1): 1-4.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.07.006>
- Combata, D., Concepción, P., Corma, A. (2014). Gold catalysis for the synthesis of aromatic azocompounds from nitroaromatics in one step. *Journal of Catalysis*, 311: 339-349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.014>
- Corti, C. W., Holliday, R. J., Thomson, D. T. (2007). Progress towards the commercial

- application of gold catalysts. *Topics in Catalysis*, 44(1-2): 331-343.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11244-007-0307-7>
- Darabdhara, G., Das, M. R. (2018). Bimetallic Au-Pd nanoparticles on 2D supported graphitic carbon nitride and reduced graphene oxide sheets: A comparative photocatalytic degradation study of organic pollutants in water. *Chemosphere*, 197: 817-829. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.073>
- Delannoy, L., Chantry, R. L., Casale, S., Li, Z. Y., Borensztein, Y., Louis, C. (2013). HRTEM and STEM-HAADF characterization of Au/TiO₂ and Au/Al₂O₃ catalysts for a better understanding of the parameters influencing their properties in CO oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15: 3473-3479.
<http://dx.doi.org/10.1039/C2CP44157H>
- Dien, L., Ishida, T., Taketoshi, A., Truong, D., Chinh, H., Honma, T., Murayama, T., Haruta, M. (2019). Supported gold cluster catalysts prepared by solid grinding using a non-volatile organogold complex for low-temperature CO oxidation and the effect of potassium on gold particle size. *Applied Catalysis B: Environmental*, 241: 539-547. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.053>
- Freakley, S., He, Q., Harry, J., Lu, L., Crole, D., Morgan, D., Ntainjua, E., Edwards, J., Carley, A., Borisevich, A., Kiely, C., Hutchings, G. (2016). Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H₂O₂ with high selectivity. *Science*, 351(6276): 965-8, febrero 26. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad5705>
- Gallo, A., Psaro, R., Guidotti, M., Dal Santo, V., Della Pergola, R., Masih, D., Izumi, Y. (2013). Cluster-derived Ir-Sn/SiO₂ catalysts for the catalytic dehydrogenation of propane: a spectroscopic study. *Dalton Transactions*, 42: 12714-12724.
<http://dx.doi.org/10.1039/C3DT51144H>
- Ghazi, Y., Haddadi, F., Kamaladini, H. (2018). Gold nanoparticle biosensors, a novel application in gene transformation and expression. *Molecular and Cellular Probes*, 41:1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcp.2018.07.002>
- Hao, Y., Milhaylov, M., Ivanova, E., Hadjivanov, K., Knozinger, H., Gates, B. C. (2009). CO oxidation catalyzed by gold supported on MgO: Spectroscopic identification of carbonate-like species bonded to gold during catalyst deactivation. *Journal of Catalysis*, 261: 137-149.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.005>
- Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., Iilima, S. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 115(2): 301-309.
[http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)
- Haruta, M. (1997). Size and support dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36: 153-156. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8)
- Haruta, M. (2003). When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. *Chemical Record*, 3: 75-87. <http://dx.doi.org/10.1002/tcr.10053>
- Haruta, M. (2011). Spiers Memorial Lecture Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. *Faraday Discussions*, 152: 11-32.
- Horlyck, J., Lawrey, C., Lovell, E. C., Amal, R., Scott, J. (2018). Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry

- reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 352: 572-580.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.009>
- Janssens, T. V. W., Carlsson, A., Puig-Molina, A., Clausen, B. S. (2006). Relation between nanoscale Au particle structure and activity for CO oxidation on supported gold catalyst. *Journal of Catalysis*, 240: 108-113.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.008>
- Konova, P., Naydenov, A., Venkov, C., Mehandjiev, D., Andreeva, D., Tabakova, T. (2004). Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A*, 213: 235-240.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2003.12.021>
- López-Acevedo, O., Kacprzak, A. K., Akola, J., Hakkinen, H. (2010). Quantum size effects in ambient CO oxidation catalyzed by ligand-protected gold cluster. *Nature Chemistry*, 2: 329-334. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.589>
- Ma, X., Sun M., Lin Y., Liu Y., Luo F., Guo L., Qiu B., Lin Z., Chen G. (2018). Progress of visual biosensor based on gold nanoparticles. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 46:1-10.
- Mahmood, A., Ramay, S. M., Al-Zeghayer, Y., Haider, S., Shar, M., Khalid, Y. (2014). Thermal treatment effect on catalytic activity on Au/TiO₂ for CO oxidation. *Applied Mechanics and Materials*, 548-549: 254-258.
- Margitfalvi, J. L., Borbáth, I., Lázár, K., Tfirst, E., Szegedi, A., Hegedüs, M., Göbölös, S. (2001). *In situ* characterization of Sn-Pt/SiO₂ catalysts used in low temperature oxidation of CO. *Journal of Catalysis*, 203: 94-103.
<http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2001.3237>
- Michalak, W. D., Krier, J. M., Alayoglu, S., Shin, J-Y., K Wangjin, A., Kyriakos, K., Liu, Z., Somorjai, G. A. (2014). CO oxidation on PtSn nanoparticle catalysts occurs at the interface of Pt and Sn oxide domains formed under reaction conditions. *Journal of Catalysis*, 312: 17-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.005>
- Pongthawornsakun, B., Mekasuwandumrong, O., Santos Aires, F. J. C., Buchel, R., Baiker, A., Pratsinis, S. E., Panpranot, J. (2018). Variability of particle configurations achievable by 2-nozzle flame syntheses of the Au-Pd-TiO₂ system and their catalytic behaviors in the selective hydrogenation of acetylene. *Applied Catalysis A: General*, 549: 1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.014>
- Roze, E., Quinet, E., Caps, V., Bianchi, D. (2009). Experimental microkinetic approach of the surface reconstruction of gold particles during the adsorption of CO at 300 K on 1% Au/Al₂O₃. *Journal of Physical Chemistry C*, 113: 8194-8200.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp811194b>
- Ruiz, M., Lick, I., Ponzi, M., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Ponzi, E. (2011). Combustion of diesel soot in NO/O₂ presence. Cesium nitrate and gold catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 392(1-2): 45-56.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.024>
- Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A., Zanella, R. (2011). Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 281(1): 40-49.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.003>

- Sandoval, A., Delannoy, L., Méthivier, C., Louis, C., Zanella, R. (2015). Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalysts for CO oxidation: New insights from *in situ* characterization. *Applied Catalysis A: General*, 504: 287-294. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.022>
- Sodomi, F., Borbáth, I., Hegedus, M., Lázár, K., Sajó, I., Geszti, O., Rojas, S., García Fierro, J. L., Margitfalvi, J. (2009). Promoting effect of tin oxides on alumina-supported gold catalysts used in CO oxidation. *Applied Surface Science*, 256: 726-736. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.049>
- Taniya, K., Jinno, H., Kishida, M., Ichihashi, Y., Nishiyama, S. (2012). Preparation of Sn-modified silica-coated Pt catalysts: A new Pt-Sn bimetallic model catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Journal of Catalysis*, 288: 84-91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.006>
- Urresta, J., González, O., Rodríguez, J. (2014). Preparación y caracterización del óxido de estaño y su uso como catalizador en la reacción de epoxidación de esteres grasos insaturados. *Ingeniería y Competitividad*, 16(1): 49-59.
- Villa, A., Dimitratos, N., Chan-Thaw, C., Hammond, C., Veith, G., Wang, D., Manzoli, M., Prati, L., Hutchings, G. (2016). Characterization of gold catalysts. *Chemical Society Reviews*, 45: 4953-4994. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00350D>
- Wang, S., Huang, J., Geng, L., Zhu, B., Wang, X., Wu, S., Zhang, S., Huang, W. (2006). Tin dioxide supported nanometric gold: Synthesis, characterization, and low temperature catalytic oxidation of CO. *Catalysis Letter*, 108(1-2): 97-102. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-006-0017-y>
- Widmann, D., Behm, R. (2016). Formation and removal of active oxygen species for the non-catalytic CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 37: 1684-1693. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62452-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62452-X)
- Yu, K., Wu, Z., Zhao, Q., Li, B., Xie, Y. (2008). High-temperature-stable Au@SnO₂ core/shell supported catalyst for CO oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(7): 2244-2247. <http://dx.doi.org/10.1021/jp711880e>
- Zanella, R. (2014). Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano*, 7(12): 66-82, enero-junio.
- Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C. (2005). Mechanism of deposition of gold precursor onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis A: General*, 291: 62-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.045>
- Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 106:7634-7642. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0144810>
- Zanella, R., Louis, C. (2005). Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catalysis Today*, 107-108: 768-777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.008>

De los micrómetros a los picómetros: evolución de las técnicas de microscopía para el estudio de nanomateriales

From micrometers to picometers: evolution of microscopy techniques for the study of nanomaterials

Margarita Rivera*,¹ y Jesús Arenas-Alatorre*

ABSTRACT: Over the last few decades, electron microscopy (EM) and scanning probe microscopy (SPM) techniques have had a great contribution to the study of nanomaterials in many research fields, providing morphological, structural, interfacial, electric and magnetic information, among many others. Recent technological advances of these techniques have helped to achieve unprecedented spatial resolution limits unimaginable 25 years ago, being the last reported values of tenths of picometers (10^{-12} m). In addition, these techniques have grown in analytical capabilities in the nanoscience and nanotechnology fields, resulting in new independent, or even complimentary, techniques that have improved the understanding of interaction phenomena and physicochemical properties at the atomic and molecular scale. In this paper, an analysis of the actual importance of these techniques as well as some of their recent characterization and analytical achievements are discussed. Finally, in view of its enormous progress and large potential in the study and understanding of physical and chemical processes at the nanoscale, future challenges and perspectives are underlined.

KEYWORDS: scanning electron microscopy (SEM), field emission electron microscopy (FSEM), transmission electron microscopy (TEM), high resolution-high angle annular dark field (HR-HAADF), scanning transmission electron microscopy (STEM), atomic force microscopy (AFM), scanning tunneling microscopy (STM), scanning tunneling spectroscopy (STS), magnetic force microscopy (MFM).

RESUMEN: En las últimas décadas, las técnicas de microscopía electrónica (EM) y microscopía de barrido por sonda (SPM) han contribuido enormemente al estudio de nanomateriales en muchos campos de investigación, dando información de propiedades morfológicas, estructurales, de superficie, eléctricas y magnéticas, entre muchas otras. Los avances tecnológicos recientes asociados con estas técnicas han permitido alcanzar límites de resolución espacial que hace 25 años era inimaginables, siendo los últimos valores reportados de decenas de picómetros (10^{-12} m). Adicionalmente, estas técnicas han crecido en sus capacidades de análisis en el campo de las nanociencias y nanotecnología, dando lugar a otras microscopías independientes, o incluso complementarias, que han contribuido al entendimiento de fenómenos de interacción y propiedades fisicoquímicas a escalas atómicas y moleculares. En este artículo, se hace un análisis de la trascendencia actual que tienen las técnicas de microscopía electrónica y de microscopía de barrido por sonda, y se mencionan brevemente algunos de sus alcances actuales como métodos

Recibido: 28 de septiembre de 2018.

Aceptado: 10 de diciembre de 2018.

* Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Ciudad de México, México.

¹ Autora de correspondencia: mrivera@fisica.unam.mx

de caracterización y análisis. Finalmente, se señalan algunas retos, así como perspectivas, en cuanto a su enorme potencial para impulsar el estudio y entendimiento de procesos físicos y químicos a nanoescala.

PALABRAS CLAVE: microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, microscopía electrónica de transmisión, campo oscuro anular a ángulo grande en alta resolución, microscopía electrónica de transmisión de barrido, microscopía de fuerza atómica, microscopía de efecto tunel, espectroscopía de tunelamiento de barrido, microscopía de fuerza magnética.

Introducción

Los inicios de la nanociencia y nanotecnología están estrechamente relacionados con el físico teórico Richard Feynman, premio Nobel de Física en el año 1965, por sus aportaciones en la electrodinámica cuántica. Feynman, en 1959, durante su famosa conferencia “There’s plenty of room at the bottom” (Hay mucho espacio en el fondo), en la reunión de la Sociedad Americana de Física, habló de la materia a escala atómica y molecular, y mencionó la siguiente frase premonitrice de la nanotecnología: “Nada en las leyes conocidas de la física impide que se puedan escribir los 24 volúmenes de la Enciclopedia Británica en algo tan diminuto como la cabeza de un alfiler, construir una maquinaria de tamaño molecular, y herramientas de cirugía capaces de introducirse en el cuerpo del paciente y operar desde el interior de sus tejidos”, (Ralph Merkle, 2018). Estas frases provocaron inicialmente más risas que admiración, tal es así, que el artículo resultado de ese trabajo tuvo sus primeras citas hasta el año 1980. Por otra parte, estas palabras fueron un desafío para mejorar la resolución del microscopio electrónico (EM),² que en el año 1959 era del orden de 5 nm, y crear el microscopio de efecto tunel (STM), que se dio a conocer hasta el año 1981 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, investigadores de la IBM Research Divison (Binnig, 1982). Lo anterior, demostró que Feynman tenía toda la razón al decir que no hay nada en las leyes de la física que impida interactuar con átomos, e incluso manipularlos, para crear estructuras tales como letras, en alusión a las siglas de IBM que dejaron plasmadas Donald Eigler y Erhard Schweizer en 1989 en una superficie de níquel usando 35 átomos de Xe.

Para el caso de la microscopía electrónica, en la figura 1 se muestra un esquema de cómo ha ido evolucionando su resolución espacial (Pennycook, 2006). Como se observa, la microscopía de luz llegó a su límite de resolución en el año de 1872, con la teoría desarrollada por Ernst Abbe. En ella, se establecen las condiciones que deben satisfacer las lentes de un sistema óptico para generar imágenes nítidas y libres de aberraciones esféricas, cromáticas y coma. En particular, la aberración esférica (Cs) y la longitud de onda (λ) son las limitantes principales de la resolución (R) de un microscopio, sea de luz o electrónico ($R \sim \lambda^{3/4} Cs^{1/4}$).

² La lista completa de acrónimos usados se encuentra al final del artículo.

Recordemos que la aberración esférica es inherente a cualquier tipo de lente, sea de vidrio o electromagnética, y consiste en que los rayos paraxiales (los que pasan cerca del eje óptico) difieren en su punto focal con respecto a los rayos marginales (los cuales pasan más alejados del eje óptico). A la distancia que separa el foco de los rayos paraxiales y marginales, se le conoce como constante de aberración esférica (Cs), la cual puede ser disminuida únicamente por los fabricantes de microscopios. Dado que la longitud de onda en el espectro visible es de centenares de nanómetros, y considerando la minimización de la aberración esférica gracias a la teoría de Abbe, la microscopía de luz llegó a su límite de resolución en centenares de nanómetros en el año 1880, siendo Karl Zeiss el fabricante del instrumento. Desafortunadamente, con la resolución que nos brinda un microscopio de luz, poco se puede saber sobre las propiedades estructurales y morfológicas de sistemas nanoestructurados.

El primer EM fue el de transmisión (TEM), y fue construido entre 1925 y 1933 en Berlín, Alemania, por Ernts Ruska (en aquel entonces estudiante de doctorado) y Max Knoll (tutor de Ruska). El microscopio como tal se dio a conocer en el año 1933, tenía una resolución apenas 10 veces mayor a la de un microscopio de luz, lo cual se asoció con las grandes aberraciones de las lentes electromagnéticas utilizadas y al bajo voltaje empleado. Debido a ello, el microscopio electrónico no tuvo un interés inicial para su uso en las diferentes ramas de la ciencia, sin embargo, el logro más importante de Ruska y Knoll fue demostrar que era posible formar imágenes con electrones.

Gracias al alcance de análisis que tenía el EM, en el año de 1986, con una resolución menor a 2 \AA (0.2 nm), Ruska recibe el premio Nobel de Física junto con Binnig y Rohrer (desafortunadamente, Knoll había fallecido dos años antes), con lo cual se reconoció el gran aporte científico que hicieron él y Knoll en el estudio de materiales orgánicos e inorgánicos para estudiar la forma, distribución de tamaño y estructura cristalina de nanopartículas (NPs). Actualmente, el EM se sigue desarrollando de manera inimaginable, tan es así, que hoy en día se tienen equipos de TEM con resolución de subångstroms (0.05 nm o 50 pm), y microscopios electrónicos de barrido (SEM) con resolución de 0.5 nm, lo que los convierte en herramientas prioritarias en el estudio de sistemas nanométricos (Pennycook, 2006; Oxley, 2017).

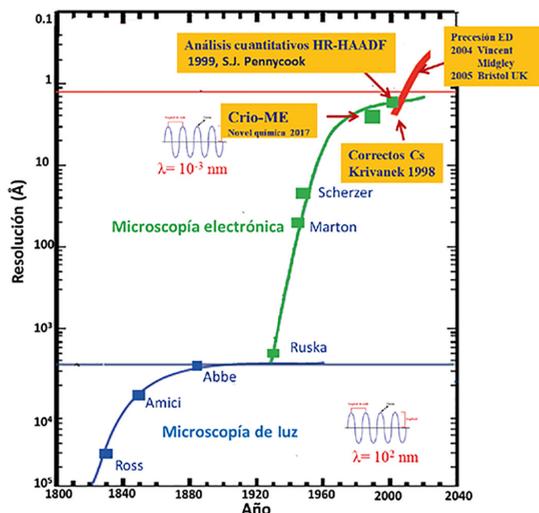
En la figura 1, se describen brevemente los alcances que tienen hoy en día los microscopios electrónicos y de SPM, en sus diferentes modalidades y técnicas analíticas asociadas.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Desde su aparición, el TEM ha tenido un avance vertiginoso, no solo desde el punto de vista de la resolución espacial alcanzada, que gracias a los avances en los correctores de aberración esférica llega a 50 pm (0.05 nm), sino también por los modos de operación con los que cuenta. Un TEM moderno trabaja con voltajes de aceleración en el intervalo de 100-300 kV. La ilumina-



FIGURA 1. Cronología del desarrollo de la microscopía de luz y electrónica.



Fuente: Fuente: Adaptado de Pennycook (2006).

ción es proporcionada por un cañón de electrones que consiste de un cátodo de emisión termoiónica de W (o, LaB₆), el cual proporciona un haz de electrones cuasi-monocromático y poco coherente, o por un cañón de electrones por emisión de campo, el cual proporciona un haz monocromático y de alta coherencia espacial (filamento W recubierto con ZrO₂). Una vez emitido el haz de electrones, pasa a través de varias lentes electromagnéticas (condensadoras, objetivas y proyectoras), no sin antes pasar por la muestra de interés que se coloca entre las lentes condensadora y objetiva. El resto de las componentes son lentes proyectoras que amplifican la imagen consecutivamente. La imagen se proyecta finalmente sobre una pantalla fluorescente, vista a través de una ventana de vidrio. Debajo de la pantalla se encuentra una cámara CCD o cámara fotográfica, la cual debe estar en vacío al igual que el resto de la columna del microscopio (entre 10⁻⁶ – 10⁻⁹ torrs).

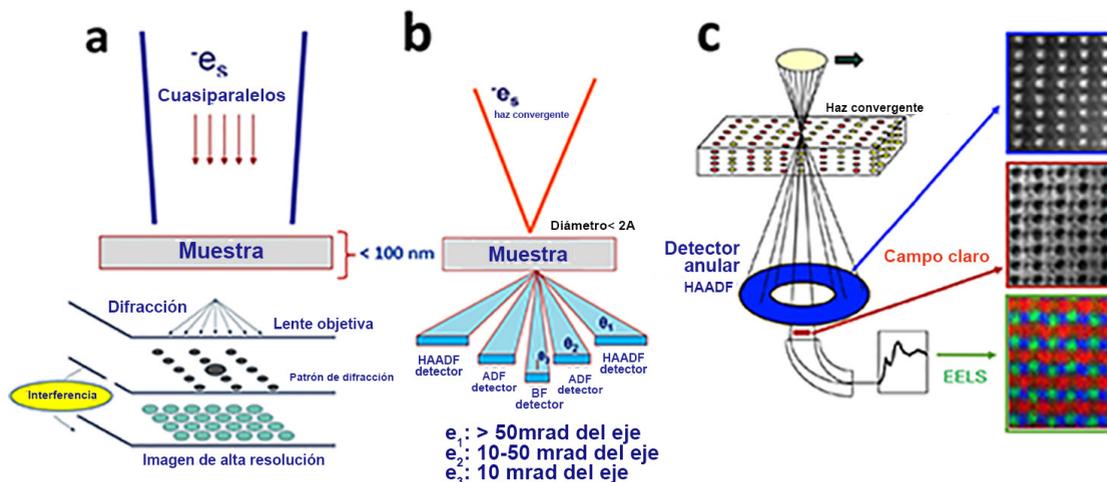
Los modos de operación asociados con un TEM de última generación son más de 12. Entre ellos se tienen los siguientes: campo claro (CTEM), campo oscuro (DFTEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microdifracción (μDiff), difracción de electrones por haz convergente (CBED), patrón de difracción con precesión de electrones, campo oscuro anular a ángulo grande (HAADF), campo oscuro anular a ángulo grande en alta resolución (HR-HAADF), microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM), Crio-TEM, holografía electrónica, tomografía electrónica, y las técnicas analíticas espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) y espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS) con su respectiva capacidad para realizar mapeo de elementos.

A continuación, se abordarán las técnicas más utilizadas en nanociencias y nanotecnología: CTEM, HRTEM, HAADF, HR-HAADF, EELS y STEM, con la intención de mostrar algunos ejemplos de su aplicación, así como sus alcances y limitaciones en el análisis de sistemas nanoestructurados. Para una mayor profundidad en la teoría de cada una de estos modos de operación de un TEM, se recomienda consultar el libro de William (2009), y el de Bell (2013).

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Cuando se realiza la síntesis de un material nanométrico, frecuentemente nos hacemos las siguientes preguntas; ¿realmente sintetizamos nanopartículas?; ¿cuál es la distribución de tamaño de partícula?; ¿cómo está distribuida dentro de una matriz y como es la interacción nanopartícula-soporte (si es el caso)?; ¿cuáles son sus posibles formas?; ¿qué fase cristalina tienen?, entre otros. TEM responde a estas preguntas en sus modalidades de CTEM, HRTEM, STEM, HAADF y HR-HAADF. En la figura 2a, se muestra la trayectoria del haz electrónico al interactuar con la muestra bajo observación en los modos de operación CTEM y HRTEM. Para una muestra cristalina, la imagen de HRTEM es el resultado de un proceso de interferencia de los ha-

FIGURA 2. a) Formación de imagen HRTEM de un material cristalino. b) Arreglo de los diferentes detectores en una unidad STEM, campo claro (BF), campo oscuro (ADF) y campo oscuro anular a ángulo grande (HAADF). c) Vista en 3D del detector anular HAADF e imágenes obtenidas en STEM en los modos BF y HR-HAADF del compuesto BiFeO_3 ; en la imagen HR-HAADF de marco azul, los átomos brillantes son de Bi (bismuto) y los menos brillantes de Fe (hierro). La imagen con marco rojo de campo claro muestra columnas de oxígeno. La imagen en marco verde corresponde a una muestra de LaMnO_3 por EELS, donde el Mn se muestra en rojo, O en verde y La en azul.



Fuente: Las imágenes 2a y 2b son diseño de los autores, la imagen 2c fue tomada de J. Pennycook (2018).

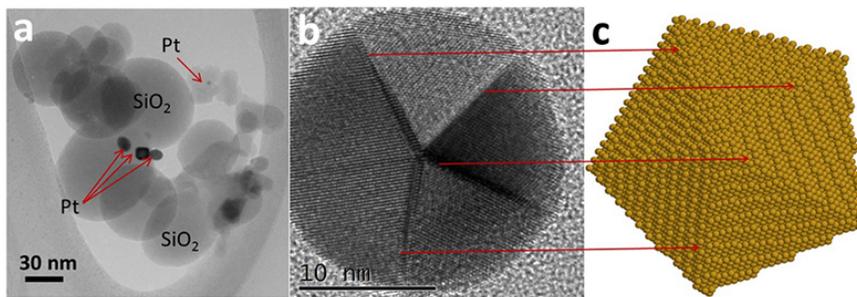
ces difractados. Se debe hacer notar que en este modo de operación, un haz electrónico fijo casi paralelo ilumina la muestra, lo cual puede llegar a ser un problema, pues debido a la interacción electrones-muestra, las nanopartículas y/o películas delgadas pueden vibrar, desplazarse, girar e incluso cambiar de forma durante el estudio afectando la calidad de los resultados. Para evitar estos problemas, la preparación de la muestra se vuelve un factor determinante en los resultados que se obtienen. En la figura 2b se muestra el arreglo de los diferentes detectores en una unidad STEM, y en la figura 2c, un esquema y tipo de imágenes obtenidas con el detector anular HAADF.

En la figura 3a se muestra un ejemplo de una imagen típica de los años 80 y 90 del siglo pasado obtenida por CTEM de nanopartículas de Pt/SiO₂ a 100 kX para estudiar su tamaño y distribución. Sin lugar a duda información importante, pero limitada para las exigencias de hoy en día. En la figura 3b, se muestra una imagen adquirida por HRTEM de una nanopartícula de Au de 20 nm de forma decaedral obtenida a 500 kX con su respectivo modelo en 3D (figura 3c). Cabe señalar que la morfología en ocasiones es difícil de determinar, pues una imagen de TEM es una proyección en dos dimensiones de un objeto que tiene forma tridimensional. A pesar de esto, la posible forma tridimensional de una nanopartícula se determina con base en las marcas observadas (que en realidad son las aristas de la nanopartícula), a la orientación de la red cristalina y a la forma del contorno de la nanopartícula, tal como se muestra en figura 3b. Tomando en cuenta lo anterior, técnicas como STEM, HAADF y HR-HAADF han adquirido una gran relevancia en el análisis de sistemas nanoestructurados.

Microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) y campo oscuro anular a ángulo grande (HAADF)

El funcionamiento de un STEM es similar al de un SEM, en ambos casos el haz de electrones es enfocado sobre la superficie de la muestra y la barre con

FIGURA 3. a) Imagen de CTEM de Pt/SiO₂, obtenida a 100 kX. b) Imagen obtenida por HRTEM a 500 kX de una nanopartícula de Au de forma decaedral. c) Modelo tridimensional de la partícula realizado con el software crystal.

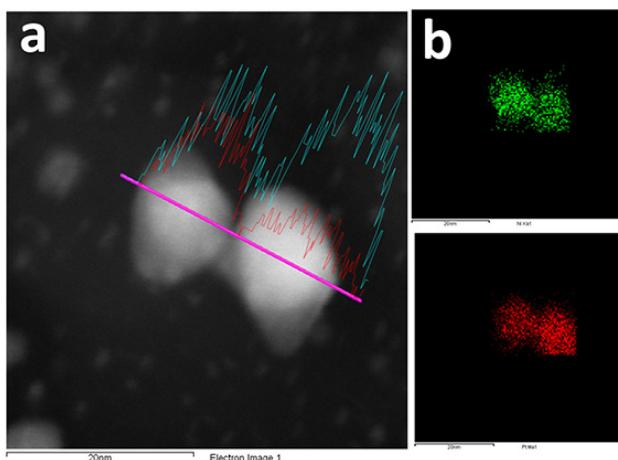


Fuente: Cortesía del Dr. Samuel Tehuacano. c) Modelo tridimensional de la partícula realizado con el software crystal.

la ayuda de la bobina deflectora. Al pasar el haz de electrones por cada punto de la muestra produce diferentes señales que son detectadas, en el caso de STEM, por detectores colocados por debajo de la muestra, en tanto que en SEM, los detectores están colocados por arriba de la misma. En el caso de STEM, el haz de electrones debe tener, de preferencia, un diámetro menor a 0.02 nm y el espesor de la muestra no debe ser mayor a 100 nm, mientras que en SEM, el diámetro del haz está entre 5 nm y 200 nm.

Con base en lo expuesto y con la aparición a finales del siglo pasado de las tecnologías de emisión de campo, los correctores de aberración esférica y al aumento de la relación señal/ruido, hoy en día STEM se ha convertido en la técnica de microscopía más utilizada en la investigación de sistemas nanoestructurados. La resolución actual alcanzada es del orden de 50 pm. Antes de la aparición de los correctores de aberración esférica y equipos de emisión de campo, era difícil introducir suficiente corriente en la sonda (haz de electrones enfocado en la muestra) para obtener imágenes de buena calidad, ni siquiera se podían obtener señales espectroscópicas a resolución atómica. Los correctores de aberración esférica vinieron a proporcionar sondas más pequeñas y brillantes, con lo que se ha superado la desventaja histórica del STEM, que es la de una baja relación señal/ruido (Oxley, 2017). En STEM, el haz de electrones incidente se enfoca en un punto fino sobre la muestra, proporcionando varias señales que son detectadas por debajo de esta de manera secuencial y que brinda imágenes con características complementarias, tales como BF, ADF, HAADF, EDS y mapeos químicos (con EELS o la unidad EDS) (figuras 2c y 4).

FIGURA 4. a) Imagen obtenida por STEM en modo HAADF, de dos nanopartículas del catalizador bimetálico Ni-Pt/SiO₂. Los gráficos sobrepuestos indican el análisis químico realizado a lo largo de la línea de color rosa donde se muestra que ambas partículas contienen platino (línea azul) y níquel (línea roja). b) Mapeo químico de Pt (en azul) y Ni (en rojo).

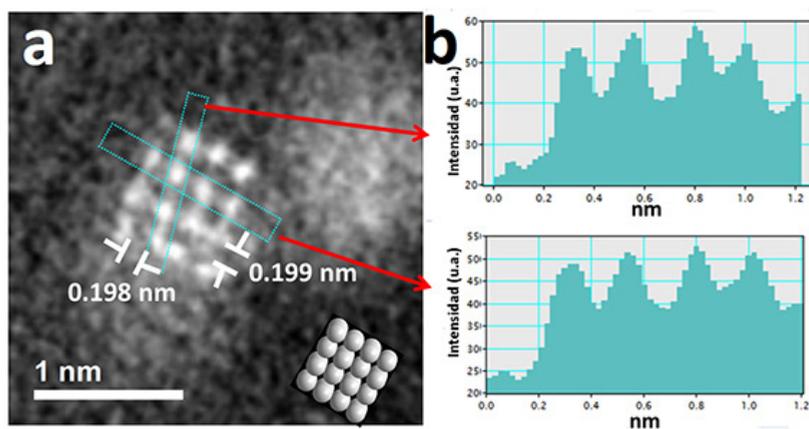


Fuente: Cortesía del Dr. Álvaro Ángeles P., CINVESTAV-Zacatenco.

Por otro lado, el detector de HAADF recoge la dispersión que se da a ángulos grandes respecto al haz incidente, conocida como dispersión de Rutherford, la cual se da cuando los electrones pasan cerca del núcleo atómico de la muestra y son desviados a ángulos grandes respecto a su trayectoria inicial. Por ser esta señal proporcional al cuadrado del número atómico (Z) (Pennycook, 2018), se produce una imagen con una alta sensibilidad a los elementos presentes en la muestra. En sitios donde haya elementos más pesados se observarán zonas más contrastadas, es por ello que a esta técnica también se le conoce como “contraste Z ”.

Otra razón por la que STEM en su modalidad HR-HAADF ha tenido una gran aceptación entre los usuarios de un TEM, es porque en comparación con HRTEM, el haz de electrones es menos agresivo para la muestra dada su característica de capturar secuencialmente la imagen al igual que un SEM. Además, es menos sensible a las inclinaciones de muestras cristalinas y a su grosor; por lo que puede proporcionar posiciones de columnas atómicas con alta precisión (Pennycook, 2018). Actualmente, con software especializado como el STEMcell (Grillo, 2013) basado en la teoría de multicapas de formación de imágenes de STEM (Kirkland, 2009), se puede predecir el número de átomos contenidos en cada columna atómica en base a un análisis de intensidades tal como se muestra en la figura 5a, donde se presenta una partícula cúbica de Ir (Iridio) de $4 \times 4 \times 4$ átomos. Los gráficos de la figura 5b corresponden a las intensidades en unidades arbitrarias a lo largo del arreglo de puntos altamente contrastados de las áreas indicadas. Cada punto representa una columna de átomos, y, dado que la intensidad es casi la misma, se concluye que la partícula es cúbica.

FIGURA 5. a) Imagen obtenida por HR-HAADF de una nanopartícula de Ir cúbica de $4 \times 4 \times 4$ columnas atómicas con su respectiva simulación molecular. b) Análisis de intensidades sobre los dos arreglos de puntos altamente contrastados mostrados en 5a.



Fuente: Cortesía de la Dra. Gabriela Díaz G., IFUNAM.

Espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS)

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), basada en el análisis de distribución de la pérdida de energía de los electrones que interactúan inelásticamente con la materia, también ha aumentado sus alcances de análisis con la aparición de los correctores de aberración esférica. Hoy en día, proporciona información invaluable sobre composición y estructura electrónica a escala atómica, y se puede obtener simultáneamente junto con la imagen de HR-HAADF (Varela, 2004). Su gran sensibilidad permite la identificación espectroscópica de un solo átomo dentro de un material estudiando su entorno electrónico local, tal como se ejemplifica en la figura 2c. Este nivel de análisis representa el último avance para comprender los orígenes atómicos de las propiedades de los materiales.

De manera adicional, en los últimos años, otros métodos de operación por TEM, como la tomografía electrónica, han logrado avances importantes para determinar la forma de las nanopartículas en tres dimensiones (Sandra Van Aert, 2011; Chen, 2003). En este modo de operación, la reconstrucción en 3D se calcula a partir de una serie de imágenes proyectadas que se adquieren al inclinar la muestra. La resolución espacial para la reconstrucción es de alrededor de un nanómetro cúbico, lo cual limita su uso para lograr una resolución atómica. Otra técnica potencial con la que se ha tratado de hacer la reconstrucción 3D es a través del llamado "corte en profundidad", en el mismo una muestra se corta ópticamente cambiando el enfoque de la lente objetivo. Con esta técnica se pueden visualizar átomos individuales, pero no se han mostrado las reconstrucciones 3D en resolución atómica, debido a que la resolución en profundidad es insuficiente para resolver distancias interatómicas a lo largo del eje óptico

Por otra parte, la crio-microscopía, en donde la muestra bajo estudio se congela en fracciones de segundo y cuyo mayor impacto se encuentra en las áreas biológicas y médicas, tiene la capacidad de resolver estructuras moleculares y biológicas de hasta 0.2 nm (Stewart, 2017). Esta última técnica fue desarrollada por Jacques Dubochet, Joachim Frank y Richard Henderson, quienes fueron galardonados con el premio Nobel de Química 2017.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Manfred von Ardenne, en el año 1938, desarrolló el primer SEM con el propósito de estudiar la superficie de los materiales. El primer SEM comercial fue distribuido en 1965 por la compañía británica Cambridge Instruments. Un SEM presenta ventajas respecto a un microscopio óptico, debido al uso de un mayor número de señales provenientes de la interacción de los electrones con la muestra (electrones secundarios, retrodispersados, rayos X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia), y que proveen informa-



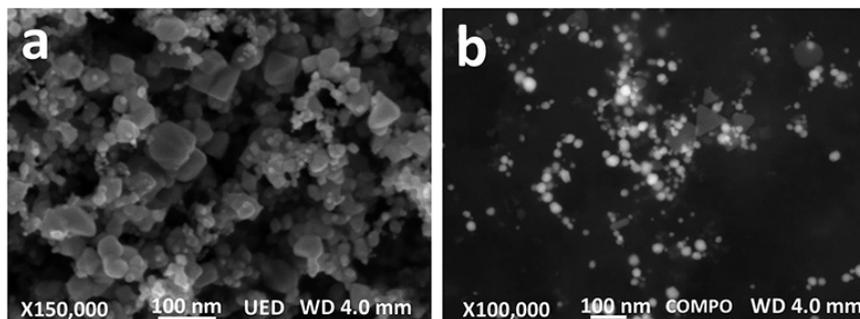
ción sobre la topografía, la orientación cristalina, la composición química, y el potencial eléctrico del material en observación (Mcmullan D., 1995). A diferencia del TEM, en donde los detectores se encuentran por debajo de la muestra, los detectores de SEM se encuentran por arriba de esta.

En los años 90, aparecieron tecnologías interesantes en el diseño de un SEM, entre ellas, la tecnología ambiental (ESEM) y de bajo vacío (LV-SEM), lo cual benefició enormemente los campos de ciencias biológicas, arqueológicas, y cerámicos, entre otros. Sin embargo, la resolución espacial alcanzada por estos equipos en las mejores condiciones de uso es de 3 nm, aún insuficiente para estudiar materiales nanoestructurados. A pesar de esto, en el campo de nanociencias, un SEM de este tipo se utiliza básicamente para el estudio de morfologías y para la obtención de información química elemental por EDS o WDS. A principios de siglo, con la comercialización de la tecnología de emisión de campo (FSEM) se comenzaron a ofrecer comercialmente equipos cuya resolución espacial estaba por debajo de 1 nm, y con mayor rapidez de adquisición, lo cual abrió su uso para las nanociencias. Hoy en día, se tienen equipos comerciales con resolución de 0.5 nm adecuados para estudiar materiales nanoestructurados que están equipados con unidad STEM, EDS, WDS, XRF, EBSD y μ -Raman. En la figura 6, se muestra una imagen típica de FSEM y STEM de nanopartículas de óxidos de zinc y nanopartículas de Ag (plata) menores a 100 nm, respectivamente.

Otras innovaciones hacia la alta resolución en un SEM han sido el acortamiento de la distancia de trabajo (WD) a 2-3 mm entre la lente objetiva y la muestra, y la presencia de otros detectores en la cámara del microscopio que dan información complementaria (Borrajo-Pelaez R. 2018).

Hasta ahora, el uso de correctores de aberración esférica en un SEM no ha sido viable debido a dificultades en su alineación, y a la reducción de profundidad de campo de la imagen debido a la abertura mucho más grande en este tipo de lentes. No obstante, hay propuestas de correctores de aberración

FIGURA 6. a) Nanopartícula de óxidos de zinc menores a 100 nm observadas en un equipo FSEM. b) Imágenes vista por STEM en campo oscuro de nanopartículas de Ag. Las formas regulares menos contrastadas corresponden a AgNO_3 .



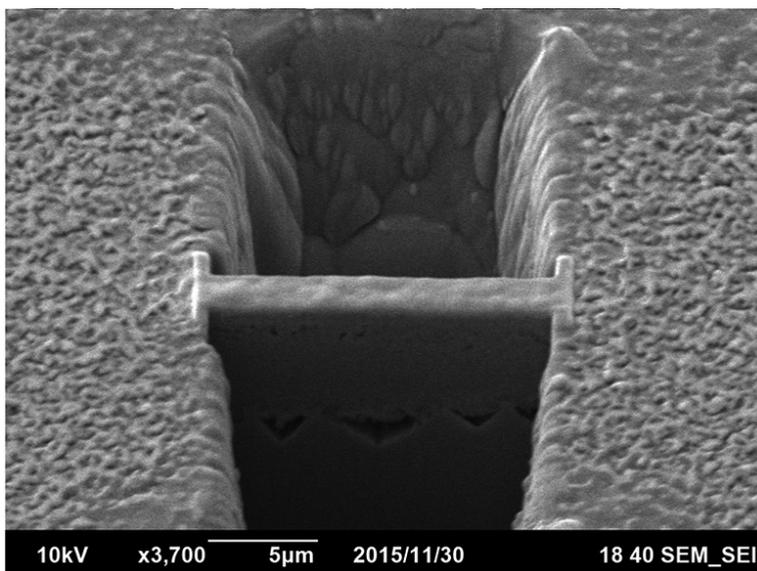
Fuente: Elaboración de los autores.

esférica y cromática, aunque su utilidad aún no se ha mostrado en el estudio de nanomateriales.

Microscopio de haz de iones focalizado (FIB)

Un instrumento que ha venido a revolucionar a la microelectrónica y nanotecnología, por su capacidad de manipular la materia a escala nanométrica es el FIB, el cual fue dado a conocer por Levi-Setti en el año 1974. El FIB es un instrumento que se ve y funciona como un SEM, ya que ambos instrumentos se basan en un haz enfocado para crear una imagen de la muestra, siendo un haz de iones para el FIB y un haz de electrones para el SEM. Adicionalmente, el FIB puede ser usado para erosionar una superficie con precisión nanométrica para el procesamiento de muestras y la fabricación de nanoestructuras (figura 7). A pesar de existir gases halógenos como el Cl_2 , I_2 , o XeF_2 que mejoran la rapidez de pulverización catódica, el uso de iones de Ga^+ (Galio) es ventajoso en estos equipos por dos razones: (a) el Ga tiene un punto de fusión bajo y, por lo tanto, existe en estado líquido cerca de la temperatura ambiente, y, (b) el Ga puede enfocarse a un tamaño de sonda muy fino (10 nm de diámetro). En general, los FIB suelen funcionar con voltajes de aceleración entre 5 y 50 keV, ocasionando la eyección de partículas pulverizadas y la implantación de iones Ga^+ a una profundidad de penetración ~20 nm para 25 keV (Giannuzzi, 1999).

FIGURA 7. Imagen obtenida por SEM, donde se muestra el desbaste con el haz de iones de Galio de una muestra de GaSb/GaInAsSb/GaInAsSb.



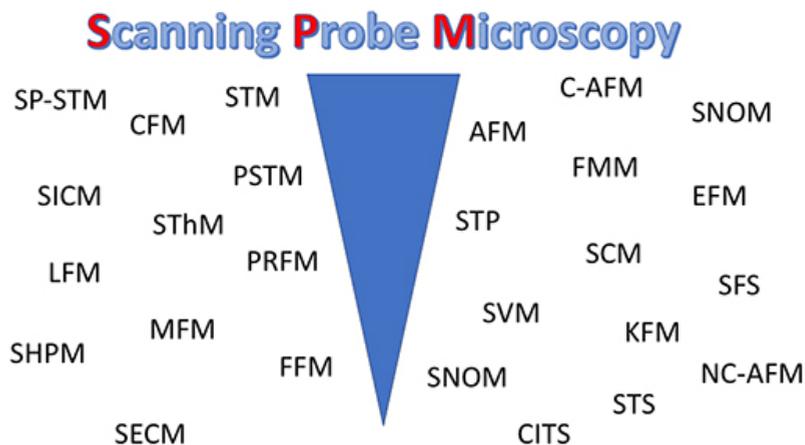
Fuente: Cortesía Dr. Alvaro Ángeles P., CINVESTAV-Zacatenco.

Microscopía de barrido por sonda (SPM)

La microscopía de barrido por sonda (SPM) engloba una familia muy grande de técnicas (figura 8), las cuales basan su funcionamiento en medir la interacción entre una sonda o punta muy fina y una muestra, permitiendo estudiar propiedades locales de superficies con resolución atómica. Entre las grandes ventajas de este tipo de microscopías se encuentran su gran resolución espacial, su capacidad para trabajar en medios diversos tales como en aire, líquidos, ultra-alto vacío, atmósferas controladas, altas y bajas temperaturas, por mencionar algunos y, por último, su eficacia para generar imágenes reales en 3D. Adicionalmente, debido a que todos estos estudios se realizan bajo interacciones muy débiles, el daño a la muestra es casi nulo, dando la posibilidad de realizar estudios de cinéticas de transformación de superficies en tiempo real (Schitter, 2008).

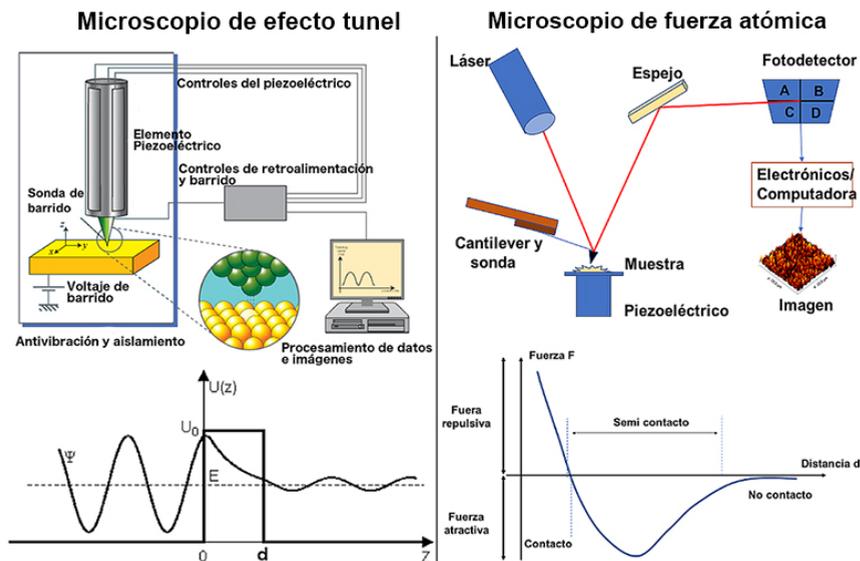
De manera general, los microscopios SPM están conformados por tres partes fundamentales: a) la sonda, b) el sistema de barrido y mecanismo de retroalimentación, y, c) los controles electrónicos. Cada una de estas partes contribuye de manera determinante en la resolución espacial que se alcanza, así como en el tipo y magnitud de la interacción que se miden (Sharma, 2016). En este escrito, sería imposible resumir los tipos y logros de todas las técnicas SPM que se manejan actualmente, a tal efecto se mencionarán únicamente las técnicas más relevantes que son la microscopía de efecto túnel (STM) y la de fuerza atómica (AFM) (figura 9), así como sus alcances recientes que han revolucionado la forma de estudiar y cuantificar un gran número de propiedades de superficies e interfaces.

FIGURA 8. Algunos ejemplos de técnicas pertenecientes a la familia SPM. Las técnicas correspondientes a cada acrónimo se listan al final del texto.



Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 9. Esquemas de funcionamiento de los microscopios STM y AFM.



Fuente: Figura STM modificada de www.hk-phy.org

Microscopía y espectroscopía de tunelamiento (STM y STS)

El STM fue el primer microscopio de esta familia (Binnig, 1982), y sigue siendo un referente en el estudio de estructuras y fenómenos a escala atómica. Este microscopio basa su funcionamiento en el fenómeno de tunelamiento cuántico, efecto por el cual, los electrones pasan entre una muestra conductora y una punta o sonda (también conductora), cuando se encuentran a distancias menores a 10 \AA , bajo la influencia de una diferencia de potencial del orden de mV. En este contexto, la separación entre conductores representa una barrera de potencial, y como resultado se obtiene una corriente eléctrica muy pequeña ($\sim \text{nA}$), cuyo valor depende esencialmente de la distancia entre electrodos. El modelo matemático más aceptado para representar la corriente de tunelaje muestra una dependencia lineal con el voltaje aplicado y los estados electrónicos del sistema punta-muestra, así como una relación exponencial con la separación entre electrodos (\AA) y la función de trabajo del sistema bajo estudio (eV). Debido a esta dependencia, cambios en un angstrom de separación se traducen en cambios de un orden de magnitud en corriente, fácilmente detectables para un sistema electrónico actual. Las resoluciones típicas alcanzadas hoy en día para la dirección perpendicular a la muestra, que es la que genera la tercera dimensión, son del orden de 0.1 \AA ; mientras que la resolución lateral alcanza valores que dependen principalmente del radio del ápice de la punta, cuyos valores típicos en puntas comerciales son del orden de

10 nm. En el caso de puntas cuyo ápice corresponde a un átomo individual, se pueden obtener cambios en corriente del orden de pico amperes, y desplazamientos verticales en el rango de los picómetros, mientras que la resolución lateral puede alcanzar valores de 1 Å (Sharma, 2016).

A pesar de que tanto la punta como la muestra requieren ser conductoras para que se lleve a cabo el proceso de tunelaje cuántico, ha sido posible realizar estudios de sistemas semi conductores y moleculares o biológicos, colocando el sistema bajo estudio entre la punta y un sustrato conductor. En el caso molecular, aunque la presencia de la molécula modifica la función de trabajo del sistema, la separación sigue siendo lo suficientemente pequeña para sostener una corriente túnel, incluso de magnitudes menores a 0.03 nA. Los arreglos moleculares que favorecen los estudios por STM consisten en estructuras planas completamente adsorbidas a un sustrato conductor en forma de moléculas individuales o monocapas autoensambladas semi-estables, o de sistemas de mayor tamaño como proteínas, en donde la molécula se ancla tanto al sustrato como a la punta a manera de puente a través de grupos funcionales (Elliot, 2018). En el primer caso, es posible no solo estudiar la morfología de arreglos supramoleculares con resolución sub-molecular, sino también las interacciones molécula-molécula y molécula-sustrato gobernadas principalmente por fuerzas intermoleculares y factores cinéticos y termodinámicos (Mali, 2017). Cabe señalar que cuando el sistema está compuesto por una interfase líquido/sólido es posible estudiar reacciones químicas en condiciones que permiten entender adicionalmente mecanismos como catálisis y fenómenos redox, entre otros (Münninghoff, 2017; Jiang, 2015).

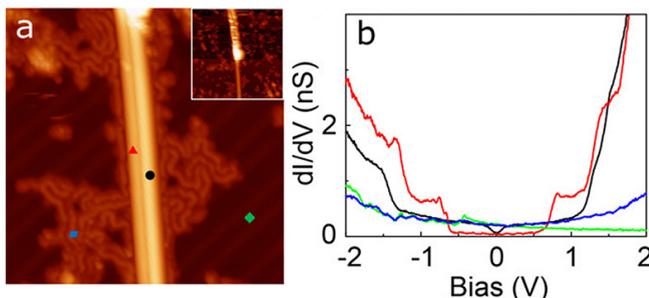
Por otro lado, el STM se ha convertido en una herramienta indispensable para estudiar fenómenos locales de adsorción, difusión, reacción y desorción de átomos y moléculas en superficies (McKee, 2017; Mazur, 2015). Las primeras imágenes obtenidas con el STM relacionadas con la manipulación atómica, como ya se mencionó anteriormente, fueron obtenidas por Donald Eigler y Erhard Schweizer de la IBM en 1989, cuando recrearon el famoso logo de la compañía empleando átomos de xenón sobre un sustrato de níquel. Dicha hazaña requirió un tiempo de 22 horas. Actualmente, un proceso similar tomaría alrededor de 15 minutos, lo cual demuestra no solo los grandes avances de instrumentación actual, sino también, la madurez y entendimiento de los fenómenos a nanoescala. Cabe destacar que las implicaciones de estos logros, se espera tengan un impacto de manera directa en áreas relacionadas con ciencias de la computación y en el diseño de dispositivos electrónicos, entre otros. Desafortunadamente, esta implementación tecnológica no se logrará a corto plazo, pues la manipulación atómica a la fecha requiere de sistemas ultra limpios, ultra estables y a muy bajas temperaturas (menores a 4 K) para su realización (Celotta, 2014).

El STM trabaja principalmente en dos modos de operación: de corriente constante y de altura constante. En el modo de corriente constante, el sistema de retroalimentación modifica la separación entre punta y muestra de

manera precisa para mantener la corriente túnel en un valor predeterminado, proporcionando la morfología de la superficie con una alta resolución espacial. Por otro lado, en el modo de altura constante, la corriente túnel deja de depender de las variaciones en distancia, y las imágenes que se obtienen son el reflejo de variaciones en las propiedades electrónicas, pues, por sus características fundamentales, la corriente túnel muestra una alta sensibilidad a la densidad electrónica y función de trabajo de los átomos en la superficie de la muestra. Dos de las grandes ventajas de la espectroscopía realizada mediante un STM, respecto a otras técnicas espectroscópicas de superficie, son la localidad (ya que se puede realizar sobre átomos o moléculas aisladas) y el acceso a estados electrónicos tanto ocupados como vacíos de la muestra alrededor del nivel de Fermi. Esto último ha permitido el estudio de muestras a diferentes niveles de energía, en particular de las bandas de valencia y de conducción de superficies metálicas, estados electrónicos de semiconductores, óxidos de metales de transición y películas aislantes ultradelgadas, entre otros (Hamers, 1987; Schintke, 2004). Imágenes recientes de los orbitales moleculares de una molécula de pentaceno fueron obtenidas con resolución espacial inferior a un angstrom, y con tiempos de adquisición de 100 femtosegundos (Cocker, 2016). Con estos parámetros de adquisición, no solo es posible identificar estados locales sino, también, generar mapas para un nivel de energía específico en tiempo real.

Actualmente, existen muchos trabajos en donde se ve la influencia de las propiedades electrónicas en la transferencia de carga local. Sin embargo, la importancia de los estados electrónicos en estudios de química de superficies, principalmente en fenómenos de catálisis, permiten entender la correlación entre la estructura geométrica y electrónica del sistema (Weiss, 2002). De igual manera, en el caso de sistemas orgánicos, esta técnica proporciona información de los niveles de energía HOMO-LUMO. Por otro lado, la técnica de espectroscopía por tunelaje de barrido (STS) proporciona un análisis cuantitativo mediante la obtención de curvas de corriente-voltaje (I/V) en cada punto de interés de la muestra, de las cuales se obtiene la conductancia diferencial que es directamente proporcional a la densidad de estados de la superficie. En la figura 10, se muestra la morfología y las propiedades electrónicas en distintas zonas de nanotubos de carbón de pared simple funcionalizados con porfirinas de tipo polimérico sobre un sustrato de Au(111) (Pham, 2017). En la gráfica de conductancia diferencial, se pueden apreciar los comportamientos metálicos y semiconductores de los nanotubos. Por otro lado, estudios recientes de aluminio superconductor a ultra baja temperatura (15 mK) han determinado que la resolución de energía depende de la interacción de la corriente túnel con el medio electromagnético y la brecha capacitiva entre punta y muestra, provocando fuentes de ruido no despreciables para esos límites de detección que son del orden de μeV (Ast, 2016). Cabe recordar que la energía térmica $K_{\text{B}}T$ a temperatura ambiente es del orden de 26 meV (Tantra, 2016).

FIGURA 10. a) Imagen de STM obtenida a -1 V, 550 pA, de un nanotubo de carbón semiconductor (izq.) y un nanotubo metálico (der.) sobre una superficie de Au(111) después de un tratamiento térmico a 380 K. Dimensiones de 35×35 nm². b) Mediciones espectroscópicas sobre las zonas de los nanotubos marcadas con símbolos de colores, en donde se muestra el comportamiento semiconductor (rojo) y metálico (negro) de los nanotubos, así como el de las especies del recubrimiento (azul) y el espectro de referencia (verde) del Au(111) con su característico estado electrónico Shockley en -0.5 V.

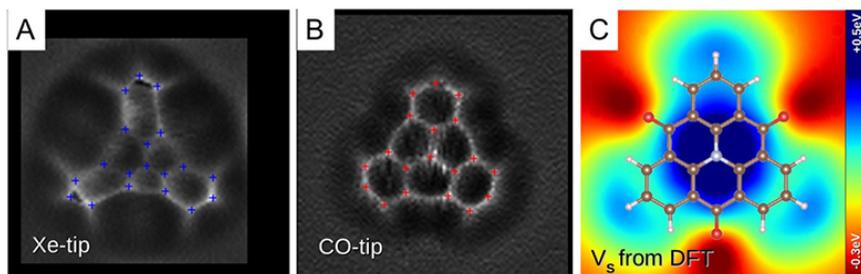


Fuente: Pham (2017); 10.1021/acs.jpcc.7b06890.

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El AFM se ha convertido en una herramienta indispensable en el estudio de superficies desde su aparición en 1986 (Binnig, 1986). A diferencia del microscopio STM, este instrumento no requiere que las muestras sean conductoras, abriendo así sus posibilidades de uso a cualquier tipo de material, como cerámicos, vidrios, polímeros, semiconductores, orgánicos y biológicos, entre muchos otros. Como su nombre lo indica, el AFM basa su funcionamiento en medir fuerzas de interacción entre los átomos de la punta sensora y la muestra, las cuales se detectan por la deflexión del soporte de dicha punta. La punta de prueba es un arreglo de cantiléver-punta, el cual se fabrica típicamente a partir de silicio (Si) o Si_3N_4 . Dado que la forma y característica de la punta determina tanto la resolución espacial como la magnitud y tipo de fuerza medida, hoy en día existe gran interés en el desarrollo de puntas para diversas áreas de trabajo. De manera particular, se considera el compromiso entre la miniaturización, velocidad de barrido, estabilidad térmica y la sensibilidad a la deflexión, entre diversos aspectos (Rangelow, 2017). Otras formas que se han explorado para conseguir muy altas resoluciones involucran la funcionalización de las puntas, ya sea con recubrimientos especiales o incluso la adsorción de átomos o moléculas individuales (Xe, CH_4 , CO, etc). Resultados recientes empleando la funcionalización de puntas no solo han mostrado resoluciones sin precedentes, sino también, la capacidad de discernir el tipo de átomo superficial bajo estudio (Sugimoto, 2007), y la estructura química de moléculas individuales identificando sus potenciales electrostáticos, orden de enlaces y radicales (Jelínek, 2017). En la figura 11, se muestran imágenes de la molécula orgánica TOAT con resolución submolecular obtenidas usando puntas con distintas funcionalizaciones.

FIGURA 11. Imágenes de AFM de alta resolución de la molécula TOAT sobre Cu(111), adquiridas con puntas funcionalizadas en el modo de altura constante. A) Punta de Xe; B) Punta de CO; c) Potencial de densidad (DFT).



Fuente: Hapala (2016).; doi.org/10.1038/ncomms1156.

En la actualidad, se ha propuesto que el origen de la alta resolución espacial con el AFM, se debe a una combinación de fuerzas entre las que se encuentran Van der Waals que son de tipo atractivas, electrostáticas y de repulsión de Pauli, de corto alcance. Otras fuerzas que afectan las interacciones entre punta y muestra son las de adhesión, químicas, intercambio magnético, fricción, etc. El rol que juega cada una de estas fuerzas va a depender de manera directa de las características de la punta, de la muestra y del medio de trabajo. Con base en estas magnitudes de interacción, el AFM trabaja en tres modos de operación conocidos como contacto, no-contacto e intermitente; la elección entre ellos se realiza dependiendo de las características de la muestra y la información que se desea obtener del material. Por ejemplo, los materiales suaves, entre los que se encuentran los materiales orgánicos y biológicos, requieren de fuerza de interacción muy baja (menores a 10^{-9} N), pues sus propiedades mecánicas cambian a escala nanométrica, debido a que el esfuerzo elástico se vuelve despreciable en comparación con fuerzas de tipo entrópicos (Haviland, 2017). Una manera de cuantificar las fuerzas punta-muestra, entre 0.3 N/m y 400 N/m, es a través de las curvas de fuerza en donde se obtiene la fuerza como función de la distancia. Estas gráficas dan información sobre la magnitud de la adhesión, brinco a contacto, desprendimiento y muchas otras propiedades del sistema. La magnitud de las fuerzas detectadas hasta este momento es del orden de piconewtons (Zakaria, 2018; Muramatsu, 2017). Por otro lado, debido a que el AFM actúa de manera directa sobre la muestra, es posible aplicar fuerzas de forma controlada para producir efectos de indentación, rayado y desgaste para estudiar propiedades mecánicas tales como la elasticidad, fricción y dureza, entre otras. Actualmente, estas características permiten incursionar en aplicaciones como la nanolitografía y la nanomanipulación (Quian, 2004; Ternes, 2008).

Una modalidad importante del AFM es la microscopía de fuerza magnética (MFM). Esta técnica surgió al inicio de los años 90 del siglo XX, cuando se identificó la presencia de fuerzas por efecto del campo magnético en materiales ferromagnéticos durante estudios de AFM. La MFM funciona de forma

similar al AFM, aunque formalmente opera en un modo llamado de “dos pasos”, permitiendo desacoplar información morfológica y magnética, a pesar de que ambas imágenes se adquieren de manera simultánea. En esta modalidad, la sonda de barrido (en el común de los casos) consiste en una punta de AFM convencional recubierta con una aleación de cobalto-cromo (Co-Cr) cuyo espesor varía entre 30-100 nm. En la actualidad, las puntas para MFM se pueden fabricar usando técnicas de depósito por haz de electrones (EBD), haz de iones focalizados (FIB) y mediante la funcionalización de la punta con nanotubos de carbón de pared múltiple (MWNT), que permiten alcanzar ápices de 5 nm de diámetro. A la fecha, se han alcanzado resoluciones magnéticas por debajo de los 40 nm (Angeloni, 2017). Por otro lado, la interacción magnética entre punta y muestra permite estudiar de manera local fuerzas de intercambio, líneas de flujo y gradientes de fuerza, así como dominios, paredes y vórtices magnéticos. Sus principales aplicaciones tecnológicas se encuentran en el área de almacenamiento de información, la caracterización de cintas magnéticas, discos duros, discos magneto-ópticos, cabezas de grabación y microalambres magnéticos, entre otros. En la figura 12, se muestra el comportamiento reversible de dominios ferroeléctricos y magnéticos en una película delgada del compuesto ferroeléctrico $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ como respuesta a un campo eléctrico externo. Las imágenes se obtuvieron con las técnicas AFM, VPFM, LPFM, EFM y MFM, donde se puede observar la importancia de usar técnicas complementarias para el estudio de fenómenos locales.

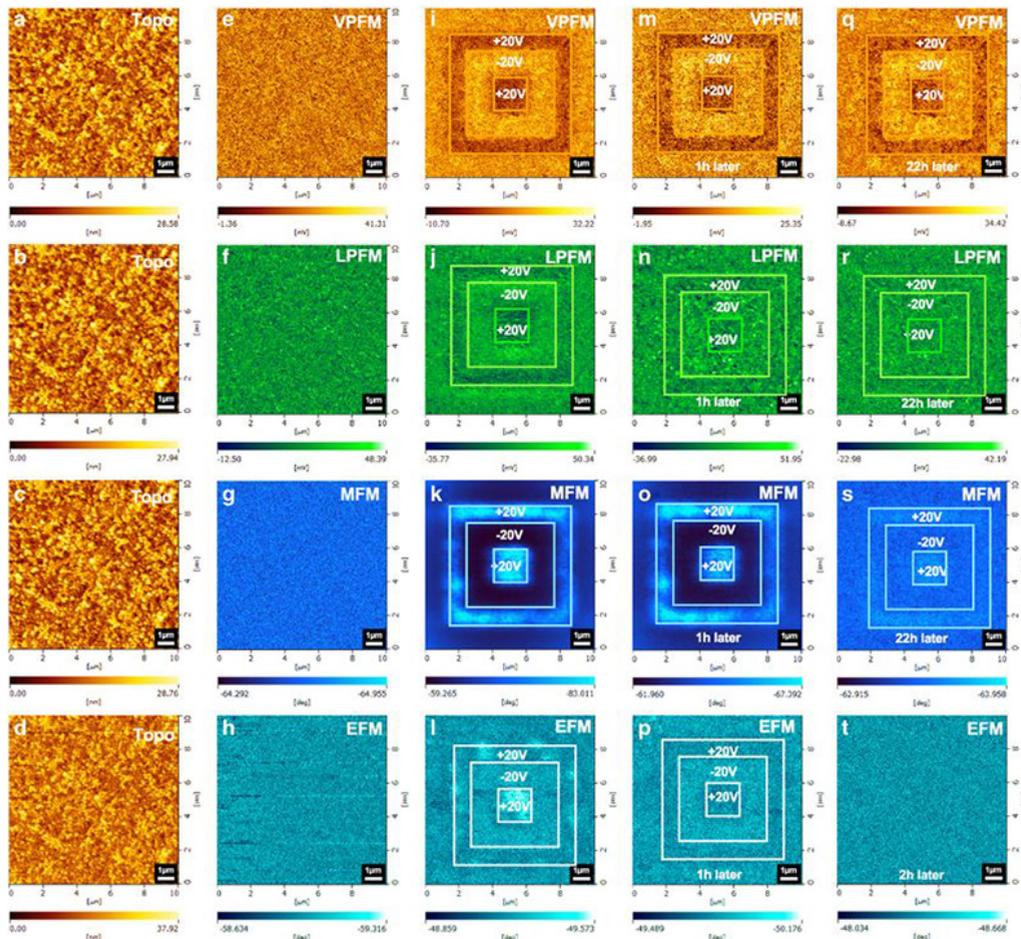
Como ya se mencionó, la familia de microscopios SPM es muy extensa y mediante cambios en la forma y tipo de punta, entre otros aspectos relacionados con la electrónica del sistema, es posible medir otras propiedades de los materiales tales como potenciales de superficie, conductividad eléctrica, temperatura, capacitancias, potenciales químicos, propiedades redox y piezoeléctricas, entre muchas otras, de manera local a escala nanométrica.

Por último, otra ventaja del AFM es su facilidad para acoplarse a otras técnicas de caracterización como Raman, espectroscopía infrarroja, microscopía óptica, de fluorescencia, electrónica de barrido, etc., para proporcionar información complementaria a la morfología con otras propiedades y características de la muestra (Vickery, 2001; Geisse, 2009; Dazzi, 2012; Deckert-Gaudig, 2017).

Perspectivas

Las técnicas de EM han avanzado de una manera vertiginosa en las últimas décadas. Hoy en día se tienen equipos con resolución sub-angstrom y aún quedan retos en el desarrollo de los EM. Uno de ellos es la aberración esférica (Cs), actualmente del orden de 0.3 mm (300 μm), con la que se ha logrado una resolución espacial de 50 pm; el reto puesto por Feynman en 1959 fue de 10 pm. Otro reto es la tomografía electrónica que, pese a ser una técnica utilizada en la determinación de formas tridimensionales de nanopartículas,

FIGURA 12. (a-d) Imágenes topográficas obtenidas por AFM; (e-h) imágenes en ausencia de campo eléctrico obtenidas por VPFM, LPFM, MFM y EFM; (i-l); imágenes en presencia de campos eléctricos de +20 V, -20 V y +20 V en los recuadros del centro hacia fuera, en el mismo orden de técnicas; (m-p) imágenes obtenidas a una hora de haber removido el campo eléctrico en el mismo orden de técnicas; (q-t) imágenes obtenidas a dos horas de haber removido el campo eléctrico en el mismo orden de técnicas.



Fuente: Jia (2017); <http://dx.doi.org/10.1038/am.2017.3>

siendo su resolución del orden de 0.2 nm, aún se puede mejorar. A futuro se espera también el desarrollo y mejora de un TEM ambiental, con el cual se podría dar seguimiento a experimentos en catálisis heterógena, entre otros. En el caso de las técnicas SPM, se han logrado avances importantes en los últimos años, en la miniaturización de la puntas o sondas, y en la sensibilidad de la relación señal/ruido, lo cual ha permitido lograr velocidades de barrido por arriba de 125 Hz, valores de ruido por debajo de 30 pm y detecciones de fuerzas del orden de 10^{-12} N en equipos comerciales. Es de esperar, por el lado

de la instrumentación que, conforme avance la tecnología tanto en el diseño de puntas como en los sistemas de detección, se logre mejorar aún más la calidad de las imágenes de acuerdo con el tipo de interacción de la técnica SPM empleada. Sin embargo, entre los grandes retos que se presentan hoy están la resolución de espín, la sensibilidad química, la visualización de moléculas complejas no planas, e incrementar la estabilidad de las muestras controlando estímulos externos y mejorando los métodos de fijación, sin comprometer las propiedades intrínsecas del material, entre muchos otros. Por otro lado, queda claro que entender los mecanismos de formación de señales (morfológicas, electrónicas, magnéticas, etc.), a nivel fundamental, es un reto abierto que requiere de entender y modelar los complejos procesos de interacción entre punta y muestra a escala nanométrica.

Conclusiones

Como se pudo observar, las técnicas de microscopía electrónica y de barrido por sonda han contribuido de manera indiscutible en el conocimiento de las propiedades y fenómenos a nanoescala. Esta información, no solo ha maravillado al ámbito científico sino que, además, ha impulsado de manera directa los procesos de miniaturización que están teniendo un impacto directo en las tecnologías de futuro, en particular, la nanotecnología.

Referencias

- Angeloni, L., Passeri, D., Corsetti, S., Peddis, D., Mantovani, D. y Rossi, M. (2017). Single nanoparticles magnetization curves by controlled tip magnetization magnetic force microscopy. *Nanoscale*, 9(45): 18000-18011. <http://dx.doi.org/10.1039/c7nr05742c>
- Ast, C. R., Jack, B., Senkpiel, J., Eltschka, M., Etzkorn, M., Ankerhold, J. y Kern, K. (2016). Sensing the quantum limit in scanning tunneling spectroscopy, *Nature Communications*, 7:13009. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms13009>
- Bell, D. C. y Erdman, N. (2013). *Low voltage electron microscopy: Principles and applications*. 1a ed. John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 978-1-119-97111-5. Reino Unido: West Sussex.
- Binnig, G. y Rohrer, H. (1982). Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Acta*, 55: 726-735.
- Binnig, G., Quate, C. F. y Gerber, Ch. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56: 930. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- Borrajo-Pelaez, R. y Hedström, P. (2018). Recent developments of crystallographic analysis methods in the scanning electron microscope for applications in metallurgy. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 43: 455-474. <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2017.1370576>
- Celotta, R. J., Balakirsky, S. B., Fein, A. P., Hess, F. M., Rutter, G. M. y Stroscio, J. A. (2014). Autonomous assembly of atomically perfect nanostructures using a

- scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments*, 85: 121301.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4902536>
- Chen, C. C., Zhu, C., White, E. R., Chiu, C. Y., Scott, M. C., Regan, B. C., Marks, L. D., Yu Huang, Miao J., (2013). Three-dimensional imaging of dislocations in a nanoparticle at atomic resolution. *Nature*. 496: 74-79.
<http://dx.doi.org/10.1038/nature12009>
- Cocker, T.L., Peller, D., Yu, P., Repp, J. y Huber, R. (2016). Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature*, 539:263-267.
<http://dx.doi.org/10.1038/nature19816>
- Dazzi, A., Prater, C. B., Hu, Q., Chase, D. B., Rabolt, J. F. y Mascott, C. (2012). AFM-IR: Combining atomic force microscopy and infrared spectroscopy for nanoscale chemical characterization. *Applied Spectroscopy*, 66(12): 1365-1384.
<http://dx.doi.org/10.1366/12-06804>
- Deckert-Gaudig, T., Taguchi, A., Kawata, S. y Deckert, V. (2017). Tip-enhanced Raman spectroscopy – from early developments to recent advances. *Chemical Society Reviews*, 46: 4077-4110. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00209B>
- Elliot, M. y Jones, D. D. (2018). Approaches to single-molecule studies of metalloprotein electron transfer using scanning probe-based techniques. *Biochemical Society Transactions*, 46: 1-9. <http://dx.doi.org/10.1042/BST20170229>
- Geisse, N. A. (2009). AFM and combined optical techniques. *Materials Today*, 12(7-8): 40-45. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70201-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70201-9).
- Giannuzzi, L. A. y Stevie F. A. (1999). A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. *Micron* 30: 197-204. PII: S0968-4328(99)00005-0.
- Grillo, V. y Rotunno, E. (2013). STEM_CELL: A software tool for electron microscopy: Part I – simulations. *Ultramicroscopy* 125: 97-111.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.10.016>
- Hamers, R. J., Tromp, R. M. y Demuth, J. E. (1987). Electronic and geometric structure of Si(111)-(7 × 7) and Si(001) surfaces. *Surface Science*, 181(1-2): 346-355.
[http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(87\)90176-2](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(87)90176-2)
- Haviland, D. B. (2017). Quantitative force microscopy from a dynamic point of view. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 27: 74-81.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2016.10.002>
- Jelínek, P. (2017). High resolution SPM imaging of organic molecules with functionalized tips. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29: 343002.
<http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa76c7>
- Jia, T., Kimura, H., Cheng, Z., Zhao, H., Kim, Y.-H., Osada, M., Matsumoto, T., Shibata, N. y Ikuhara, Y. (2017). Mechanical force involved multiple fields switching of both local ferroelectric and magnetic domain in a Bi₅Ti₃FeO₁₅ thin film. *NPG Asia Materials*, 9: e349. <http://dx.doi.org/10.1038/am.2017.3>
- Jiang, P., Bao, X. y Salmeron, M. (2015). Catalytic reaction processes revealed by scanning probe microscopy. *Accounts of Chemical Research*, 48(5): 1524-1531.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00017>
- Kirkland, E. J. (2009). *Advanced computing in electron microscopy*. Springer Science+Business Media, LLC.

- Levi-Setti, R. (1974). Proton scanning microscopy: feasibility and promise. *Scanning Electron Microscopy*, 125-134.
- Mali, K. S., Pearce, N., De Feyter, S. y Champness, N. R. (2017). Frontiers of supramolecular chemistry at solid surfaces. *Chemical Society Reviews*, 46: 2520. <http://dx.doi.org/10.1039/c7cs00113d>
- Mazur, U. y Hippias, K. W. (2015). Kinetic and thermodynamic processes of organic species at the solution–solid interface: the view through an STM. *Chemical Communications*, 51: 4737-4749. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC09840D>
- McKee, W. C., Patterson, M. C., Frick, J. R., Sprunger, P. T. y Xu, Y. (2017). Adsorption of transition metal adatoms on h-BN/Rh(111): Implications for nanocluster self-assembly. *Catalysis Today*, 280: 220-231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.030>
- Mcmullan, D. (1995). Scanning electron microscopy 1928–1965*. *Scanning*, 17: 175-185.
- Merkle, R. (2018). *There's plenty of room at the bottom*. <http://www.zyvx.com/nanotech/feynman.html> (Consultado, septiembre 4, 2018).
- Münninghoff, J. A. W. y Elemans, J. A. A. W. (2017). Chemistry at the square nanometer: reactivity at liquid/solid interfaces revealed with an STM. *Chemical Communications*, 53: 1769. <http://dx.doi.org/10.1039/c6cc07862a>
- Muramatsu, H., Shimada, S. y Okada, T. J. (2017). Direct measurement of interaction forces between a platinum dichloride complex and DNA molecules. *Journal of Biological Physics*, 43: 355. <http://dx.doi.org/10.1007/s10867-017-9456-5>
- Oxley, M. P., Lupini, A. R. y Pennycook, S. J., (2017). Ultra-high resolution electron microscopy. *Reports on Progress Physics*, 80(2): 026101. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6633/80/2/026101>
- Pennycook, S. J., Li, C., Li, M., Tang, C., Okunishi, E., Varela, M., Kim, Y. y Jang J. (2018). Material structure, properties, and dynamics through scanning transmission electron microscopy. *Journal of Analytical Science and Technology*, 9: 11. <http://dx.doi.org/10.1186/s40543-018-0142-4>
- Pennycook, S. J., Varela, M., Hetherington, C. J. D. y Kirkland, A. I. (2006). Materials advances through aberration- corrected electron microscopy. *MRS Bulletin*, 31: 36-43. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2006.4>
- Pham, V. D., Repain, V., Chacon, C., Bellec, A., Girard, Y., Rousset, S., Campidelli, S., Lauret, J.-S., Voisin, C., Terrones, M., Dos Santos, M. C. y Lagoute, J. (2017). Properties of functionalized carbon nanotubes and their interaction with a metallic substrate investigated by scanning tunneling microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 121(43): 24264–24271. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06890>
- Qian, T. San-Qiang, S. y Limin, Z. (2004). Nanofabrication with atomic force microscopy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(8): 948-963. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2004.131>
- Rangelow, I. W., Ivanov, T., Ahmad, A., Kaestner, M., Lenk, C., Bozchalooi, I. S., Xia, F., Youcef-Toumi, K., Holz, M. y Reum, A. (2017). Active scanning probes: A versatile toolkit for fast imaging and emerging nanofabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 35: 06G101. <http://dx.doi.org/10.1116/1.4992073>

- Schintke, S. y Schneider, D. (2004). Insulators at the ultrathin limit: electronic structure studied by scanning tunnelling microscopy and scanning tunnelling spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16: R49.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/4/R02>
- Schitter, G. y Rost, M. J. (2008). Scanning probe microscopy at video-rate. *Materials Today*, 11: 40-48. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70006-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70006-9)
- Sharma P. y Seidel J. (2016). Scanning probe microscopy of functional materials surfaces and interfaces. En Ashutosh Tiwari, Hiram K. Patra y Xuemei Wang (eds.), *Advance Materials Interfaces*. Scrivener Publishing LLC., 63-114.
- Stewart, P. L. (2017). Cryo-electron microscopy and cryo-electron tomography of nanoparticles. *WIREs Nanomed Nanobiotechnol*, 9: e1417.
<http://dx.doi.org/10.1002/wnan.1417>
- Sugimoto, Y., Pou, P., Abe, M., Jelinek, P., Pérez, R., Morita, S. y Custance, O. (2007). Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature (Letter)*, 446(7131): 64-67. <http://dx.doi.org/10.1038/nature05530>
- Tantra, R., (2016). *Nanomaterial characterization: An introduction*. John Wiley and Sons, Inc. ISBN: 9781118753590.
- Ternes, M., Lutz, C. P., Hirjibehedin, C. F., Giessibl, F. J., Heinrich, A. J. (2008). The force needed to move an atom on a surface. *Science*, 319: 1066.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1150288>
- Van Aert, S., Batenburg, K. J., Rossell, M. D., Rolf, Erni y Van Tendeloo, G. (2011). Three-dimensional atomic imaging of crystalline nanoparticles. *Nature*.
<http://dx.doi.org/10.1038/nature09741>
- Varela, M., et al. (2004). Spectroscopic imaging of single atoms within a bulk solid. *Physical Review Letters*, 92: 095502-1 – 095502-4.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.095502>
- Vickery, S. A. y Dunn, R. C. (2001). Combining AFM and FRET for high resolution fluorescence microscopy. *Journal of Microscopy*, 202(2): 408-412.
<http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2818.2001.00857.x>
- Weiss, W. y Ranke, W. (2002). Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers. *Progress in Surface Science*, 70: 1-151.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816\(01\)00056-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816(01)00056-9)
- William, D. B., Carter, B. (2009). *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. 2a ed. Springer. ISBN 978-0-387-76502-0, Nueva York, USA.
- Zakaria, N. S., Aziz, A. A. (2018). Effect of medium on interaction forces between atomic force microscopy (AFM) tip and gold nanoparticle. *Journal of Physics: Conference Series*, 1083(1): 012035.
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1083/1/012035>

Acrónimos (por sus siglas en inglés):

ADF – Campo oscuro anular (Annular dark field).

AFM – Microscopía de fuerza atómica (Atomic force microscopy).

- C-AFM – Microscopía de fuerza atómica conductora (Conductive atomic force microscopy).
- CBED – Difracción de electrones por haz convergente (Convergent beam electron diffraction).
- CFM – Microscopía de fuerza química (Chemical force microscopy).
- CITS – Espectroscopía de tunelamiento de imágenes de corriente (Current imaging tunneling spectroscopy).
- CTEM – Microscopía electrónica de transmisión convencional (Conventional transmission electron microscopy).
- DFTEM – Campo oscuro por microscopía electrónica de transmisión (Dark field transmission electron microscopy).
- EBSD – Difracción de electrones retrodispersados (Electron backscatter diffraction).
- EDS – Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (Energy dispersive X-ray spectroscopy).
- EELS – Espectroscopía por pérdida de energía por electrones (Electron energy loss spectroscopy).
- EFM – Microscopía de fuerza electrostática (Electrostatic force microscopy).
- EM – Microscopía electrónica (Electron microscopy).
- ESEM – Microscopía electrónica de barrido ambiental (Environmental scanning electron microscopy).
- FIB – Haz de iones focalizados (Focus ion beam).
- FFM – Microscopía de fuerza de fricción (Friction force microscopy).
- FMM – Microscopía de modulación de fuerza (Force modulation microscopy).
- FSEM – Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Field emission electron microscopy).
- HAADF – Campo oscuro anular a ángulo grande (High angle annular dark field).
- HR-HAADF – Campo oscuro anular a ángulo grande en alta resolución (High resolution – High angle annular dark field).
- HRTEM – Microscopía electrónica de alta resolución (High resolution transmission electron microscopy).
- KFM – Microscopía de fuerza Kelvin (Kelvin force microscopy).
- LFM – Microscopía de fuerza lateral (Lateral force microscopy).
- LPFM – Microscopía de fuerza piezorrespuesta lateral (Lateral piezoresponse force microscopy).
- LV-SEM – Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (Low vacuum scanning electron microscopy).
- μ -Raman – Micro-Raman (Micro-Raman).
- MFM – Microscopía de fuerza magnética (Magnetic force microscopy).
- NC-AFM – Microscopía de fuerza atómica de no contacto (Non-contact atomic force microscopy).
- PRFM – Microscopía de respuesta piezoeléctrica (Piezoresponse force microscopy).
- PSTM – Microscopía de tunelamiento de barrido por fotones (Photon scanning tunneling microscopy).
- SCM – Microscopía capacitiva de barrido (Scanning capacitance microscopy).

- SECM – Microscopía electroquímica de barrido (Scanning electrochemical microscopy).
SEM – Microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy).
SFS – Espectroscopía de fuerza de barrido (Scanning force spectroscopy).
SHPM – Microscopía de sonda de barrido de efecto hall (Scanning hall probe microscopy).
SICM – Microscopía de barrido de conductancia de iones (Scanning ion conductance microscopy).
SNOM – Microscopía óptica de barrido de campo cercano (Scanning near-field optical microscopy).
SPM – Microscopía de barrido por sonda (Scanning probe microscopy).
SP-STM – Microscopía de efecto tunel de polarización de spin (Spin-polarized scanning tunneling microscopy).
STEM – Microscopía electrónica de transmisión por barrido (Scanning transmission electron microscopy).
SThM – Microscopía térmica de barrido (Scanning thermal microscopy).
STM – Microscopía de efecto tunel (Scanning tunneling microscopy).
STP – Potenciometría de barrido por tunelaje (Scanning tunneling potentiometry).
STS – Espectroscopía de tunelamiento de barrido (Scanning tunneling spectroscopy).
SVM – Microscopía de barrido de voltage (Scanning voltage microscopy).
TEM – Microscopía electrónica de transmisión (Transmission electron microscopy).
VPFM – Microscopía de fuerza piezoresponse vertical (Vertical piezoresponse force microscopy).
WDS – Espectroscopía por dispersión de longitud de onda (Wavelength dispersive spectroscopy).
XRF – Fluorescencia de rayos X (X-ray fluorescence).

Nanotecnología y su aplicación en alimentos

Nanotechnology and its applications in food

Ojeda, Gonzalo Adrián,¹ Arias Gorman, Adriana María,¹
Sgroppo, Sonia Cecilia^{1,*}

ABSTRACT: Nanotechnology presents an incredible potential for application in the food sector along the food chain prioritizing consumer requirements. It has the capacity to provide new forms of control and structured food with greater functionality and value. This paper briefly explains the main concepts of nanotechnology and the importance of reducing size in their properties. The main nano-objects of potential use in foods are described and a global view of different studies carried out and their applications in the food industry is offered.

KEYWORDS: nanomaterials, nanocomposites, nanoemulsions, packaging, ingredients.

RESUMEN: La nanotecnología presenta un increíble potencial de aplicación en el sector alimentario a lo largo de la cadena alimentaria priorizando los requerimientos del consumidor. Tiene la capacidad de proveer nuevas formas de control y estructurado de alimentos con mayor funcionalidad y valor. En este trabajo se explican brevemente los principales conceptos de la nanotecnología y la relevancia que tiene la reducción de tamaño en sus propiedades. Se describen los principales nanobjetos de uso potencial en alimentos y se ofrece una visión global de diferentes estudios llevados a cabo y sus aplicaciones en la industria alimentaria.

PALABRAS CLAVE: nanomateriales, nanocompuestos, nanoemulsiones, envases, ingredientes.

Introducción

La ciencia y la tecnología a escala nanométrica prometen estar entre los campos de mayor innovación durante largo tiempo. La nanotecnología permite controlar y modificar la materia y los sistemas a escala nanométrica con el objetivo de modificar significativamente sus características respecto de las observadas a escala macroscópica.

Las dimensiones a nanoescala se definen en rango de 1 a 100 nm aproximadamente (Organización Internacional de Estandarización, ISO, 2015), siendo el tamaño el parámetro clave para identificar un nanomaterial (NMs). El prefijo “nano” es de origen griego y significa diminuto, enano, pequeño y se utiliza en el sistema internacional de unidades para indicar un factor de 10^{-9} ($1\text{nm} = 1.10^{-9}\text{m}$).

La Comisión Europea recomienda considerar un nanomaterial como aquel material natural, incidental o manufacturado que tiene 50% o más de

Recibido: 28 de septiembre de 2018.

Aceptado: 10 de diciembre de 2018.

* Universidad Nacional del Nordeste, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura. Av. Libertad 5450. 3400. Corrientes, Argentina.

¹ Autora de correspondencia: sonia.sgroppo@unne.edu.ar | sonia.sgroppo@hotmail.com



partículas con tamaño en el orden de 1 a 100 nm (EFSA, 2018). ISO los define como un material que tiene alguna dimensión externa a escala nano (nanobjeto) o que tiene una estructura interna o superficial en nanoescala (material nanoestructurado) (ISO, 2015). Por este motivo, los NMs difieren en sus propiedades físicas, químicas o biológicas de las sustancias a escala normal. Estos cambios se deben a su tamaño pequeño combinado con la energía superficial, dada la cantidad de átomos en la superficie externa del material y la cantidad reducida en el interior. Por otra parte, los electrones del material se distribuyen en distintos niveles energéticos generando una estructura electrónica diferente a la original, apareciendo fenómenos cuánticos que modifican las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas del sistema.

Las nanopartículas (NPs) son nanobjetos con todas las dimensiones externas a nanoescala, en los cuales la longitud de los ejes mayores y menores no difieren significativamente entre sí. Son capaces de autoensamblarse y tienen diferente reactividad, dureza, conductividad, solubilidad, velocidad de absorción y biodisponibilidad respecto de las partículas macro. Estas características de las NPs, dan origen a nuevos ingredientes y otras formas de elaborar alimentos con estructuras y propiedades diferenciales que incrementan o mejoran sus funcionalidades, adquiriendo mayor valor comercial.

La nanotecnología ofrece importantes oportunidades para el desarrollo de productos innovadores y de aplicación en producción, procesamiento, preservación y envasado de alimentos. La disponibilidad de productos alimenticios derivados de la nanotecnología ha aumentado notoriamente. Según la FAO (2013), las patentes con palabras clave “nano” y “food” publicadas de 2009 a 2011 fueron 183, de las cuales 47 correspondían a envases o recubrimientos, 19 a nanoaditivos y 10 a métodos de detección incorporando nanotecnología. Además, para los países en desarrollo, la nanotecnología es particularmente interesante debido a que es una actividad productiva y económica, y con bajos requerimientos para su implementación (disponibilidad de tierras, mantenimiento, energía y materiales). Aguilera (2009) propuso considerar que en la industria alimentaria actual y del futuro existen dos dimensiones o ejes fundamentales relacionados entre sí:

- a. El eje de la “cadena alimentaria”, que se inicia con la producción de la materia prima y finaliza con el envasado y la distribución del producto.
- b. El eje del “consumidor”, a quien debe considerarse integralmente.

Actualmente, al consumidor no solo le interesa el aporte y biodisponibilidad de los nutrientes, sino también el efecto positivo que se logra al consumir un alimento (saciedad, control de peso, sensaciones agradables por la ingesta, salud, etc.). Estas exigencias son resultado de los cambios ocurridos en los últimos años en la sociedad, donde los consumidores tienen un mayor acceso a la información y buscan permanentemente una mejor calidad de vida.

Los NMs utilizados en alimentos se clasifican en 3 grupos diferentes (RIKILT y JRC, 2014) (tabla 1):

- a. NMs orgánicos: lípidos, proteínas y polisacáridos, utilizados para encapsular vitaminas, antioxidantes, colorantes, saborizantes y preservadores, formando micelas, liposomas o nanoesferas, etc. Tienen la ventaja de permitir mayor ingestión, absorción, biodisponibilidad y estabilidad en el organismo.
- b. NMs combinados orgánico/inorgánico: son llamados NMs funcionalizados de superficie, son agregados a una matriz por funcionalidad específica (antimicrobianos, antioxidantes, reguladores de permeabilidad y rigidez).
- c. NMs inorgánicos: son metales y óxido de metales, NPs de Ag, Fe, Se, TiO₂, utilizados como aditivos, suplementos alimentarios o en el envasado.

Los nanocompuestos se forman al incorporar las NPs en bajo porcentaje (< 5%) a una matriz polimérica, la cual resulta reforzada por estos rellenos a nanoescala que presentan mayor rigidez y resistencia. Además, la incorporación de las NPs provoca recorridos tortuosos de los gases a través del nanocompuesto, regulando el intercambio gaseoso entre el material de envasado y el ambiente. Los principales polímeros utilizados pueden ser de origen natural o sintético, quitosano, celulosa, carragenano, polivinil alcohol, ácido poliláctico, ácido poliglicólico, polietileno, poliamida, PVC, entre otros. Como rellenos, se utilizan NPs inorgánicas u orgánicas, arcillas, silicatos, Cu, Ti, celulosa, carbono, etc., con formas geométricas diversas (esfera, copo, nanotubo, fibra, por mencionar algunas.). Estos rellenos pueden ser incorporados a la matriz, principalmente en forma intercalada o exfoliada (Cushen *et al.*, 2012) y utilizando métodos de extrusión o recubrimiento. Durante el proceso de adición de los materiales se debe controlar la cantidad y dispersión de las NPs, su interacción con la matriz y las agregaciones que pueden ocurrir.

Las nanoemulsiones son dispersiones de dos líquidos inmiscibles, aceite y agua, estabilizadas por moléculas surfactantes que forman una capa interfa-

TABLA 1. Clasificación de los NMs en alimentos.

Nanomateriales para aplicaciones en alimentos y contacto con alimentos						
Orgánicos		Combinado orgánico/ inorgánico		Inorgánicos		
Micelas y sistemas de liberación	Polímeros, compuestos y emulsiones	Superficies modificadas con arcilla	Superficies modificadas con metal o metaloide	Arcilla	Metal y metaloide	Fulereno y nanotubo de carbono (CNT)

Fuente: Elaboración de los autores, adaptado de RIKILT y JRC (2014).

sial. El tamaño de gota promedio está en el rango de 20 a 200 nm, siendo aptas para alimentos transparentes si el tamaño es inferior a 40 nm. Tienen gran área superficial y liberarían lentamente los bioactivos, evitándose la sedimentación o precipitación de la crema debido al movimiento browniano. Además, serían mejoradores de la textura, el sabor y color de los alimentos y actuarían como sistemas apropiados para liberar compuestos poco solubles en agua al aumentar la dispersión y la estabilidad de las gotas (McClements, 2012). La composición y estructura de las nanoemulsiones pueden ser diseñadas apropiadamente para proteger al compuesto y lograr el comportamiento esperado en el organismo. Asimismo, la capacidad de formar geles de las nanoemulsiones permitiría el diseño de alimentos con diferentes texturas.

Las nanoemulsiones de aceite/agua se pueden utilizar para encapsular los compuestos hidrofóbicos (vitaminas, minerales, componentes sapidoaromáticos, antioxidantes, carotenoides), mientras las de agua/aceite/agua para el nanoencapsulado de bioactivos hidrosolubles incorporadas al corazón acuoso. La biodisponibilidad de los compuestos incluidos en las gotitas es inversamente proporcional al tamaño de la gota, debido probablemente a mayor actividad enzimática y mayor tiempo de contacto con la mucosa, al transporte directo a través del epitelio y el aumento de la solubilidad en agua de los componentes hidrofóbicos.

Para ser utilizadas industrialmente, las nanoemulsiones deben ser formuladas con ingredientes *generally recognized as safe* (GRAS)² y permitir el escalado a producción industrial, tanto desde el punto de vista operativo como económico. Asimismo, dado que las nanogotas pueden incrementar su biodisponibilidad deben realizarse evaluaciones *in vivo*.

Asimismo, la nanoencapsulación aumentaría potencialmente la solubilidad, estabilidad y biodisponibilidad de los alimentos, previniendo interacciones indeseables entre componentes. Los nanoliposomas y los nanoquelatos son los principales transportadores para los bioactivos y facilitan el control y liberación específica de nutrientes, nutracéuticos, enzimas, vitaminas, antimicrobianos y aditivos. Los nanoquelatos estabilizan los micronutrientes y aumentan el valor nutricional de los alimentos procesados (Pathakoti *et al.*, 2017).

Mejoramiento e innovación en alimentos

La nanotecnología puede ser utilizada para preparar alimentos innovadores e incorporar nuevos ingredientes y aditivos con funcionalidad determinada ya sea como antimicrobianos, antioxidantes, mejoradores de textura y enmascaradores de sabor. Además, se puede pensar en aplicarla al diseño de un alimen-

² Generalmente reconocido como seguro (GRAS) es una designación de la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés) de que un químico o sustancia agregada a los alimentos es considerada segura por los expertos, por lo que está exenta de la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (FFDCA, por sus siglas en inglés) requisitos de tolerancia a los aditivos alimentarios.

to con perfil nutricional específico que responda a las necesidades del individuo según sus requerimientos nutrimentales y de salud (alergias, enfermedades crónicas) o preferencias, o bien en la elaboración de alimentos interactivos que liberen colores y sabores de acuerdo con la demanda del consumidor.

Actualmente se comercializan suplementos dietéticos destinados a la alimentación, el deporte y al mercado de alimentos saludables conteniendo NPs minerales en su formulación (SiO_2 , Mg, Ca, etc.). En Australia se ofrecen nanocápsulas con aceite omega-3 que se liberan solo en el estómago evitando así los sabores desagradables. En Argentina se produce Lipomize: liposomas formulados con fosfolípidos de lecitina, estables estructuralmente y con resistencia a la digestión gástrica y nanoencapsulados de Fe y omega-3, que tendrían una mayor absorción del mineral evitando las molestias intestinales por su ingesta (<https://www.fan.org.ar/potfolios/nutranova-la-linea-de-suplementos-dietarios-de-lipomize>). Unilever desarrolló helados, mayonesa y cremas untables bajas en grasa y calorías con textura y gusto cremoso, en tanto Nestlé elaboró nanoemulsiones de descongelado rápido. Por su parte, Aquanova formuló micelas que aumentan la estabilidad, efectividad y biodisponibilidad de ingredientes (vitaminas C y E y ácidos grasos). NovaSolare ofrece compuestos bioactivos (DL-alfa-tocoferol; coenzima Q10, ácidos grasos omega-3 y vitaminas A, D, D3, E, y K) y colorantes naturales (apocarotenal, β -caroteno, cúrcuma, clorofila, luteína) nanoencapsulados. También Nutralease está ofreciendo compuestos bioactivos (luteína, licopeno, vitaminas A, D3, E, Q₁₀, fitoesteroles e isoflavonas) con mayor biodisponibilidad para su uso en varios alimentos y bebidas, o nanoemulsiones protectoras de los componentes del sabor (Maurya, 2018).

Paralelamente, hay publicados numerosos artículos científicos relacionados con la temática, la cual continúa bajo estudio en razón de su potencialidad. Ha *et al.* (2015) demostraron que al preparar una nanoemulsión de licopeno adicionada al extracto de tomate, la bioaccesibilidad *in vitro* del bioactivo se incrementó, siendo estable en medio acuoso y teniendo escasa oxidabilidad. Ban *et al.* (2015) obtuvieron resultados similares en la bioaccesibilidad oral para flavonoides nanoemulsionados en aceite/agua. Por otra parte, Akbas *et al.* (2018) prepararon nanoemulsiones de capsaicina transparentes con color rojo brillante y actividad inhibitoria ante *S. aureus* y *E. coli*, aplicable a alimentos funcionales, recubrimientos comestibles o envases. Mientras, Lane *et al.* (2016) desarrollaron nanoemulsiones de aceite de lino omega-3 y algas en agua que permitirían el fortificado de alimentos. Silva *et al.* (2018) prepararon una doble emulsión estable, mezcla de aceite de oliva, lino y pescado adicionados de quercetina y ácido gálico en las fases acuosas internas y externas como sustituto de grasas en las formulaciones alimenticias.

Por otra parte, se obtuvo un producto sensorialmente aceptable al agregar a paté de pollo un nanoencapsulado de quercetina preparado con mezcla de aceite de soja y agua, evitando la oxidación lipídica del producto (De Carli *et al.*, 2018). En el caso de truchas arco iris almacenadas, se tuvieron resultados

similares al tratarlas con una nanoemulsión de aceite de girasol/agua y aceite esencial de *Z. multiflora* Boiss (Shadman *et al.*, 2018). Por su parte, Gani y Benjakul (2018) observaron que el agregado de una nanoemulsión de aceite de coco/caseinato de sodio al gel de surimi le dio mejor textura y apariencia al gel además de aumentar su blancura.

Para bebidas isotónicas, Bovi *et al.* (2017) desarrollaron nanoemulsiones de aceite de buriti (*Mauritia flexuosa* L.), producto con alto contenido en carotenoides, obteniendo un colorante natural estable para dichas bebidas. Wang *et al.* (2016) prepararon una bebida funcional deshidratada incorporando sales, vitaminas lipofílicas e hidrofílicas, a través de un proceso de nanoemulsificación con aceite de menta y caseinato de sodio nanoencapsulado con pectinas. En tanto, Ghosh *et al.* (2014) obtuvieron una nanoemulsión de eugenol con aceite de sésamo/Tween 80-20/agua que prolongó la vida útil del jugo de naranja, inhibiendo el desarrollo de *S. aureus* y controlando la flora nativa durante el almacenamiento a 4 °C.

Envasado de alimentos

El principal objetivo del envasado, es asegurar la protección y preservación de la calidad del alimento desde el momento de su producción hasta llegar a manos del consumidor. Un envase es un elemento contenedor, facilitador del transporte y la manipulación. Asimismo, un envase correctamente diseñado debe ser atractivo y de fácil uso para el consumidor, facilitar el mercadeo (*marketing*) del producto y proveer de información acerca del mismo.

Actualmente, la incorporación de nanodispositivos al envasado busca mejorar sus funciones, utilizándose los nanocompuestos como material de envases o recubrimientos. De esta forma, se puede controlar el intercambio de gases, temperatura, humedad, flexibilidad, resistencia mecánica y térmica. En general, los nanocompuestos no producen cambios de densidad o fluidez de la película, ni modificaciones en su transparencia y tienen la ventaja de ser reciclables, permitiendo reducir la contaminación ambiental. Admiten la incorporación de compuestos antimicrobianos, antioxidantes, absorbedores de O₂ y vapor de agua, además de detectar y dar información relevante acerca del alimento (frescura, temperaturas de abuso, entre otros).

Las capas de montmorillonita (Mx(A₁₄-xMgx) Si₈O₂₀(OH)₄), actualmente el relleno de arcillas más utilizado, incrementan las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de los compuestos poliméricos mejorando las propiedades de barrera a los gases. Varias empresas desarrollaron nanocompuestos con base en matrices poliméricas de nylon adicionado de montmorillonita y las ofrecen como pellets, Durethan RKU2-2601, (Nanocor TM) (Duran y Marcato, 2013), para el envasado de bebidas alcohólicas saborizadas (Honeywell Internacional) o en botellas PET con multicapas de nanocompuesto para cervezas y bebidas carbonatadas (Bumbudsanpharoke y Ko, 2015).

Picouet *et al.* (2014) estudiaron el agregado de nanoarcillas a una matriz de poliamida 6 (PA6) para envasar lomos de vacuno al vacío, verificando incrementos de rigidez en el envase y las propiedades de barrera ante el O₂ y luz UV. Mientras, Balooch *et al.* (2018), ensayaron la preparación de nanocompuestos antifúngicos de montmorillonita con extractos de residuos de piel de granada (*Punica granatum*) por intercalación simple y comprobaron su efectividad *in vitro* e *in vivo* ante *Botrytis cinerea* en manzanas.

Por otra parte, las NPs de metal/óxido de metal también pueden actuar efectivamente como antimicrobianos, debido a la generación de especies reactivas al oxígeno que pueden dañar las células, alterar su estructura o función al interactuar con los iones metálicos. Se debe tener presente que uno de los aspectos más críticos en la cadena alimentaria es el deterioro de origen microbiológico.

Las NPs y nanocompuestos de Ag son muy utilizadas en la industria por sus propiedades antimicrobianas en el envasado de frutihortícolas, hierbas, pan, queso, sopas, carnes y se ofrecen bajo la denominación Fresher Longer™, Bags Fresher Longer™ (USA). También se incorporan a bandejas para alimentos y comercializan como Nano Silver Food Container (Corea del Sur), Zeomic (Japón), Nano Silver Food (China) (Bumbudsanpharoke y Ko, 2015). Hasta el momento, algunos estudios demuestran la nula o incipiente migración de los nanocompuestos desde el envase en contacto con alimentos o en sistemas modelo (Ntim *et al.*, 2015; Metak *et al.*, 2015).

Al envasar carnes, quesos, lechuga, manzanas, huevos con etilvinilalcohol (EVOH) y NPsAg, Martínez-Abad *et al.* (2012) encontraron reducciones de *Salmonella* y *L. monocytogenes*. Por otra parte, cuando Lloret *et al.* (2012) colocaron un *pad* adsorbedor de celulosa-AgNPs en el envase de muestras de carnes, kiwi y melón cortados, determinaron que la actividad antimicrobiana era dependiente de la matriz alimentaria. También se prepararon NPs de montmorillonita-Ag remplazando los iones Na⁺ de la arcilla y aplicaron a ensalada de frutas, resultando un producto de buena calidad sensorial y mayor vida útil por inhibición de los microorganismos alterantes (Costa *et al.*, 2011). Asimismo, se desarrollaron películas con mezclas binarias de agar y polvo de banana reforzados con NPsAg, verificándose efectos fuertes ante patógenos y bacterias Gram (-) (Orsuwan *et al.*, 2016). Otros *films* con base en agar y NPs Ag-Cu mostraron fuerte actividad inhibitoria frente a *L. monocytogenes* y *S. typhimurium* pudiendo utilizarse como material de envase (Arfat *et al.*, 2017).

Para preservar manzanas frescas cortadas, Li *et al.* (2011) prepararon bolsas de PVC conteniendo NPs de ZnO (200-400 nm) y determinaron su efectividad en el control del deterioro del producto, con reducción de la actividad respiratoria y el pardeamiento. Resultados similares encontraron Luo *et al.* (2015) en batatas frescas cortadas envasadas con nano-CaCO₃-LDPE, evidenciado en la disminución del índice de pardeamiento debido a menor actividad de las enzimas oxidativas. Al incorporar NPs de ZnO a *films* biode-

gradables de ácido poliláctico, Marra *et al.* (2016) encontraron mejoras mecánicas en el *film* y menor permeabilidad a los gases, en tanto Zhang *et al.* (2017) establecieron su efectividad ante *E. coli* y *S. aureus*. Otros autores incorporaron NPs de CuO (1%) a *films* de LDPE y lo aplicaron al ultrafiltrado de quesos, verificándose el control de coliformes durante el almacenamiento (Beigmohammadi *et al.*, 2016). También las NPs de ácido benzoico y vainillínico en biopolímeros de ácido poliláctico, glicólico-co-poliláctico y polietileno glicol fueron inhibitoras del crecimiento de *S. typhimurium*, *E. coli* O157:H7, *L. monocytogenes* en pollos crudos y cocidos (Ravichandran *et al.*, 2011).

El TiO₂ tiene propiedades antibacterianas potenciadas por acción de la luz y se utiliza para aumentar el blanqueo y el brillo en pastas dentales, caramelos, mayonesa, y evitar la aglomeración del producto. Al incorporar NPs TiO₂ al polietileno Xing *et al.* (2012) observaron acción inhibitoria frente a *S. aureus* y *E. coli*, que fue incrementada luego de la irradiación con luz UV. En tanto, Cozmuta *et al.* (2015) prepararon un nanocompuesto con Ag-TiO₂ y polietileno para el envasado del pan fresco, logrando prolongar la vida útil del producto.

Por otra parte, Dias *et al.* (2013) al aplicar *films* con nanotubos de carbono (CNT)-isotiocianato de alilo a pollo picado, verificaron su capacidad antimicrobiana y antioxidante. Un resultado similar observaron Zimoch-Korzycka y Jarmoluck (2015) y Dehnad *et al.* (2014) al utilizar recubrimientos de quitosano en carnes o formar un nanocompuesto con celulosa. Al aplicar quitosano junto a nanocristales de celulosa a peras (*Pyrus communis* L.) enteras se detectó retardo en la maduración y la aparición de los síntomas del deterioro post-cosecha (Deng *et al.*, 2017). Por otra parte, Kim *et al.* (2014) aplicaron recubrimientos de cera de carnauba/aceite de *lemongrass* nanoemulsionado en uvas (*Vitis labruscana* Bailey) y observaron inhibición de patógenos, además de evitar pérdida de la calidad. Del mismo modo, en frutillas frescas recubiertas con alginato y liposomas de limoneno se logró prolongar el periodo de vida post-cosecha (Dhital *et al.*, 2018)

También se hicieron ensayos de recubrimientos de pectinas/nanoemulsión de cúrcuma/aceite de canela para rodajas de pollo, que fueron efectivos en el control microbiológico y la lentificación de la degradación (Abdou *et al.*, 2018). En quesos bajos en grasa recubiertos con una nanoemulsión preparada con alginato de sodio-fibra de mandarina y aceite de orégano, Artiga-Artigas *et al.* (2017) determinaron su efectividad ante *S. aureus* y la flora nativa y la retención de la apariencia. Mientras que en carnes, Amna *et al.* (2015) observaron que material de envasado conteniendo nanofibras de ZnO-aceite de oliva fueron efectivos ante *S. aureus* y *S. typhimurium*, y, Khan *et al.* (2014) hicieron lo propio en los CNT conteniendo nisina ante *L. monocytogenes*.

Nanosensores

Un nanosensor es un sensor, que puede ser un electrodo o una capa activa estructurados a escala nanométrica y un procesador electrónico de datos, ca-

paz de convertir la señal detectada (luz, presencia de gas o sustancia orgánica) en señal electrónica. Tiene la ventaja ser un método no destructivo, de alta sensibilidad, rápida respuesta y recuperación. Los nanosensores pueden aplicarse como indicadores, etiquetas o recubrimientos para adicionar una función inteligente al envase a fin de detectar cambios en el pH, composición gaseosa, liberación de componentes debido al deterioro, falta de integridad del envase, indicadores de variación de temperatura, tiempo o de seguridad microbiana. Además, pueden integrarse a los equipos durante el procesamiento o el almacenamiento en góndolas o cámaras de refrigeración, evitándose el contacto directo de las NPs con los alimentos y tienen gran aplicación en el campo de la seguridad alimentaria, detectando patógenos, micotoxinas o alérgenos. También permiten realizar el control ambiental, además de ser utilizados en la agricultura para detectar pesticidas en frutihortícolas y agua.

Kraft Foods desarrolló una lengua electrónica para incluirla en el envase, consistente en un arreglo de nanosensores muy sensibles a los gases liberados por alimentos deteriorados, que generan una señal sensible de frescura mostrando cambio de color (Durán y Marcato, 2013). También se propone el empleo de narices y lenguas electrónicas durante el proceso de fermentación de la cerveza y la detección de contaminación fúngica en cereales, por mencionar algunos ejemplos.

Los biosensores utilizan diversos nanobjetos, nanofibras, NPs, puntos cuánticos y se emplean para inmovilizar anticuerpos, DNA, enzimas, etc. También se dispone de dispositivos portables que utilizan *nanowires* y anticuerpos capaces de detectar, identificar y cuantificar rápidamente los patógenos, sustancias alterantes y alérgenos. Algunos nanosensores están provistos de NPs de Au con anticuerpos y son capaces de detectar e identificar patógenos en leche, jugo de manzana y carnes (Waswa *et al.*, 2007), o tienen xantina oxidasa inmovilizada y son útiles como indicadores de frescura en atún enlatado (Cubukçu *et al.*, 2007). Abargues *et al.* (2014) diseñaron chips con NPs de Au para monitorear la alteración en carnes de pollo, y, Liu *et al.* (2015) desarrollaron detectores quimiorresistivos con CNT modificados con complejos de Co y meso-arilporfirinas para detectar aminas biogénicas y monitorear la alteración de carnes y pescado. También se utilizan sensores con puntos cuánticos de NPs que permiten detectar *S. typhirium* en diversos tipos de carnes (Kim *et al.*, 2015) o *E. coli* O157:H7 (Yang y Li, 2006).

Debido a sus propiedades fotosensibles, las NPs de TiO_2 son utilizadas en la preparación de sensores de O_2 , al igual de NPs de SnO_2 (Mihindikulasuriya y Lim, 2013). También se están desarrollando nanosensores biodegradables para controlar la temperatura y humedad y realizar el monitoreo de dichos parámetros durante el transporte y almacenamiento de los alimentos envasados.

Los sensores diseñados en los últimos tiempos son numerosos y con diferentes objetivos, especialmente debido a la demanda de los consumidores de disponer de alimentos más seguros y naturales, dando como resultado una profusa producción científica y numerosos desarrollos industriales.

Consideraciones finales

La nanotecnología tendrá un potencial de aplicación increíble en el sector alimentario a lo largo de la cadena alimentaria priorizando los requerimientos del consumidor. En la actualidad hay numerosos productos con NMs que se ofrecen en el mercado, especialmente aditivos y materiales de contacto con los alimentos, siendo consumidos generalmente ignorando su presencia.

Uno de los principales problemas de seguridad radica en el desconocimiento del impacto que tienen los NMs al ingresar y acumularse en el organismo. Las NPs pueden ser ingeridas en forma directa, al ser incluidas intencionalmente en el alimento como aditivos, complementos, restos de pesticidas, o bien liberadas por contacto con el material de envasado o migración del mismo. Si bien las NPs tienen propiedades excepcionales que afectan las células microbianas, o incrementan la biodisponibilidad de los bioactivos, podrían ser citotóxicas para las células humanas o causar procesos inflamatorios debido al estrés oxidativo. Por este motivo, es indispensable realizar una correcta evaluación de los riesgos de toxicidad de los NMs a utilizar y contar con un marco legislativo específico que regule esta tecnología.

Finalmente, se debe considerar que la nanotecnología es capaz de proveer nuevas formas de control y estructurado de alimentos con mayor funcionalidad y valor. Esta tecnología aplicada en la industria alimentaria y regulada correctamente puede continuar expandiéndose en forma muy promisoría.

Referencias

- Abargues, R., Rodríguez-Canto, P. J., Albert, S., Suarez, I. y Martínez-Pastor, J. (2014). Plasmonic optical sensors printed from Ag-PVA nanoinks. *Journal of Materials Chemistry C*, 2: 908-915.
- Abdou, E., Galhoumb, G., Mohamed, E. (2018). Curcumin loaded nanoemulsions/pectin coatings for refrigerated chicken fillets. *Food Hydrocolloids*, 83: 445-453.
- Aguilera, J. (2009). Nanotechnology in food products: Workshop summary. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK32727>
- Akbas, E., Betül Soyler, U., Oztop, M. (2018). Capsaicin emulsions: Formulation and characterization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(8): 1079-1086.
- Amna, T., Yang, J., Ryu, K.-S. y Hwang, I. H. (2015). Electrospun antimicrobial hybrid mats: Innovative packaging material for meat and meat-products. *J. Food Sci. Technol.* 52: 4600-4606.
- Arfat, Y., Ahmed, J., Jacob, H. (2017). Preparation and characterization of agar-based nanocomposite films reinforced with bimetallic (Ag-Cu) alloy nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 155(2): 382-390.
- Artiga-Artigas, M., Acevedo-Fani, A., Martín-Belloso, O. (2017). Improving the shelf life of low-fat cut cheese using nanoemulsion based edible coatings containing oregano essential oil and mandarin fiber. *Food Control*, 76: 1-12.

- Balooch, M., Sabahi, H., Aminian, H., Hosseini, M. (2018). Intercalation technique can turn pomegranate industrial waste into a valuable by-product. *LWT – Food Science and Technology*, 98: 99-105.
- Ban, C., Park, S., Lim, S., Choi, S., Choi, Y. (2015). Improving flavonoid bioaccessibility using an edible oil-based lipid nanoparticle for oral delivery. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 63: 5266-5272.
- Beigmohammadi, F., Peighambaroust, S., Hesari, J., Azadmard, S., Damirchi, S., Peighambaroust, S., Khosrowshahi, N. (2016). Antibacterial properties of LDPE nanocomposite films in packaging of UF cheese. *LWT – Food Science and Technology*, 65: 106-111.
- Bovi, G., Petrus, R., Pinho, S. (2017). Feasibility of incorporating buriti (*Mauritia flexuosa L.*) oil nanoemulsions in isotonic sports drink. *International Journal of Food Science and Technology*, 52: 2201-2209
- Bumbudsanpharoke, N., Ko, S. (2015). Nano-food packaging: An overview of market, migration research, and safety regulations. *Journal of Food Science*, 80: 910-923.
- Costa, C., Conte, A., Buonocore, G., Del, N. (2011). Antimicrobial silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad. *International Journal of Food Microbiology*, 148: 164-167.
- Cozmuta, A. M., Peter, A., Cozmuta, L. M., Nicula, C., Crisan, L., Baia, L. (2015). Active packaging system based on Ag/TiO₂ nanocomposite used for extending the shelf life of bread. *Packaging Technology and Science*, 28: 271-284.
- Cubukçu, M., Timurb, S., Anik, U. (2007). Examination of performance of glassy carbon paste electrode modified with gold nanoparticle and xanthine oxidase for xanthine and hypoxanthine detection. *Talanta*, 74: 434-439.
- Cushen, M. Kerry J., Morris, M., Cruz-Romero, M., Cummins, E. (2012). Nanotechnologies in the food industry e recent developments, risks and regulation. *Trends in Food Science & Technology*, 24: 30-46.
- De Carli, C., Moraes-Lovison, M., Pinho, S. (2018). Production, physicochemical stability of quercetin-loaded nanoemulsions and evaluation of antioxidant activity in spreadable chicken pâtés. *LWT – Food Science and Technology*, 98: 154-161.
- Dehnad, D., Mirzaei, H., Emam-Djomeh, Z., Jafari, S. M. y Dadashi, S. (2014) Thermal and antimicrobial properties of chitosan-nanocellulose films for extending shelf life of ground meat. *Carbohydrate Polymers*, 109: 148-154.
- Deng, Z., Jung, J., Simonsen, J., Wang, Y., Zhao, Y. (2017). Cellulose nanocrystal reinforced chitosan coatings for improving the storability of postharvest pears under both ambient and cold storages. *Journal of Food Science*, 82(2): 453-462.
- Dhital, R., Becerra Mora, N., Watson, D., Kohli, P., Choudhary, R. (2018). Efficacy of limonene nano coatings on post-harvest shelf life of strawberries. *LWT – Food Science and Technology*, 97: 124-134.
- Dias, M. V., Soares, N. de F., Borges, S. V., de Sousa, M. M., Nunes, C. A., de Oliveira, I. R., Medeiro, E. A. (2013). Use of allyl isothiocyanate and carbon nanotubes in an antimicrobial film to package shredded, cooked chicken meat. *Food Chemistry*, 141: 3160-3166.
- Durán, N., Marcato, P. (2013). Nanobiotechnology perspectives. Role of nanotechnol-

- ogy in the food industry: A review. *International Journal of Food Science and Technology*, 48: 1127-1134.
- EFSA. (2018). *EFSA Journal 2018*. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2018.5327>
- FAO/WHO (2013). State of the art on the initiatives and activities relevant to risk assessment and risk management of nanotechnologies in the food and agriculture sectors. Technical paper. <http://www.fao.org/docrep/018/i3281e/i3281e.pdf>
- Gani, A., Benjakul, S. (2018). Impact of virgin coconut oil nanoemulsion on properties of croaker surimi gel. *Food Hydrocolloids*, 82: 34-44.
- Ghosh, V., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N. (2014). Eugenol-loaded antimicrobial nanoemulsion preserves fruit juice against, microbial spoilage. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114: 392-397.
- Ha, Thi, Kim, S., Choi, Y, Kwak, C., Lee, S., Wen, J., Oey, I., Ko, S. (2015). Antioxidant activity and bioaccessibility of size-different nanoemulsions for lycopene-enriched tomato extract. *Food Chemistry*, 78:115-121.
<https://www.fan.org.ar/potfolios/nutranova-la-linea-de-suplementosdietarios-de-lipomize>. (Consultado, octubre, 2018).
- ISO (International Organization for Standardization) (2015). ISO/TS 80004-2:2015. Nanotechnologies – Vocabulary – Part 2: Nano-objects. 10.
- Khan, A., Salmieri, S., Frascini, C., Bouchard, J., Riedl, B. y Lacroix, M. (2014). Genipin cross-linked nanocomposite films for the immobilization of antimicrobial agent. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6: 15232-15242.
- Kim, G., Moon, J.-H., Moh, C.-Y. y Lim, J. (2015). A microfluidic nano-biosensor for the detection of pathogenic Salmonella. *Biosensors and Bioelectronics*, 67: 243-247.
- Kim, I., Oh, Y., Lee, H., Song, K., Sea C. Min. (2014). Grape berry coatings of lemon-grass oil-incorporating nanoemulsion. *LWT – Food Science and Technology*, 58: 1-10.
- Lane, K., Li, W., Smith, C., Derbyshire, E. (2016). The development of vegetarian omega-3 oil in water nanoemulsions suitable for integration into functional food products. *Journal of Functional Foods*, 23: 306-314.
- Li, X., Li, W., Jiang, Y., Ding, Y., Yun, I., Tang, Y. (2011). Effect of nano-ZnO-coated active packaging on quality of fresh-cut ‘Fuji’ apple. *International Journal of Food Science and Technology*, 46: 1947-1955.
- Liu, S. F., Petty, A. R., Sazama, G. T., Swager, T. M. (2015). Single walled carbon nanotube/metalloporphyrin composites for the chemiresistive detection of amines and meat spoilage. *Angewandte Chemie International Edition*, 54: 6554-6657.
- Lloret, E., Picouet, P. y Fernandez, A. (2012). Matrix effects on the antimicrobial capacity of silver based nanocomposite absorbing materials. *LWT Food Science Technology*, 49: 333-338.
- Luo, Z., Wang, Y., Jiang, L. (2015). Effect of nano-CaCO₃-LDPE packaging on quality and browning of fresh-cut yam. *LWT – Food Science and Technology*, 60(2): 1155-1161.

- Marra, C., Silvestre, D., Duraccio, S., Cimmino (2016). Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 88: 254-262.
- Martínez-Abad, A., Lagaron, J. M. y Ocio, M. J. (2012). Development and characterization of silver-based antimicrobial ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) films for food-packaging applications. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 60: 5350-5359.
- Maurya, S. W. (2018). Is nanotechnology found in food? <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4839>. (Consultado, octubre, 2018).
- Mc Clements, D. (2012). Nanoemulsions *versus* microemulsions: Terminology, differences, and similarities. *Soft Matter*, 8: 1719-1729.
- Metak, A., Nabhani, F., Connolly, S. (2015). Migration of engineered nanoparticles from packaging into food products. *LWT Food Science Technology*, 64: 781-787.
- Mihindukulasuriya, S., Lim, L. (2013). Oxygen detection using UV-activated electrospun poly (ethylene oxide) fibers encapsulated with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Material Science*, 48: 5489-5498.
- Ntim, A., Thomas, T., Begley, T., Noonan, G. (2015). Characterization and potential migration of silver nanoparticles from commercially available polymeric food contact materials. *Food Additives and Contaminants Part A*, 32: 1003-1011.
- Orsuwan, A., Wang, L., Sothornvit, R., Rhim, J. (2016). Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 60: 476-485.
- Pathakoti, K., Manubolu, M., Hwang, H. (2017). Nanostructures: Current uses and future applications in food science. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25 (2): 245-253.
- Picouet, P. A., Fernandez, A., Realini, C. E. y Lloret, E. (2014). Influence of PA6 nanocomposite films on the stability of vacuum-aged beef loins during storage in modified atmospheres. *Meat Science*, 96: 574-580.
- Ravichandran, M., Hettiarachchy, N. S., Ganesh, V., Ricke, S. C., Surendra, S. (2011). Enhancement of antimicrobial activities of naturally occurring phenolic compounds by nanoscale delivery against *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella typhimurium* in broth and chicken meat system. *Journal of Food Safety*, 31: 462-471.
- RIKILT y JRC (2014). Inventory of nanotechnology applications in the agricultural, feed and food sector. EFSA supporting publication. <https://www.efsa.europa.eu/en/supporting/pub/en-621>
- Shadman, S., Hosseini, S., Langroudi, H., Shabani, S. (2018). Evaluation of the effect of a sunflower oil-based nanoemulsion with *Zataria multiflora* Boiss essential oil on the physicochemical properties of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) filets during cold storage. *LWT – Food Science and Technology*, 9: 511-517.
- Silva, W., Torres-Gatica, M., Oyarzun-Ampuero, F., Silva-Weiss, A., Paz, R., Cofrades, S., Giménez, B. (2018). Double emulsions as potential fat replacers with gallic acid and quercetin nanoemulsions in the aqueous phases. *Food Chemistry*, 253: 71-78.
- Wang, T., Soyama, S., Luo, Y. (2016). Development of a novel functional drink from

- all natural ingredients using nanotechnology. *LWT – Food Science and Technology*, 73: 458-466.
- Waswa, J., Irudayaraj, J., DebRoy, C. (2007). Direct detection of *E. Coli* O157:H7 in selected food systems by a surface plasmon resonance biosensor. *LWT – Food Science and Technology*, 40(2): 187-192.
- Xing, Y., Li, X., Zhang, L., Xu, Q., Che, Z., Li, W., Bai, Y. (2012). Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film. *Progress in Organic Coatings*, 73(2): 219-224.
- Yang, L., Li, Y. (2006). Simultaneous detection of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella typhimurium* using quantum dots as fluorescence labels. *Analyst*, 131: 394-401. <http://dx.doi.org/10.1039/b510888h>
- Zhang, H., Hortal, M., Jordá-Beneyto, M., Rosa, E., Lara-Lledo, M., Lorente, I. (2017). ZnO-PLA nanocomposite coated paper for antimicrobial packaging application. *LWT – Food Science and Technology*, 23: 250-257.
- Zimoch-Korzycka, A., Jarmoluk, A. (2015). The use of chitosan, lysozyme, and the nano-silver as antimicrobial ingredients of edible protective hydrosols applied into the surface of meat. *Journal of Food Science and Technology*, 52: 5996-6002.

Temática y alcance

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología es una revista científica de acceso abierto revisada por pares, dirigida a especialistas en nanociencias y nanotecnología. Tiene como objetivo dar a conocer los principales resultados de investigación en el área, incluyendo sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales. Por su naturaleza es una publicación de alcance internacional. Publica artículos exclusivamente de investigación y revisiones del campo de conocimiento de interés, escritos tanto en inglés como en español.

Se publica dos veces al año (los meses de enero y julio), en formato impreso y electrónico. Editada y patrocinada desde 2008 de forma ininterrumpida por la Universidad Nacional Autónoma de México.

Política de secciones

Editorial

Escrita por los integrantes del Comité Editorial y, cuando así corresponda, también por los editores invitados. Los textos aquí incluidos destacan las temáticas abordadas en cada fascículo, haciendo énfasis en las principales tendencias de investigación en el área. De igual forma, es un espacio donde se presentan los avances y logros de la revista, así como temas de interés editorial.

Artículos de revisión

Por invitación de los editores o del Comité Editorial. Versan sobre los avances y controversias en el campo de las nanociencias y la nanotecnología, con una amplia revisión bibliográfica, destacando puntos de vista analíticos. Su principal propósito es ofrecer una actualización integral acerca de los temas que trata la revista. Todas las colaboraciones solicitadas para esta sección serán sometidas a dictamen académico bajo la modalidad pares ciegos.

Artículos de investigación

Artículos de alto nivel producto de investigaciones originales e inéditas dentro del campo de las nanociencias y la nanotecnología, tomando en consideración sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales. Hallazgos o resultados originales de proyectos de investigación que evidencien una postura teórica, metodología clara, resultados, discusión y conclusiones. Todas las colaboraciones dirigidas a esta sección serán sometidas a dictamen académico bajo la modalidad pares ciegos.

Dictamen editorial

Los autores que postulen un artículo para su posible publicación en *Mundo Nano* deberán remitir—completa y en su versión final—la documentación indicada en la sección [requisitos para la postulación de originales](#). Una vez que el equipo editorial acredite el cumplimiento de todos los requisitos de postulación, el texto será remitido a dictamen editorial el cual contempla las siguientes etapas:

1. Acreditar una revisión bajo la herramienta aprobada por el Comité Editorial para detección de plagio. Sólo posterior a ello será posible continuar con las siguientes etapas del dictamen editorial.
2. Se verificará que el texto postulado guarde relación con el enfoque y alcance de la revista. No se considerarán

aquellos trabajos que no contemplen explícitamente como componente relevante la dimensión nano.

3. Se revisará que el texto cumpla con todas y cada una de las indicaciones de forma señaladas en los [requisitos para la postulación de originales](#) y [requisitos para la entrega de originales](#) así como en las [instrucciones para los autores](#).
4. Se revisará que la bibliografía a la que se recurre sea pertinente y actualizada, y que esté debidamente estandarizada según la norma Chicago ver: http://www.chicagomanualofstyle.org/tools_citationguide.html
5. De acuerdo con los lineamientos de política editorial aprobados por el Comité Editorial, se dará prioridad a los textos cuya bibliografía se entregue gestionada electrónicamente y con hipervínculos activos a los DOI respectivos, en todos los casos que así corresponda.

Una vez que el artículo postulado acredite el dictamen editorial, se notificará formalmente al autor de contacto el registro e inicio del proceso de dictamen académico.

Dictamen académico

Los artículos deberán acreditar favorablemente el proceso de dictamen académico el cual operará bajo la modalidad de doble revisión por pares ciegos, donde la identidad tanto de los autores como de los dictaminadores permanecerán en anonimato, para ello se tomarán en consideración los siguientes lineamientos:

1. Los artículos que acrediten el dictamen editorial serán enviados a académicos expertos en la misma área disciplinar y temática que las del texto postulado. Los revisores serán seleccionados de entre la cartera de árbitros—integrada por especialistas de instituciones nacionales e internacionales— quienes emitirán comentarios acerca de la pertinencia y calidad académica del texto propuesto y determinarán la factibilidad de la publicación del texto en cuestión.
2. Los dictaminadores tendrán bajo su responsabilidad revisar y analizar la pertinencia académica, teórica y metodológica de todos y cada uno los artículos que les sean asignados. Serán ellos los responsables de revisar la presencia explícita del apartado teórico-metodológico, así como su congruencia respecto del campo de estudios, la coherencia entre el aporte académico y la relevancia de los hallazgos descritos, así como la actualidad y oportunidad de la bibliografía a la que se recurre.
3. Todos los textos serán remitidos a dos expertos—adscritos a una institución distinta de la adscripción de los autores— quienes emitirán sus comentarios. En caso de discrepancia en los dictámenes, se recurrirá a un tercer evaluador para que dirima el desacuerdo.
4. Finalmente, con base en las recomendaciones de los revisores, la decisión de los editores de *Mundo Nano* será:
 - a. Recomendar su publicación sin modificaciones.
 - b. Recomendar su publicación con cambios menores, y que no hacen necesaria una segunda revisión por parte de los árbitros.
 - c. Condicionar su publicación a la realización de cambios importantes, lo que obliga a una nueva revisión por parte de los revisores. Este proceso se puede repetir hasta un máximo de tres rondas, si a este

punto el documento aún no es recomendado para su publicación, el artículo será rechazado sin opción a un nuevo envío.

d. No recomendar su publicación.

5. Para que un texto sea aprobado para su publicación es indispensable que al menos dos de los tres dictámenes sean positivos.
6. La dirección editorial garantizará, en todos los casos, que los dictámenes entregados a los autores contengan argumentos sólidos que respalden la decisión editorial.
7. Los resultados del proceso de dictamen académico serán inapelables en todas las circunstancias.
8. En caso de recibir observaciones, el autor tendrá un plazo de veintidós días naturales para hacer llegar al editor la nueva versión del trabajo. De hacerlo fuera de este plazo, el documento iniciará un nuevo proceso de dictamen.
9. El tiempo para que el documento sea turnado a dictamen estará en función del número de artículos en la lista de espera. Los árbitros, una vez recibido el artículo, tendrán cuatro semanas para realizar la revisión y entregar el resultado.
10. Los documentos aceptados iniciarán el proceso de edición (corrección de estilo, marcaje de metadatos, formación, maquetación etc.), para, posteriormente, ser incluidos en el fascículo que corresponda, según la decisión de los editores responsables.
11. Una vez concluido el proceso editorial (corrección de estilo, marcaje de metadatos, formación y maquetación), la versión preliminar del texto será turnada a los autores para su última revisión y aprobación. Los autores tendrán un plazo de tres días naturales para la entrega del visto bueno, si no se entregaran comentarios en dicho plazo, la coordinación editorial de la revista asumirá que los autores han dado su aprobación tácita.

Política de acceso abierto

Los autores que publiquen en *Mundo Nano* aceptan las siguientes condiciones:

1. De acuerdo con la legislación de derechos de autor, *Mundo Nano, Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* reconoce y respeta el derecho moral de los autores, así como la titularidad del derecho patrimonial, el cual será transferido —de forma no exclusiva— a la revista para su difusión en acceso abierto.
2. *Mundo Nano* no realiza cargos a los autores por enviar y procesar artículos para su publicación.
3. Todos los textos publicados por *Mundo Nano* —sin excepción— se distribuyen amparados bajo la licencia *Creative Commons 4.0 Atribución-No Comercial (CC BY-NC 4.0 Internacional)*, que permite a terceros utilizar lo publicado siempre que mencionen la autoría del trabajo y a la primera publicación en esta revista.
4. Los autores pueden realizar otros acuerdos contractuales independientes y adicionales para la distribución no exclusiva de la versión del artículo publicado en *Mundo Nano* por ejemplo incluirlo en un repositorio institucional o darlo a conocer en otros medios en papel o electrónicos, siempre que indique clara y explícitamente que el trabajo se publicó por primera vez en *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*.

5. Para todo lo anterior, los autores deben remitir el formato de carta-cesión de la propiedad de los derechos de la primera publicación debidamente requisitado y firmado. Este formato debe ser remitido en archivo PDF al correo: mundonano@unam.mx



Esta obra está bajo una licencia *Creative Commons Reconocimiento-No Comercial 4.0 Internacional*.

Código de ética

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología se suscribe al código de ética para la actuación y desempeño de los actores involucrados en el proceso de publicación de esta revista (editores, comité editorial, autores y revisores) establecidos por el Comité de Ética para Publicaciones (COPE, por sus siglas en inglés) y disponible en <https://publicationethics.org/resources/code-conduct>

Detección de plagio

En *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* se utiliza un software especializado para la detección de plagio. Los textos recibidos serán sometidos a revisión antes de enviarlos a dictamen editorial y académico, se rechazarán si el porcentaje de similitud con otro texto publicado o disponible en internet sea superior a 50%.

Si se detecta o sospecha el uso de información redundante o duplicada en un texto postulado, el procedimiento a seguir es el que COPE resume en el siguiente diagrama: <https://publicationethics.org/files/Spanish%20%281%29.pdf>

Preservación de archivos

Esta revista utiliza el sistema LOCKSS para crear un sistema de almacenamiento distribuido entre las bibliotecas participantes y permite la creación de archivos permanentes en la revista con fines de conservación y restauración ver más: <https://www.lockss.org/>

Lineamientos y buenas prácticas editoriales

Estos lineamientos hacen referencia a las políticas de buenas prácticas editoriales del COPE y disponible en: <http://publicationethics.org/resources/guidelines>

Funciones y responsabilidades del Comité Científico

- Promover entre la comunidad académica nacional e internacional la postulación de trabajos para su publicación en la revista.
- Sugerir lineamientos académicos para actualizar la política editorial de la revista.
- Promover la difusión de la revista en medios académicos nacionales e internacionales.
- Participar como dictaminadores de trabajos recibidos para su publicación o recomendar a otros expertos como dictaminadores.

Funciones del Comité Editorial

- Promover entre la comunidad académica nacional e internacional la postulación de trabajos para su publicación en la revista.

- Apoyar en la selección de los dictaminadores para los trabajos recibidos, así como deliberar sobre las mejores opciones de dictaminadores en casos necesarios.
- Decidir sobre la pertinencia de publicación de los materiales recibidos, apoyándose en los dictámenes de expertos.
- Aprobar el contenido propuesto para cada número de la revista.
- Revisar y evaluar cada número publicado.
- Colaborar con las instancias correspondientes para mantener la periodicidad establecida para la publicación.

Funciones y responsabilidades del editor en jefe y editores

- Coordinar las acciones conducentes al cumplimiento de los objetivos de la revista.
- Procurar un alto nivel académico en el contenido que se publica.
- Recibir los trabajos propuestos para su publicación y solicitar los dictámenes académicos.
- Vigilar el cumplimiento de las recomendaciones de los dictaminadores.
- Informar a los autores la fase del proceso editorial en la que se encuentre el texto enviado.
- Informar al Comité Editorial sobre el proceso de arbitraje de todos los materiales recibidos, cuidando la confidencialidad
- Proponer al Comité Editorial el contenido de cada número de la revista, a partir de los textos que estén corregidos y aprobados al momento.

Funciones y responsabilidad del editor asociado

- Coordinar el proceso de dictamen editorial.
- Planificar y coordinar el proceso de producción editorial de la revista.
- Supervisar el procesamiento técnico de los materiales aprobados por el Comité Editorial, una vez que han cubierto los requisitos académicos establecidos.
- Supervisar la corrección de estilo y la calidad técnica de la revista.
- Colaborar para mantener la periodicidad establecida para la publicación de la revista y para que la difusión y distribución de cada número inicie durante el primer mes del periodo correspondiente.

Responsabilidades de los autores

- Atender los requisitos de publicación de la revista relativos a: originalidad, que el texto sea inédito, pertinencia.
- Presentar sus resultados con honestidad y sin mentira, falsificación o manipulación de datos.
- Asumir la responsabilidad colectiva, si es el caso, para el trabajo presentado y publicado.
- Las fuentes de financiamiento y los conflictos de interés pertinentes deben señalarse en el artículo.
- Citar el trabajo de los demás con precisión y sólo referir publicaciones utilizadas en el texto.
- Los autores deben informar a los editores si los resultados han sido publicados con anterioridad o si varios informes o análisis múltiples de un mismo conjunto de datos están bajo consideración para su publicación en otro lugar. Los autores deben proporcionar copias de las publicaciones o trabajos afines presentados a otras revistas.

Responsabilidades de los dictaminadores

- Aceptará la revisión de textos que se ajusten a su área de especialidad, con el fin de realizar una evaluación adecuada.
- Declarará desde el inicio del proceso si existe conflicto de interés. Si se tiene sospecha de la identidad del autor(es), notificar a la revista si este conocimiento plantea cualquier posible conflicto de intereses.
- Rechazará la revisión de inmediato si no le es posible entregarla en el plazo acordado.
- Emitirá su evaluación basándose en la originalidad, la contribución del artículo a la temática, la metodología empleada, la pertinencia y actualidad de la bibliografía utilizada; el estilo, la coherencia y la calidad en la estructura y en la redacción del texto.
- Informará a la revista, de inmediato, si durante la evaluación encuentra o descubre que no tiene la experiencia necesaria para evaluar todos los aspectos del texto.
- Sus críticas serán objetivas, específicas y constructivas.
- Definirá con claridad la aprobación, rechazo o condicionamiento del texto.
- Emitirá su evaluación en el plazo acordado.
- Respetará la confidencialidad durante y después del proceso de evaluación.
- No utilizará contenido del texto revisado o en revisión.
- No involucrará a otras personas en la revisión que le fue solicitada.
- Comunicar a la revista si detecta similitud del texto con otro que haya revisado o si identifica cualquier tipo de plagio.
- No se permite transferir la responsabilidad de realizar un dictamen a ninguna otra persona, asistente o colaborador.

Registro en directorios y bases de datos de contenido científico

	Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal (Latindex-Catálogo)
	Índice de Citas Latinoamericanas en Ciencias Sociales y Humanidades de la UNAM (CLASE)
	Bibliografía Latinoamericana (Biblat)

Envíos online

¿Ya cuenta con nombre de usuario/contraseña para *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*?

VAYA A IDENTIFICACIÓN

¿Necesita un nombre de usuario/a/contraseña?

VAYA A REGISTRO

Es necesario registrarse e identificarse para poder enviar artículos *online* y para comprobar el estado de los envíos.

Requisitos para la postulación de originales

Los artículos que sean postulados para su posible publicación en *Mundo Nano*. Revista *Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología* deberán remitir la siguiente documentación completa y en su versión final a través de la interfase Open Journal Systems. No se aceptarán postulaciones que no sean enviadas por este medio:

1. **Carta de originalidad y no postulación simultánea**, esta carta también debe ser llenada con los datos del autor o autores, y, en el caso de artículos con dos o más autores, se deben proveer los datos de todos y cada uno de ellos. Se deberá identificar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
2. **Formato de cesión de derechos patrimoniales**, debe ser llenado y firmado con los datos del autor o autores. En el caso de artículos con dos o más autores, se deben proveer los datos de todos y cada uno de ellos, y se deberá identificar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
3. Anexar el contenido completo del artículo que se postula y los archivos adicionales, en su versión final. No se aceptarán cambios una vez iniciado el proceso.

Requisitos para la entrega de originales

Para la entrega del material se deberán tomar en consideración los siguientes criterios:

1. **Página de presentación**: se deberá anotar el título del artículo, el cual deberá ser corto y atractivo; el nombre del autor —o autores— y una breve semblanza curricular de no más de tres líneas. Se deberán indicar las instituciones de adscripción de cada autor, con las direcciones postales y electrónicas, así como los números telefónicos. En esta página también se deberá precisar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
2. Entregar el contenido textual en archivos en formato electrónico para procesador de textos, sin clave de contraseña (el envío de archivos en PDF no es pertinente para el proceso editorial).
3. Entregar fotografías e imágenes en archivos electrónicos en formato jpg (o compatible) con al menos 300 dpi de resolución. Es indispensable anexar las gráficas, tablas o cuadros en hoja de cálculo por separado. Las imágenes de gráficas, cuadros o tablas no son pertinentes para el proceso editorial.
4. Contar con los derechos de reproducción del material gráfico, imágenes, fotografías, obra artística, etcétera, ya sea por parte del propio autor (autores), o bien de terceros.
5. Una vez cumplidos los requisitos de postulación el texto será remitido a **Dictamen Editorial**.

Instrucciones para autores

1. **Naturaleza de los trabajos**: las contribuciones que se reciban para su eventual publicación deben ser resultados originales derivados de un trabajo académico de alto nivel. Sólo se aceptarán documentos vinculados con la nanociencia y la nanotecnología, incluyendo abordajes que destaquen sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales, con la condición de presentar de mane-

ra explícita y detallada las estrategias teórico-metodológicas a las que se recurre y enfatizar los hallazgos producto de su aplicación.

2. **Extensión y formato**: los artículos de investigación podrán tener una extensión de entre 8,000 y 10,000 palabras, y las revisiones de entre 5,000 y 8,000 palabras. Deberán estar escritos en procesador de textos, en tamaño carta con márgenes de 2.54 centímetros, Times New Roman de 12 puntos, interlineado doble, sin espacio entre párrafos. Las páginas deberán estar foliadas desde la primera hasta la última en el margen inferior derecho. La extensión total incluye abordaje textual, bibliografía, tablas, gráficas, figuras, imágenes y todo material adicional.
3. **Exclusividad**: los trabajos enviados a *Mundo Nano* deberán ser inéditos y sus autores se comprometen a no someterlos simultáneamente a la consideración de otras publicaciones, por lo que es necesario adjuntar este documento: **Carta de originalidad y no postulación simultánea**.
4. **Coautorías**: de acuerdo con la política editorial y respecto de la autoría colectiva, se aceptarán como máximo cuatro autores, si se postularan artículos con más autores se deberá justificar la razón y naturaleza de la coautoría, quedando a juicio del Comité Editorial la aceptación o rechazo editorial del documento. En todos los casos se deberá indicar el tipo de participación de cada uno de los autores. Por ningún motivo se aceptará cambio en el orden en que fueron presentados los autores al momento de la postulación, y no será posible omitir ni agregar ningún autor que no hubiese sido señalado desde el inicio, por lo que será necesario identificar dicha información en los datos de registro.
5. **Frecuencia de publicación**: cuando un autor ha publicado en *Mundo Nano*, deberá esperar un año para publicar nuevamente.
6. **Idiomas de publicación**: se recibirán textos escritos tanto en español como en inglés.
7. **ID Autores**: es indispensable que todos y cada uno de los autores proporcionen su número de identificador normalizado ORCID. Para mayor información ingresar a www.orcid.org
8. **Institución de adscripción**: es indispensable señalar la institución de adscripción y país de todos y cada uno de los autores, evitando el uso de siglas o acrónimos. Se debe evitar la traducción de los nombres de instituciones.
9. **Anonimato en la identidad de los autores**: los artículos no deberán incluir en el cuerpo del artículo, ni en las notas a pie de página información que revele su identidad, ello con el fin de asegurar una evaluación anónima por parte de los pares académicos que realizarán el dictamen. Si es preciso, dicha información podrá agregarse una vez que se acredite el proceso de revisión por pares.
10. **Estructura de los artículos**: los artículos incluirán una introducción que refleje con claridad los antecedentes del trabajo, el método o estrategia de análisis a la que se recurre, discusión, resultados, conclusiones y bibliografía. Si así lo consideran los autores se podrán presentar secciones y apartados propiamente jerarquizados y diferenciados sólo con el uso de tipografía (sin usar números arábigos o romanos).
11. **Título**: el título del artículo de máximo 15 palabras deberá estar en español e inglés y deberá expresar de manera clara, concisa y descriptiva el contenido.

12. **Resumen y abstract:** deberá integrarse un resumen en español e inglés, de máximo 150 palabras, donde se describa el tema, propósito y resultados principales del trabajo. Se recomienda que el resumen responda a los siguientes temas: pregunta a la que responde el texto, marco o perspectiva teórica asumida, metodología empleada y principales hallazgos.
13. **Palabras clave y keywords:** se deberá incluir una lista de 3 a 5 palabras clave en español e inglés.
14. **Uso de siglas y acrónimos:** para el uso de acrónimos y siglas en el texto, la primera vez que se mencionen, se recomienda escribir el nombre completo al que corresponde y enseñar a colocar la sigla entre paréntesis. Ejemplo: Petróleos Mexicanos (Pemex), después sólo Pemex.
15. **Anexos y apéndices:** los artículos no incluirán anexos o apéndices, para ese caso se sugiere al autor el depósito de los mismos en repositorios de datos y, en su caso, indicar el DOI correspondiente para consulta.
16. **Notas:** las notas deberán indicarse a pie de página, estar numeradas y ser las estrictamente necesarias. Las notas a pie de página se reservarán para ampliaciones al texto o aclaraciones del/la autor/a, no podrán utilizarse para indicar bibliografía con locuciones latinas.
17. **Tablas y figuras:** se incluirán al final del artículo con la anotación precisa para su inclusión en el lugar donde son mencionados en el texto. Por ejemplo: Aquí tabla 1. La numeración de las tablas será consecutiva, en orden ascendente y con números arábigos. De igual manera el título se ubicará en la parte superior y la fuente completa a pie de tabla. Los autores tendrán la obligación de revisar que la fuente de todas las tablas y figuras esté indicada en la bibliografía final.
18. **Elementos gráficos:** todos los elementos gráficos, esquemas, mapas, etc., se nombrarán Figuras y tendrán una numeración consecutiva en números arábigos. El título se ubicará en la parte superior y la fuente completa a pie de cada figura. El autor tendrá la obligación de revisar que las fuentes de todas las figuras estén indicadas en la bibliografía final. Además de incluirlos en el artículo, todo elemento gráfico se entregará en archivo independiente en formato jpg (o compatible), con una resolución mínima de 300 dpi. Si las gráficas son elaboradas en Microsoft Excel, se deberá anexar el archivo fuente.
19. **Información adicional:** los artículos no incluirán epígrafes ni dedicatorias.
20. **Las referencias y citas bibliográficas:** al final del artículo deberán indicarse todas y cada una de las fuentes citadas en el cuerpo del texto (incluyendo notas, fuentes de las tablas y figuras). El autor debe revisar cuidadosamente que no haya omisiones ni inconsistencias entre las obras citadas y la bibliografía. Se incluirán en la lista de referencias sólo las obras citadas en el cuerpo y notas del artículo. La bibliografía deberá presentarse estandarizada recurriendo a la norma Chicago, tomando como guía los siguientes ejemplos:

Artículos en revistas (no se abrevien los títulos ni de los artículos ni de las revistas):

- Takeuchi, N. 1998. Cálculos de primeros principios: un método alternativo para el estudio de materiales. *Ciencia y Desarrollo*, 26(142): 18.

Libros:

- Delgado, G. C. 2008. *Guerra por lo invisible: negocio, implicaciones y riesgos de la nanotecnología*. México: CEIICH, UNAM.

Internet:

- NobelPrice.org. 2007. The Nobel Prize in Physics 1986. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html

Estos lineamientos fueron aprobados por el Comité Científico y el Comité Editorial de *Mundo Nano*. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, el día 12 de febrero de 2018, y se reflejará en los contenidos que se publiquen a partir de 2019).

Lista de comprobación de preparación de envíos

Como parte del proceso de envío, se les requiere a los autores que indiquen que su envío cumpla con todos los siguientes elementos, y que acepten que envíos que no cumplan con estas indicaciones pueden ser devueltos al autor.

1. El envío no ha sido publicado previamente ni se ha enviado previamente a otra revista (o se ha proporcionado una explicación en Comentarios al / a la editor/a).
2. El archivo enviado está en procesador de palabras, sin contraseña de lectura.
3. Se han añadido direcciones web para las referencias donde ha sido posible.
4. El texto tiene interlineado simple; el tamaño de fuente es 12 puntos; se usa cursiva en vez de subrayado (exceptuando las direcciones URL); y todas las ilustraciones, figuras y tablas están dentro del texto en el sitio que les corresponde y no al final del todo.
5. El texto cumple con los requisitos bibliográficos y de estilo indicados en las instrucciones para autores, que se pueden encontrar en Acerca de la revista.
6. Si está enviando a una sección de la revista que se revisa por pares, tiene que asegurarse de que las instrucciones en garantizar una evaluación por pares anónima han sido seguidas.

Declaración de privacidad

Los nombres y direcciones de correo-e introducidos en esta revista se usarán exclusivamente para los fines declarados por esta revista y no estarán disponibles para ningún otro propósito u otra persona.

Garantizar una evaluación por pares anónima

Para asegurar la integridad de la evaluación por pares anónima para el envío a la revista, se debe intentar que los autores y los revisores desconozcan sus identidades entre ellos. Esto implica que los autores, editores y revisores (los cuales suben documentos como parte de su revisión) comprueben si los siguientes pasos se han seguido cuidadosamente en cuanto al texto y las propiedades del archivo:

1. Los autores del documento han eliminado sus nombres del texto, con "Autor/a" y el año que se usa en las referencias y en las notas a pie de página, en vez del nombre de los autores/as, el título del artículo, etcétera.
2. En los documentos de Microsoft Office, la identificación del autor también debe eliminarse de las propiedades del archivo.

Para Microsoft 2003 y versiones previas, y versiones de Word de Macintosh:

- Seleccione en el menú Archivo: Guardar como > He-

rramientas (u Opciones en Mac) > Seguridad > Eliminar información personal en las propiedades del archivo al guardar > Guardar.

Para **Macintosh Word 2008** (y futuras versiones):

- En el menú Archivo seleccione “Propiedades”.
- En la pestaña Resumen elimine la información identificativa de todos los campos.
- Guarde el archivo.

Para **Microsoft 2007** (Windows):

- Haga clic en el botón de Office en la esquina superior izquierda de la aplicación Office
- Seleccione “Preparar” en el menú Opciones.
- Seleccione “Propiedades” para el menú Opciones de “Preparar”.
- Elimine toda la información de los campos de propiedades del documento que aparecen debajo de menú principal de opciones.
- Guarde el documento y cierre la sección de campos de propiedades del documento.

Para **Microsoft 2010** (Windows):

- En el menú Archivo seleccione “Preparar para compartir”.
- Haga clic en el icono “Comprobación de problemas”.
- Haga clic en el icono “Inspeccionar documento”.
- Desmarque todas las casillas excepto “Propiedades del documento e información personal”.
- Ejecute el inspector de documento, el cual realizará una búsqueda en las propiedades del documento e indicará si algún campo de propiedades del documento contiene alguna información.
- Si el inspector de documento encuentra información se lo notificará y le dará la opción “Eliminar todo”, en la cual tendrá que hacer clic para eliminar todas las propiedades del documento y la información personal.

Para archivos **PDF**:

- En los PDFs, los nombres de los autores/as también deben ser eliminados de las propiedades del documento que se encuentran debajo de Archivo en el menú principal de Adobe Acrobat.

